

N° d'ordre : 40967

THESE de DOCTORAT

Présenté à

L'Université des Sciences et Technologies de Lille

Pour l'obtention de diplôme de

Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille

« Molécules et Matière Condensée »

Par

Anthony YOBOUE

Ayant pour titre

Préparation et caractérisation de catalyseurs bifonctionnels Re/SiO₂ pour la conversion directe de méthanol en diméthoxyméthane.

Soutenu le 13 Décembre 2011 devant la commission d'examen composée de :

M. Xavier Carrier, professeur (LRS, Université Pierre et Marie Curie, Paris) **Rapporteur**

M. Stéphane Loridant, Chargé de Recherche CNRS (IRCE, Lyon) **Rapporteur**

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

M. Michaël Badawi, Maître de Conférences (LCP, Metz), **Examineur**

M. Jean-François Paul, Professeur (USTL, Lille) **Examineur (Directeur de thèse)**

Mlle. Elise Berrier, Chargée de Recherche CNRS (UCCS, Lille) **Examinatrice (Co-encadrante)**

Sommaire

1	Chapitre 1 :	11
	Introduction bibliographique	11
1.1	Généralités sur le méthanol et son utilisation	13
1.1.1	Production	13
1.1.2	Utilisation	15
1.2	Oxydation ménagée du méthanol	16
1.2.1	Définition	16
1.2.2	Généralités sur le DMM	18
1.3	Catalyseurs solides d'oxydation ménagée du méthanol en phase gazeuse	23
1.3.1	Catalyseurs massiques	24
1.3.1.1	Catalyseurs massiques monofonctionnels	25
1.3.1.2	Catalyseurs massiques bifonctionnels	27
1.3.2	Catalyseurs supportés	28
1.3.2.1	Catalyseurs supportés monofonctionnels	30
1.3.2.2	Catalyseurs supportés bifonctionnels	32
1.3.3	Catalyseurs pour la conversion du méthanol en DMM	32
1.4	Bifonctionnalité spécifique : les oxydes de Rhénium	36
1.4.1	Réactivité des oxydes de rhénium massiques et supportés	36
1.4.2	Description de la structure des oxydes de rhénium supportés	40
2	Chapitre 2 :	45
	Synthèse et caractérisation	45
2.1	Introduction	47
2.2	Nomenclature des catalyseurs	48
2.3	Catalyseurs réalisés par mélange mécanique	49
2.3.1	Caractérisation du support	50
2.3.1.1	Propriétés texturales - Mesure de surface BET	51
2.3.1.2	Etude structurale par Spectroscopie Raman	51

2.3.1.3	Spectroscopie d'absorption Infrarouge par Transformée de Fourier (FTIR)	53
2.3.2	Catalyseurs Re/SiO ₂ obtenus par oxydation – dispersion d'un mélange mécanique de rhénium métallique et d'Aerosil200 prétraité.	55
2.3.2.1	Suivi de la synthèse de 7.5RA200M par spectroscopie Raman	55
2.3.2.2	Analyse élémentaire et dosage du rhénium par ICP-AES	57
2.3.2.3	Analyses thermiques ATG-AED	61
2.3.2.4	Structure des catalyseurs synthétisés remis à l'air par spectroscopie Raman ex situ	65
2.3.2.5	Spectroscopie d'absorption UV-vis	66
2.3.2.6	Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)	68
2.3.2.6.1	Conditions expérimentales	68
2.3.2.6.2	Résultats	70
2.3.2.7	Réduction programmée en température	76
2.3.3	Conclusion	78
2.4	Etude des catalyseurs obtenus par voie sol-gel	80
2.4.1	Contexte de l'approche	80
2.4.1.1	Généralités sur la synthèse sol-gel	80
2.4.1.2	Préparation de catalyseurs par voie sol-gel	82
2.4.2	Préparation des catalyseurs xRSi_SGs	83
2.4.3	Caractérisation du support – Propriétés structurales	84
2.4.3.1	Spectroscopie Raman	84
2.4.3.2	Spectroscopie d'absorption Infrarouge par Transformée de Fourier (FTIR)	85
2.4.4	Propriétés texturales - Mesure de surface BET	88
2.4.5	Caractérisation des catalyseurs Re/SiO ₂	88
2.4.5.1	Evaluation de la teneur en rhénium par analyse élémentaire	88
2.4.5.2	Structure des catalyseurs xRSi_SGs par spectroscopie Raman	90
2.4.5.2.1	Analyse Raman ex situ des catalyseurs séchés à 373 K	90

2.4.5.2.2	Analyse Raman ex situ des catalyseurs calcinés à 673K et remis à l'air	91
2.4.5.3	Spectroscopie d'absorption UV-vis.....	92
2.4.5.4	Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS).....	94
2.4.5.4.1	Conditions expérimentales.....	94
2.4.5.4.2	Résultats.....	94
2.4.5.5	Réduction programmée en température.....	97
2.4.6	Conclusion.....	100
3	Chapitre 3 :.....	103
	Etude de l'activité catalytique.....	103
3.1	Nomenclature.....	105
3.2	Catalyseurs synthétisés par mélange mécanique.....	106
3.2.1	Conditions opératoires.....	106
3.2.2	Activité catalytique de l'aérosil.....	107
3.2.3	Activités catalytiques de 5RA200M et de 20RA200M.....	109
3.2.3.1	Activités catalytiques de 5RA200M.....	110
3.2.3.2	Activités catalytiques de 20RA200M.....	113
3.3	Catalyseurs synthétisés par voie sol-gel.....	116
3.3.1	Conditions opératoires.....	116
3.3.2	Activités catalytiques des catalyseurs 2.24 ; 10.5 ; 14.9 ; 25.5 et 36.8RSi_SGs	116
3.3.2.1	Activités catalytiques de 2.24RSi_SGs.....	117
3.3.2.2	Activités catalytiques de 10.5RSi_SGs.....	119
3.3.2.3	Activités catalytiques de 14.9RSi_SGs.....	120
3.3.2.4	Activités catalytiques de 18.8RSi_SGs et de 36.8RSi_SGs.....	122
3.3.2.5	Discussion sur les catalyseurs xRSi_SGs.....	125
3.4	Analyse détaillée de 14.9RSi_SGs.....	127
3.4.1	Stabilité du catalyseur 14.9RaSi_SGs.....	127
3.4.2	Réactivité du catalyseur 14.9RSi_SGs en fonction de la température.....	130

3.5	Conclusion	133
4	Chapitre 4 :	135
	Etude du catalyseur 14.9RSi_SGs par spectroscopies Raman et XANES <i>operando</i>	135
4.1	Introduction	137
4.2	Etude préliminaire de la validité de la chambre environnementale Harrick® utilisée comme réacteur	138
4.3	Etude du couple réactivité-structure du catalyseur 14.9RSi_SGs par spectroscopie Raman <i>Operando</i>	140
4.3.1	Etude <i>in situ</i> de l'activation du catalyseur	140
4.3.2	Effet de l'hydratation sur la structure des oxorhénates	142
4.3.3	Etude de la conversion du méthanol par spectroscopie Raman <i>Operando</i>	145
4.4	Etude de la réductibilité du catalyseur 14.9RSi_SGs par spectroscopie d'absorption X <i>in situ</i> et <i>Operando</i>	148
4.4.1	Spectres XANES des oxydes de rhénium de référence.....	148
4.4.2	Etude de la réductibilité du catalyseur 14.9RSi_SGs sous méthanol et des états électroniques du rhénium en conditions réactionnelles	152
4.4.2.1	Réduction de 14.9RSi_SGs sous He/CH ₃ OH	155
4.4.2.2	Ré-oxydation du catalyseur 14.9RSi_SGs sous He/O ₂	162
4.4.2.3	Tests catalytiques de 14.9RSi_SGs sous He/CH ₃ OH/O ₂ dans la cellule de spectroscopie XAS.	164
4.5	Conclusion	165
5	Conclusion générale	167
6	Bibliographie	173
7	ANNEXES	179
7.1	Le montage experimental	181
7.1.1	Descriptif du montage	181
7.1.2	Partie « alimentation ».....	182

7.1.3	Partie « réaction »	183
7.1.4	Partie « analyse »	184
7.1.4.1	Micro-chromatographe à 2 colonnes	184
7.1.4.2	Micro-chromatographe à 3 colonnes	186
7.2	Conditions d'un test catalytique	187
7.3	Analyse des réactifs et produits	188
7.3.1	Identification des réactifs et produits	188
7.3.2	Traitement des données	189
7.3.2.1	Conversion du méthanol	189
7.3.2.2	Sélectivité en produits de réaction	190
7.3.2.3	Rendements en produits de réaction	191
7.3.2.4	Bilan carbone	191
7.4	Techniques de caractérisation	192
7.4.1	Caractérisations structurales	192
7.4.1.1	Spectroscopie Raman	192
7.4.1.1.1	Principe	192
7.4.1.1.2	Conditions expérimentales	195
7.4.1.2	Spectroscopie d'absorption de rayons X (SAX)	196
7.4.1.2.1	Principe	196
7.4.1.2.2	Conditions expérimentales	197
7.4.1.2.3	Préparation des échantillons	197
7.4.1.3	Spectroscopie de photoélectrons induits par rayon X (XPS)	198
7.4.1.3.1	Principe	198
7.4.1.3.2	Conditions expérimentales	199
7.4.1.4	Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES) 200	
7.4.1.5	Analyse Thermo Gravimétrique couplée à l'Analyse Enthalpique Différentielle (ATG-AED)	200
7.4.2	Caractéristiques texturales	200
7.4.2.1	Surface spécifique et porosité	200

7.4.2.1.1	Principe.....	200
7.4.2.1.2	Classement des pores	201
7.4.2.1.3	Surface spécifique	203
7.4.2.1.4	Distribution de la taille des pores	205
7.4.2.1.5	Conditions expérimentales	206

1 Chapitre 1 :

Introduction bibliographique

1.1 Généralités sur le méthanol et son utilisation

Le méthanol (CH₃OH) est un alcool simple à un carbone. Il est l'un des intermédiaires les plus utilisés dans l'industrie chimique. C'est un produit liquide incolore, volatil et inflammable à température ambiante. En effet il se caractérise par une température de fusion de 175 K et une température d'ébullition de 338 K. Il est classé comme composé toxique associé à une dose létale (DL₅₀) comprise entre 6 et 14 g/kg pour divers animaux (rat, chien, chat...) par voie orale et de 16 g/kg par voie cutanée (lapin).

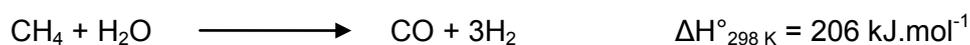
Chez l'homme, une absorption orale de 100 à 250 mL peut-être mortelle, bien que des cas de mort soient survenus pour moins de 30 mL, étant donné ses propriétés dépressives du système nerveux central. Une absorption moindre peut causer la cécité. En effet, sa métabolisation par le foie produit du formaldéhyde et de l'acide formique, qui s'attaquent directement au nerf optique.

Il est donc préconisé de travailler sous hotte aspirante car, le méthanol étant volatil il faut se protéger de ses vapeurs dont la concentration létale (CL₅₀) est de 65 000 ppm (sur le rat). La valeur moyenne limite d'exposition (VME) et la valeur limite d'exposition (VLE), qui sont les concentrations maximales admissibles, pour une substance donnée, dans l'air du lieu de travail, à laquelle le travailleur peut être exposé pour une courte durée, sont respectivement de 200 ppm et de 1 000 ppm, valeurs inférieures au seuil de détection olfactif qui est d'environ 2 000 ppm(1).

Par ailleurs, on s'assurera lors de toute manipulation du méthanol, que l'on se trouve en dehors du domaine d'explosivité, qui est compris entre 3.1 et 5.5 vol% dans l'air.

1.1.1 Production

Le méthanol, autrefois obtenu à partir de la distillation du bois, peut être synthétisé à partir d'hydrogène et d'oxydes de carbone (mono- et di-). Ces oxydes sont issus de la transformation de la biomasse ou de gaz naturel. C'est d'ailleurs cette dernière source qui est la plus utilisée actuellement dans l'industrie. En effet, le méthanol est principalement synthétisé selon des procédés industriels *classiques* (ICI, Lurgi, Vulcan...) à partir de méthane. Ce dernier est, lors de la première étape, utilisé comme réactif pour obtenir le gaz de synthèse (mélange CO/H₂) par vaporéformage (Équation 1) :



Équation 1 : Vaporéformage

Le vaporéformage du méthane est une réaction endothermique ($\Delta H^{\circ}_{298K} = 206 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (2)), elle nécessite donc un apport important d'énergie. En conséquence, cette réaction s'effectue à température et pression élevées. Typiquement, cette dernière s'effectue en réacteur autour de 1073 K et à des pressions comprises entre 20 et 30 bars, selon les procédés utilisés (3). Pour cette réaction, les catalyseurs le plus souvent employés sont à base d'oxydes de cuivre, d'oxydes de zinc, d'oxydes de chrome et d'alumine (4) (5).

Vient en parallèle la réaction de « water gas shift » (WGS) qui correspond à la conversion de monoxyde de carbone en dioxyde de carbone et en hydrogène (Équation 2).



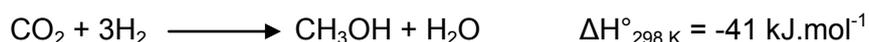
Équation 2 : Water/gas shift

La stœchiométrie de la réaction de WGS permet d'obtenir un rapport H_2/CO approprié à la synthèse du méthanol (Équation 3).



Équation 3 : Formation du méthanol à partir de CO et de H₂

Une voie alternative consiste à ajouter du dioxyde de carbone dans le réacteur de manière à obtenir un rapport H_2/CO_2 égal à 3 (6). La réaction de synthèse de méthanol à partir de dioxyde de carbone et hydrogène (Équation 4) est associée à une sélectivité supérieure à 99% (7).



Équation 4 : Formation du méthanol à partir de CO₂ et de H₂

En dépit de son coût énergétique et ses multiples étapes, ce schéma de réaction de synthèse de méthanol à partir du vaporéformage du méthane reste le plus utilisé dans l'industrie, étant donné sa sélectivité en méthanol importante, son moindre coût global et la valorisation du méthane qu'il permet.

La transformation du méthane, rarement utilisé comme intermédiaire industriel, en méthanol représente un intérêt écologique avéré. En effet, le gaz naturel est extrait de gisements pétroliers souvent éloignés des complexes industriels et son utilisation tel quel implique à la fois le transport et la liquéfaction du méthane, qui sont coûteux. A l'inverse, le méthanol, outre sa valeur ajoutée, est liquide à température ambiante et donc plus facile à transporter. Sa production annuelle s'élève à près de 36 millions de tonnes en 2006, avec un accroissement annuel de sa consommation de 3% (1).

1.1.2 Utilisation

Le méthanol est largement utilisé dans la production de formaldéhyde, ce qui représente environ 40% (1) des débouchés. Il est aussi utilisé dans l'industrie automobile comme additif de carburant, particulièrement aux Etats-Unis où l'on trouve classiquement un mélange à 85% de méthanol et 15% d'essence sans plomb (M85). (8)(9). Cette utilisation du méthanol apporte plusieurs avantages : il possède un indice d'octane élevé (Research Octane Number : 107) (10), il présente une température d'ébullition (338 K) (11) plus basse que l'essence. De plus, l'ajout de méthanol réduit l'émission de monoxyde de carbone et d'hydrocarbures imbrulés, en contrepartie, celle d'oxydes d'azote augmente de 5 à 10% et peut entraîner une perte de puissance du moteur (12).

Notons l'utilisation émergente du méthanol pour le stockage d'énergie. En effet, les besoins énergétiques pour l'alimentation du matériel électronique portable ont drastiquement augmenté ces dernières années, en même temps que les fonctionnalités de nos appareils portables. Ceci est spécialement vrai depuis l'avènement, la démocratisation et le développement des téléphones et ordinateurs portables, entre autres. Nos appareils favorisés ont de plus en plus de fonctionnalités (lecteur de film, console de jeux, terminal d'accès à internet...) qui sont malheureusement bridées par la durée de vie des batteries embarquées. L'utilisation des piles à combustibles pourrait donc être une alternative intéressante aux actuelles batteries lithium-ion, car elles ont une densité d'énergie plus élevée. Des études restent encore à faire pour accroître leur durée de vie (13). Le méthanol est l'une des sources d'énergie principales utilisées dans les piles à combustibles DFMC (Direct Methanol Fuel Cell), du fait de sa facilité de stockage (liquide à température ambiante) et de la quantité d'énergie qu'il est possible de produire (jusqu'à 6 kW.h.kg^{-1} et 5 kW.h.l^{-1} (14)). De plus, l'emploi de combustibles liquides et directement utilisables simplifie considérablement la maniabilité des piles à combustibles, en éliminant les étapes de réformage de combustible et en réduisant les températures d'opération (15).

Dans les piles à combustible, le méthanol, en présence d'eau, est oxydé sur une couche de catalyseur Pt-Ru (16) à l'anode pour former du dioxyde de carbone associé à des électrons et des protons. A la cathode, l'oxygène de l'air est réduit en milieu acide pour former de l'eau. Entre les deux, une membrane échangeuse de protons permet la diffusion de ses derniers, tandis qu'un circuit extérieur transporte les électrons produits. On a alors les demi-réactions suivantes (16):



Équation 5 : Réaction à l'anode



Équation 6 : Réaction à la cathode



Équation 7 : Réaction globale

Cependant, l'utilisation du méthanol n'est pas sans inconvénients. Ainsi, les ingénieurs doivent faire faces à plusieurs challenges pour viabiliser et rentabiliser l'utilisation des DFMC. Ils doivent faire face, entre autres, aux problèmes de diffusion du méthanol. De fortes concentrations en méthanol permettent d'obtenir une densité d'énergie plus importante mais favorisent aussi la diffusion du combustible de l'anode vers la cathode, à travers la membrane. Cette diffusion pose deux problèmes majeurs : une décharge du méthanol, qui produit de la chaleur au détriment d'électricité, et une baisse drastique du voltage de la cathode (17). Pour contourner la diffusion, deux solutions sont envisagées : Une baisse de la concentration en méthanol à environ 5 % massique, ou une augmentation des températures d'utilisation, mais quand la première solution engendrerait fatalement une chute des performances, la deuxième pourrait causer des problèmes de gestion de chaleur (18).

Dans ce cas d'utilisation, le méthanol est totalement oxydé en dioxyde de carbone, mais il existe aussi des produits intermédiaires qui peuvent être obtenus par oxydation partielle du méthanol. Ce sont des produits dits d'oxydation ménagée.

1.2 Oxydation ménagée du méthanol

1.2.1 Définition

La combustion du méthanol produit du dioxyde de carbone et de l'eau :



Équation 8 : Combustion totale du méthanol

Cette réaction d'oxydation totale se caractérise par un échange de 6 électrons (e^-) où le carbone passe d'un état d'oxydation (-II) à un état d'oxydation (+IV). Par l'utilisation d'un catalyseur approprié, il est possible de limiter cette oxydation en vue d'obtenir des composés

dans lesquels le carbone présente un état d'oxydation intermédiaire. On parle alors d'oxydation ménagée ou d'oxydation sélective. L'ensemble des produits intermédiaires que l'on peut obtenir par oxydation ménagée, ou par déshydratation simple du méthanol est résumé en Figure 1. Elle fait état de deux voies de réaction différentes : la voie oxydante et la condensation, représentées par les flèches bleues horizontales et les flèches rouges verticales, respectivement.

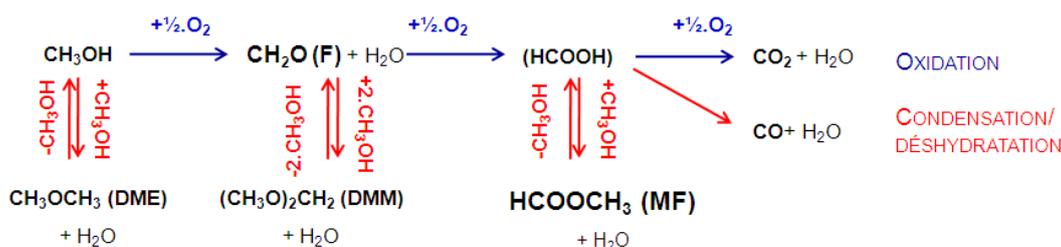
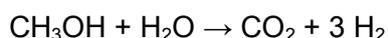


Figure 1 : Schéma de conversion du méthanol en produits d'oxydation et de déshydratation (19)

Il est possible d'orienter la réaction en vue d'obtenir un produit de réaction ou un mélange donné en faisant varier la nature du catalyseur et les conditions de réaction : température, rapport O_2/CH_3OH , pression...

Les premiers produits que l'on peut obtenir à partir de l'oxydation ménagée du méthanol sont le diméthyléther/DME, que l'on obtient par simple déshydratation du méthanol et le formaldéhyde/F qui est le premier produit d'oxydation. Comme vu précédemment, ce dernier est aussi le plus répandu dans la littérature étant donné son intérêt industriel. Viennent ensuite les produits qui nécessitent au moins une étape d'oxydation et une réaction de condensation lors de leur synthèse, comme le diméthoxyméthane (DMM) aussi appelé méthylal. Ce dernier est obtenu par condensation de deux molécules de méthanol sur le formaldéhyde issu de l'oxydation à 2 électrons du méthanol. Le formiate de méthyle/FM, quant à lui, est obtenu par condensation de méthanol sur l'acide formique/AF (6) (20)(21)(22), obtenu par oxydation à 4 électrons du méthanol. L'acide formique est rarement observé (23)(24). Enfin viennent les oxydes de carbone, produits d'oxydation complète. Notons que, contrairement à la réaction de réformage du méthanol (25), on n'observe jamais de formation d'hydrogène lorsque l'oxygène fait partie des réactifs.



Équation 9 : Réformage du méthanol (25)

1.2.2 Généralités sur le DMM

Le DMM est un liquide incolore, volatil à température ambiante, inflammable et qui a un point d'ébullition à 315,3 K (11). Aucune toxicité chez l'homme n'a été relevée à ce jour, même si il provoque chez les animaux cobayes des irritations cutanées et oculaires (26). Il est cependant facilement hydrolysable en milieu acide en donnant du méthanol et du formaldéhyde.

Le DMM est souvent utilisé dans la fabrication de vernis et de colles, ou comme solvant pour aérosols en cosmétologie. Il est aussi utilisé dans le décapage de peintures, le nettoyage et dégraissage dans l'industrie, ou encore la synthèse de polyoxyméthylènediméthyléther ("POMM"), qui entrent dans la composition de carburants (27). Les POMM remplacent aussi les composés hautement toxiques comme le formaldéhyde utilisés dans les processus d'embaumement, car il est inoffensif pour l'homme. Enfin on le retrouve aussi comme agent d'extraction en parfumerie et pour les industries alimentaire et pharmaceutique.

La littérature fait état de plusieurs types de catalyseurs capables de réaliser l'oxydation ménagée du méthanol en DMM, avec des conditions expérimentales très différentes (rapport $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$, temps de contact, température...). Dans les parties suivantes nous résumerons les performances catalytiques en production directe de DMM d'une sélection de matériaux tels que décrits dans la littérature.

Dans le cas de catalyse hétérogène faisant intervenir un catalyseur solide et une phase gazeuse contenant de l'oxygène, il est souvent admis que le mécanisme de réaction suit un schéma de type Mars et Van Krevelen (28)(29). C'est le cas de l'oxydation ménagée du méthanol sur les oxydes métalliques. En effet, ce schéma distingue deux réactions qui interviennent en parallèle, d'une part, l'oxydation du méthanol par la phase active du catalyseur, et d'autre part, la ré-oxydation de cette dernière par l'oxygène gazeux du mélange réactionnel (Figure 2), parfois grâce à la médiation du volume du catalyseur.

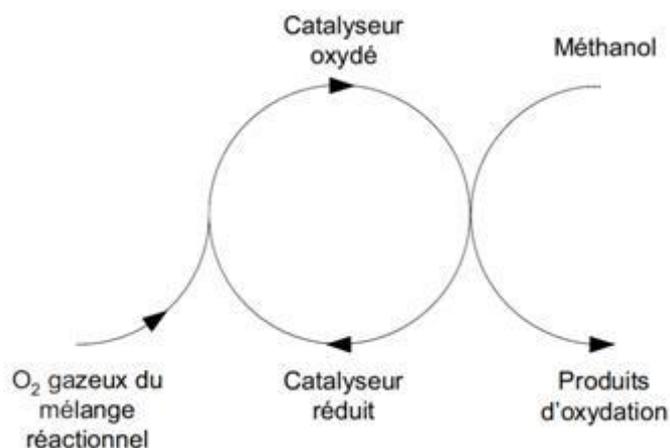
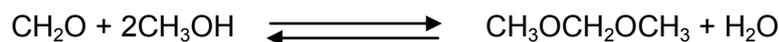


Figure 2 : Schéma du mécanisme de Mars-van Krevelen pour la réaction d'oxydation du méthanol (29).

L'aspect mécanistique de l'oxydation ménagée du méthanol a été étudié sur de nombreux systèmes parmi lesquels des catalyseurs de type MoO₃ (30) et V-Ti-O (22)(31) (29). Ces études ont montré que la première étape de réaction est la formation d'un groupement méthoxy (29) (32)(33)(34)(30)(31)(35) par absorption dissociative du méthanol sur un site acido-basique (33) formé par un cation et un oxygène de surface. Les transformations qui suivent, et qui mènent à la formation des produits d'oxydation ménagée, dépendent de l'acidité du site d'absorption et de la nature des centres actifs à proximité.

La rupture de la liaison C-H du groupement méthoxy, montrée comme l'étape limitante (34), est conditionnée par le caractère basique ou nucléophile des oxygènes voisins. D'un autre côté, la désorption des produits de réaction sera beaucoup plus favorisée par la présence de sites acides faibles que de sites acides forts (30). En effet, la désorption sélective du formaldéhyde nécessite, d'une part la présence d'un site acide faible pour limiter le détachement d'hydrogène, et d'autre part la présence d'un site basique, afin d'éviter une trop forte absorption du formaldéhyde. Si les sites acides sont suffisamment forts, le temps de résidence du formaldéhyde sur la surface du catalyseur devient assez long pour permettre la formation d'espèces dioxyméthylènes (23)(22) (29)(31)(36). Ces espèces peuvent réagir à leur tour avec des groupes méthoxy voisins ou du méthanol adsorbé pour former du méthylal (34). Cette dernière réaction intervient à relativement basse température dans la mesure où la désorption du formaldéhyde est plus favorisée que celle du DMM quand la température augmente (22) (29) (Équation 10).



Équation 10 : Formation du DMM

Si le catalyseur contient à la fois les sites acides et basiques très forts, les espèces dioxyméthylène sont oxydées en formiates, qui à leur tour, peuvent réagir avec le méthanol pour former le formiate de méthyle ou plus encore, les oxydes de carbone (CO et CO₂) (23)(22) (29). Enfin, si le catalyseur présente des sites acides forts et des sites basiques faibles, on observera seulement la formation de diméthyléther DME (37)(35)(38)(39).

Le diagramme suivant résume les différents produits de l'oxydation ménagée du méthanol en fonction du pouvoir oxydant et de l'acidité des sites actifs présents à la surface du catalyseur :

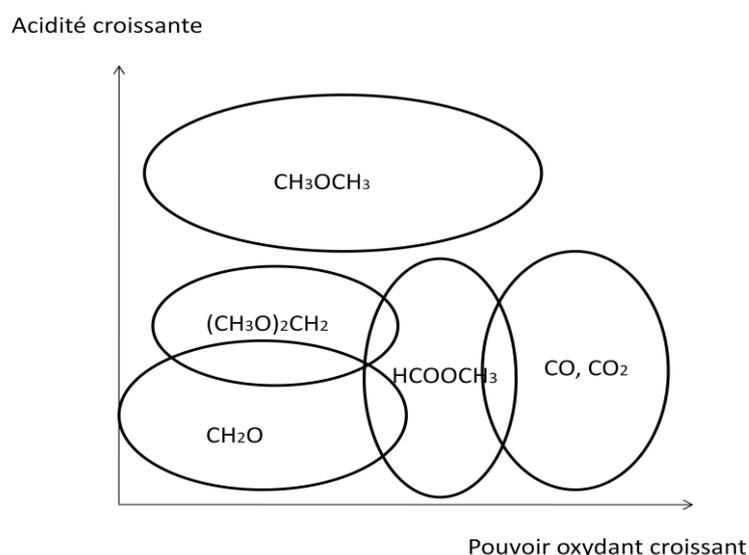


Figure 3 : Produits obtenus lors de l'oxydation ménagée du méthanol en fonction des propriétés physico-chimiques du catalyseur utilisé (19).

Les exemples précédents montrent que la réaction d'oxydation du méthanol permet d'obtenir une large gamme de produits, dont l'obtention est étroitement conditionnée par la nature des sites actifs à la surface du catalyseur. Plus particulièrement, on s'intéressera aux fonctions acido-basiques et aux fonctions oxydo-réductrices et à la balance de la force de chacune de ces fonctions. A ce titre, la réaction d'oxydation ménagée du méthanol est une réaction modèle de choix pour sonder la réactivité d'un catalyseur. De plus elle s'opère dans des conditions modérées de température et de pression (typiquement 423-573 K et une atmosphère) et en cela n'entraîne pas de dégradation importante de la surface du catalyseur.

Le Tableau 1 rassemble la réactivité acido-basique et redox des oxydes testés par Mohit et Wachs (40) en oxydation ménagée du méthanol (MgO, CaO, SrO, BaO, Y₂O₃, La₂O₃, CeO₂, TiO₂, ZrO₂, HfO₂, V₂O₅, Nb₂O₅, Ta₂O₅, Cr₂O₃, MoO₃, WO₃, Mn₂O₃, Fe₂O₃, Co₃O₄, Rh₂O₃, NiO, PdO, PtO, CuO, Ag₂O, Au₂O₃, ZnO, Al₂O₃, Ga₂O₃, In₂O₃, SiO₂, GeO₂, SnO₂, P₂O₅, Sb₂O₃, Bi₂O₃, SeO₂ et TeO₂).

L'emploi d'un protocole de test catalytique identique pour tous les oxydes évalués rend possible la comparaison rationnelle de tous les éléments testés. Environ 40 mg de catalyseur ont été soumis au mélange gazeux CH₃OH/O₂/He caractérisé par un ratio molaire 6/13/81 et un flux total de 100 ml/min. La température de réaction quant à elle a été ajustée au cas par cas pour s'assurer un faible taux de conversion du méthanol (<10%), afin de garantir l'intégrité et la représentativité des fonctions actives de surface.

La classification des différents oxydes, en tant qu'oxydes acido-basiques ou oxydo-réducteurs, a été effectuée en fonction des produits de réaction obtenus. D'après la Figure 1, les oxydes produisant du formaldéhyde, du DMM, du MF et des oxydes de carbone sont considérés comme oxydo-réducteurs, car ils ces réactions nécessitent au moins une étape d'oxydation. Les oxydes ne produisant que du DME, sont considérés comme acides.

Tableau Périodique

1 H Hydrogène 2.1 1.0079	I A															VIII A	2 He Hélium - 4.0026
3 Li Lithium 1 6.941	4 Be Bérylium 1.5 9.01218											5 B Bore 2 10.81	6 C Carbone 2.5 12.011	7 N Azote 3 14.0067	8 O Oxygène 3.5 15.9994	9 F Fluor 4 18.9984	10 Ne Néon - 20.179
11 Na Sodium 0.9 22.98977	12 Mg Magnésium 1.2 24.305	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B	VIII B	VIII B	IB	II B	13 Al Aluminium 1.5 26.98154	14 Si Silicium 1.8 28.086	15 P Phosphore 2.1 30.97376	16 S Soufre 2.5 32.06	17 Cl Chlore 3 35.453	18 Ar Argon - 39.948
19 K Potassium 0.8 39.098	20 Ca Calcium 1 40.08	21 Sc Scandium 1.3 44.9559	22 Ti Titane 1.5 47.9	23 V Vanadium 1.6 50.9414	24 Cr Chrome 1.6 51.996	25 Mn Manganèse 1.6 54.938	26 Fe Fer 1.8 55.847	27 Co Cobalt 1.8 58.9332	28 Ni Nickel 1.8 58.71	29 Cu Cuivre 1.6 63.546	30 Zn Zinc 1.6 65.38	31 Ga Gallium 1.6 69.72	32 Ge Germanium 1.8 72.59	33 As Arsenic 2 74.9216	34 Se Sélénium 2.4 78.96	35 Br Brome 2.8 79.904	36 Kr Krypton - 83.8
37 Rb Rubidium 0.8 85.4578	38 Sr Strontium 1 87.62	39 Y Yttrium 1.2 88.9059	40 Zr Zirconium 1.4 91.22	41 Nb Niobium 1.6 92.9064	42 Mo Molybdène 1.8 95.94	43 Tc Technétium 1.9 98.9062	44 Ru Ruthénium 2.2 101.07	45 Rh Rhodium 2.2 102.9055	46 Pd Palladium 2.2 106.4	47 Ag Argent 1.9 107.868	48 Cd Cadmium 1.7 112.4	49 In Indium 1.7 114.82	50 Sn Etain 1.8 118.69	51 Sb Antimoine 1.9 121.75	52 Te Tellure 2.1 127.6	53 I Iode 2.5 126.9045	54 Xe Xénon - 131.3
55 Cs Césium 0.7 132.9054	56 Ba Baryum 0.9 137.34	57 La Lanthane 1.1 138.9055	72 Hf Hafnium 1.3 178.49	73 Ta Tantale 1.5 180.9479	74 W Tungstène 1.7 183.85	75 Re Rhénium 1.9 186.2	76 Os Osmium 2.2 190.2	77 Ir Iridium 2.2 192.22	78 Pt Platine 2.2 195.09	79 Au Or 2.4 196.9665	80 Hg Mercure 1.9 200.59	81 Tl Thallium 1.8 204.37	82 Pb Plomb 1.8 207.2	83 Bi Bismuth 1.9 208.9804	84 Po Polonium 2 209	85 At Astate 2.2 210	86 Rn Radon - 222
87 Fr Francium 223	88 Ra Radium 226.0254	89 Ac Actinium 227.03	104 §	105 §	106 §	107 §	108 §	109 §									

Lanthanides	58 Ce Cérium 140.12	59 Pr Praséodyme 140.9077	60 Nd Néodyme 144.24	61 Pm Prométhium 145	62 Sm Samarium 150.4	63 Eu Europium 151.96	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.9254	66 Dy Dysprosium 162.5	67 Ho Holmium 164.9304	68 Er Erbium 167.26	69 Tm Thulium 168.9342	70 Yb Ytterbium 173.04	71 Lu Lutétium 174.97
	90 Th Thorium 232.0381	91 Pa Protactinium 231.0359	92 U Uranium 238.029	93 Np Neptunium 237.0482	94 Pu Plutonium 244	95 Am Américium 243	96 Cm Curium 247	97 Bk Berkélium 249	98 Cf Californium 251	99 Es Einsteinium 254	100 Fm Fermium 257	101 Md Mendélévium 258	102 No Nobélium 259	103 Lr Lawrencium 260

redox
 acide
 basique
 non testé
 volatile

Tableau 1 : Classification de la réactivité des oxydes de référence d'une sélection d'éléments du tableau périodique. D'après Badlani et Wachs (40)

1.3 Catalyseurs solides d'oxydation ménagée du méthanol en phase gazeuse

Notre étude s'intéresse à la conversion catalytique directe du méthanol en diméthoxyméthane. Cette réaction fait intervenir successivement la déshydrogénation oxydante du méthanol en formaldéhyde et la condensation de deux molécules de méthanol avec ce premier produit de réaction (19).

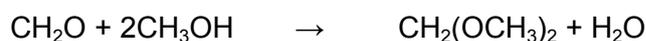
Équation 11 : Oxydation du méthanol en formaldéhyde



Méthanol

Formaldéhyde

Équation 12 : Formation du DMM par condensation



Diméthoxyméthane (DMM)

En pratique, cette réaction peut se faire en phase liquide ou gazeuse en présence d'un catalyseur. Dans cette partie, nous rapporterons les exemples les plus marquants de catalyse monofonctionnelle acide OU redox ou de catalyse bifonctionnelle acide ET redox pour la conversion catalytique du méthanol.

Nous nous limiterons dans ce travail aux réactions catalytiques gaz-solide, où le mélange réactionnel est un flux gazeux et le catalyseur un solide finement divisé. Dans ce cas, la réaction catalytique a lieu à la surface de la poudre, c'est à dire à l'échelle – microscopique- des grains, mais aussi des irrégularités de ces derniers ou à l'intérieur de pores de quelques dizaines de nanomètres. La « profondeur de catalyseur » impliquée dans la réaction catalytique représente, quant à elle au maximum quelques dizaines de couches moléculaires.

De manière générale, la plupart des catalyseurs solides peuvent se classer selon un critère d'homogénéité de composition surface-volume. On parle alors de catalyseurs « massiques » et de catalyseurs « supportés ». Les premiers possèdent une seule et unique composition en surface et en cœur, alors que dans le cas des catalyseurs supportés, la phase active est déposée en couverture d'un support de composition différente. Dans les deux cas, seule la surface extrême du solide est en contact avec le mélange réactionnel

gazeux. Les catalyseurs d'oxydation ménagée du méthanol ne font pas exception et nous présenterons dans la suite les catalyseurs les plus remarquables.

1.3.1 Catalyseurs massiques

Les catalyseurs massiques se caractérisent par l'homogénéité de composition de la surface du solide et de la partie « interne », le volume. En conséquence, leur formulation contient le ou les groupes fonctionnels impliqués dans la réaction. Ces solides ont généralement une porosité et une surface spécifique faibles, ce qui limite le contact avec le réactif. Cette dernière propriété n'est d'ailleurs pas nécessairement pénalisante pour la vitesse macroscopique de réaction.

Un des intérêts des catalyseurs massiques réside dans le rôle de « réservoir » de phase active que peut jouer le volume de l'échantillon. Ainsi, en cas de consommation d'un ou plusieurs groupements actifs de surface au cours de la réaction, la migration d'atomes des couches internes du catalyseur vers la surface permet de maintenir un niveau élevé de conversion. Ce processus peut avoir lieu à condition que le réservoir ne soit pas vide et que la migration évoquée plus haut soit effective. Afin de rendre compte de ce dernier critère, il est possible d'utiliser le concept de température de Tammann (41) qui décrit, de manière empirique, la température critique au-dessus de laquelle une augmentation drastique de la plasticité et de la flexibilité du matériau, est observée. Les cations qui la constituent deviennent mobiles et on observe leur diffusion en provenance du cœur du matériau. Cette température est généralement $\frac{1}{3}$ à $\frac{1}{2}$ fois plus faible que la température de fusion du matériau.

Z = 46	47	75	76	77
Pd	Ag	Re	Os	Ir
913 K	618 K	1723 K	1648 K	1358 K

Tableau 2 : Température estimée de Tammann de différents métaux de transition

Dans une étude systématique des oxydes de métaux du groupe V_B, vanadium (V), niobium (Nb) et tantale (Ta), le groupe de Wachs a mis en évidence une relation entre la mobilité des oxydes métalliques –sa température de Tammann- et la vitesse de réaction d'oxydation ménagée du méthanol sur des oxydes cristallins de métaux du groupe V (42). L'oxyde de rhénium VII, Re₂O₇, se caractérise par une température de Tammann particulièrement faible de 286 K (43).

D'autres paramètres comme la structure cristalline et d'autres observables comme la température de réduction ou la quantité de sites de surface ont été également prises en compte par Wachs pour expliquer les disparités de réactivité relevées au sein d'une colonne du tableau périodique. Par exemple, une anisotropie structurale peut favoriser des sites d'adsorption préférentiels et réorienter la réaction considérée. Dans le cas des oxydes de métaux du groupe V, l'activité catalytique des oxydes de vanadium est très supérieure à celle des autres métaux du groupe dans la réaction modèle d'oxydation du méthanol. Les auteurs ont proposé que le pentoxyde de vanadium V_2O_5 compense sa faible densité de sites actifs de surface par une plus grande mobilité de ses atomes par rapport à d'autres oxydes du groupe V.

Cristaux d'oxydes métalliques	Numéros atomique Z	T_{fusion} (K)	T_{Tam} (K)	Surface BET ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Densité de site actif de surface (nm^{-2})
V_2O_5	23	690	482	3.5	0.4
Nb_2O_5	41	1785	893	1.9	1.8
Ta_2O_5	73	2146	1073	4.0	2.9
Db_2O_5	105	>2200	~1200	-	-

Tableau 3 : Caractéristiques physico-chimiques des oxydes du groupe V. D'après Wachs (42).

1.3.1.1 Catalyseurs massiques monofonctionnels

Dans le cas de l'oxydation du méthanol, ces matériaux possèdent soit une fonction acide (Lewis ou Brønsted), soit un couple redox.

Les catalyseurs monofonctionnels acides ne peuvent, selon le schéma de réaction, que conduire à la production de DME. C'est le cas de l'alumine gamma, $\gamma-Al_2O_3$, dont il a été rapporté par Wachs que même en excès d'oxygène, la réaction du méthanol sur ce solide conduit à 100% de sélectivité en DME avec une vitesse de réaction par gramme de site actif de $3,7 \cdot 10^3 \text{mmol} \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$ (44). Les auteurs ont attribué cette spécificité au caractère acide fort de Lewis de $\gamma-Al_2O_3$, c'est-à-dire sa capacité à accepter un doublet d'électrons. Dans le cas présent, cette acidité a été quantifiée par adsorption d'une sonde donneuse d'électrons, l'antraquinone par Yu et son groupe. (45). L'espèce résultante est paramagnétique, ce qui a permis à ces auteurs de quantifier les sites acides de Lewis de l'alumine par résonance paramagnétique électronique (RPE) et de conclure à une concentration de $36 \cdot 10^{-16}$ sites

acides de Lewis par mètre carré. D'un point de vue structural, l'acidité de Lewis de l'alumine gamma est liée à la structure cristallographique de cette phase de type spinelle cubique (groupe d'espace Fd-3m) qui présente des lacunes électroniques dans le voisinage des cations Al^{3+} . Ces derniers se répartissent en coordinence tétraédrique et octaédrique dans des proportions qui n'ont à ce jour pas été complètement précisées. Par ailleurs, dans un travail de thèse qui précède directement la présente étude, Xavier Sécordel a quantifié l'acidité totale de l'alumine par adsorption-désorption d'ammoniac et démontré que la productivité en DME est directement corrélée à la quantité des sites acides ainsi mesurés (46). Dans le cas de l'alumine, la présence de fonctions acides de Brønsted présentant des protons labiles n'est pas à exclure.

Les catalyseurs monofonctionnels redox conduisent à la formation de produits d'oxydation (formaldéhyde, acide formique, CO_2) dans des proportions qui vont dépendre de la force du couple redox mis en jeu. Le tableau suivant regroupe le potentiel oxydant de quelques métaux de transitions courants.



Oxydant	Réducteur	Potentiel redox E° (V)
Pt^{2+}	Pt(s)	1,19
Ag^+	Ag(s)	0,8
Cu^{2+}	Cu(s)	0,34
Fe^{3+}	Fe(s)	-0,04
Fe^{2+}	Fe(s)	-0,44
Mo^{6+}	Mo^{5+}	0,43
Mn^{2+}	Mn(s)	-1,18
$\text{ReO}_4^- (\text{Re}^{7+})$	$\text{ReO}_3 (\text{Re}^{6+})$	0,77
$\text{ReO}_4^- (\text{Re}^{7+})$	$\text{ReO}_2 (\text{Re}^{4+})$	0,51
$\text{ReO}_4^- (\text{Re}^{7+})$	Re	0,37
Re^{3+}	Re	0,3
ReO_2	Re	0,25

Tableau 4 : Potentiel redox d'une sélection de couples redox impliquant des métaux de transition (11).

1.3.1.2 Catalyseurs massiques bifonctionnels

Pour la réaction considérée, ces matériaux possèdent à la fois une fonction acide et une fonction redox. Les produits possibles à partir du méthanol sont le formiate de méthyle et le diméthoxyméthane. La part relative de ses produits - la sélectivité - va être à la fois conditionnée par le potentiel redox et la force de la fonction acide.

Parmi ces catalyseurs on peut citer les catalyseurs à base d'oxyde de Fer-Molybdène (FeMoO_x), utilisés historiquement dans l'industrie pour oxyder directement le méthanol en formaldéhyde (40). Ces catalyseurs ont pour phase active l'oxyde ferrique de molybdène $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ (rapport Mo/Fe = 1,5) mais sont généralement synthétisés avec un excès de molybdène (rapport Mo/Fe = 3). La choix de cette formulation est motivé par la volonté de palier à la désactivation du catalyseur par perte de molybdène du fait de la formation d'espèces mixtes molybdène-méthanol très volatiles en cours de réaction. L'excès de molybdène précipite dans la phase $\alpha\text{-MoO}_3$ qui, non seulement joue de rôle de réservoir de phase active, mais améliore aussi le rendement en formaldéhyde. En effet le trioxyde de molybdène est très sélectif en formaldéhyde et forme quasiment aucun autre produit d'oxydation ménagée du méthanol (47). Il a été montré par une équipe de l'UCCS que ce même catalyseur, lorsqu'il est soumis à une forte pression partielle de méthanol (de l'ordre de 0.41 bar), présente un caractère bifonctionnel favorable à la production directe de méthylal et d'éthylal à partir du méthanol et de l'éthanol, respectivement (48). Dans le cas de ce matériau, la fonction redox est apportée par les couples $\text{Mo}^{6+}/\text{Mo}^{5+}$ et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ dans la phase cristalline $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, l'acidité est probablement apportée par un site ferrique de ce même cristal et la balance entre ces deux fonctions est conditionnée par le niveau de couverture du méthanol à la surface du catalyseur, favorisant la formation d'espèces trimériques (DMM).

Rappelons enfin que la modification du catalyseur en cours de réaction se limite à sa surface, et se trouve très minoritaire au point de ne pas pouvoir être étudiée par spectroscopies Operando, pour ne citer qu'elles. On peut s'affranchir de cette limitation en minimisant le volume total de l'échantillon, par exemple, en le mettant sous forme de film d'une épaisseur de quelques microns. Une autre alternative à cette approche consiste à recourir aux catalyseurs dits supportés, plus favorables à ce type d'étude.

1.3.2 Catalyseurs supportés

Et les catalyseurs supportés se composent d'une phase active (responsable de la réaction) déposée à la surface d'un support. Le choix de ce dernier peut être motivé par plusieurs critères comme (48):

- Sa stabilité structurale dans les conditions réactionnelles
- Son activité catalytique propre, c'est-à-dire la présence de fonctions acides ou basiques, de couples redox, décrite par les TOF (TurnOver Frequency ou fréquence d'échange en s^{-1}). Dans le cas de catalyseurs supportés, on pourra obtenir des effets additifs ou synergiques entre le support et la phase supportée (Tableau 5).

Catalyseurs	Aire spécifique ($m^2.g^{-1}$)	Nombre de sites de surface actifs à 373 K ($\mu mol.m^{-2}$)	TOF _{redox} ^a (s^{-1})	TOF _{acide} ^b (s^{-1})	TOF _{basique} ^c (s^{-1})
ZrO ₂	39	1.1	0.11	0	0.018
MoO ₃	3	0.8	0.42	0.07	0
TiO ₂	50	3.7	0	0.003	0.0003
Nb ₂ O ₅	55	2.6	0	0.02	0
γ -Al ₂ O ₃	180	5.6	0	1	0
Fe ₂ O ₃	21	3.7	1.2	0.7	0

^a: HCHO, DMM et Formate de Méthyle ; ^b: DME ; ^c: CO_x

Tableau 5 : Propriétés physico-chimiques d'oxydes métalliques répandus dans la littérature (40).

- Le caractère élevé de sa surface spécifique, ce qui permet souvent d'augmenter l'activité catalytique du fait de l'accroissement de la surface de contact. Des exemples de surfaces spécifiques obtenus sur différents supports sont présentés Tableau 6 à titre indicatif. Notons aussi que la cette surface varie en fonction des méthodes de synthèse utilisées.

Catalyseurs	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Références
MgO	23	(40)
ZrO ₂	39	(40)
V ₂ O ₅	6(49)	(49)
γ-Al ₂ O ₃	220	(50)
SiO ₂	300	(40)
Nb ₂ O ₅	55	(40)
α-Fe ₂ O ₃	3	(49)

Tableau 6 : Surface spécifique (BET) de quelques oxydes courants.

A l'inverse, le fait de choisir un support inactif dans la conversion du méthanol permet de s'assurer que l'activité catalytique observée, lors de la réaction, est uniquement due à l'ajout d'une phase supportée. Parmi les supports classiques, on trouve les oxydes de zirconium, de silicium, d'aluminium, de cérium, de titane ou de fer, sous forme cristalline ou amorphe.

La phase active se définit essentiellement par sa composition chimique et peut être décrite de manière *classique* par les concepts de taux de couverture et de dispersion (ces notions sont rappelées dans les paragraphes suivants (19)). Plus récemment, les auteurs ont cherché à définir les phases supportées par leur structure à l'échelle moléculaire et son organisation topologique (épitaxie, ...) par rapport au support. De manière générale, les propriétés des catalyseurs solides supportés sont fortement conditionnées par la méthode de synthèse.

Les notions de taux de couverture et de dispersion

Taux de couverture

Ce concept dérive de la théorie d'adsorption d'un composé sur une surface dont le cas le plus connu est l'adsorption d'un gaz à la surface d'un solide tel que décrit par le modèle de Langmuir. Dans le cas d'un catalyseur supporté, la molécule de phase supportée joue le rôle de l'adsorbat. A faible concentration en phase supportée, une surface importante de support demeure non recouverte alors qu'à grande concentration, on observe une saturation de cette surface, et ce que certains auteurs qualifient de monocouche. En principe, le taux de couverture est un rapport sans dimension. Cependant, les auteurs préfèrent souvent exprimer cette grandeur en nombre d'atomes par unité de surface (souvent nm⁻²).

Dispersion

Le plus souvent la dispersion est exprimée par le rapport entre le nombre de sites de surface **accessibles** (cations ou atomes métalliques par exemple), et le nombre total de sites de surface **possibles**. L'avantage de cette définition est la possibilité (par exemple sur les catalyseurs métalliques supportés) de mesurer expérimentalement la dispersion, par l'absorption de molécules spécifiques. C'est notamment le cas lors de Réductions en Programmée en Température par adsorption de H₂ sur des catalyseurs d'oxydes métalliques supportés : On mesure la quantité d'H₂ nécessaire pour réduire la totalité des oxydes métalliques supportés, en fonction de la température. On a ainsi accès à plusieurs informations, la quantité totale d'H₂ consommée (réductibilité), la position en température des pics d'absorption d'H₂, et le nombre de sites réductibles à la surface du catalyseur. Selon cette définition, un catalyseur supporté 100% dispersé, apparaîtra comme une monocouche uniforme de sites actifs composée d'espèces totalement isolées. Pour affiner cette considération, il est parfois opportun d'y ajouter le concept d'espèces isolées ou « facteur d'isolation » qui se définit comme le rapport entre le nombre de voisins proches de l'espèce considérée en surface sur la même grandeur dans le volume du catalyseur. Deux paramètres découlent de cette considération :

L'accessibilité des sites actifs, qui caractérise l'épaisseur de la couche de phase active supportée et le facteur d'isolation, qui caractérise la taille moyenne des amas de phase active. Sur les catalyseurs métalliques supportés, il est généralement possible de déterminer expérimentalement ces deux paramètres par mesure d'adsorption (accessibilité) et par microscopie électronique (taille des amas de phase active). Sur les catalyseurs composés d'oxydes de métaux supportés, il est plus difficile de caractériser précisément la nature des oxydes supportés.

1.3.2.1 Catalyseurs supportés monofonctionnels

Comme pour les catalyseurs massiques, on trouve dans la littérature de nombreux exemples de catalyseurs supportés monofonctionnels acides. Parmi eux, le catalyseur de déshydratation Pd/Cab-O-Sil (le Cab-O-Sil étant une silice commerciale) a été étudié de manière approfondie par Mingting et al. (51). Les auteurs ont examiné différentes atmosphères d'activation du catalyseur et différents mélanges réactionnels et ont conclu à une conversion quasi exclusive du méthanol en DME entre 498 et 543 K. Le support –le Cab-O-Sil (Silice de synthèse amorphe)- est complètement inactif dans la réaction étudiée, ce qui implique que la fonction acide est localisée à la surface du palladium. En effet, les auteurs ont montré que le catalyseur est plus actif après un prétraitement réducteur prolongé

sous hydrogène, suggérant que l'espèce active contient des particules de palladium métallique et que la taille de ces dernières influe sur l'activité catalytique (Figure 4).

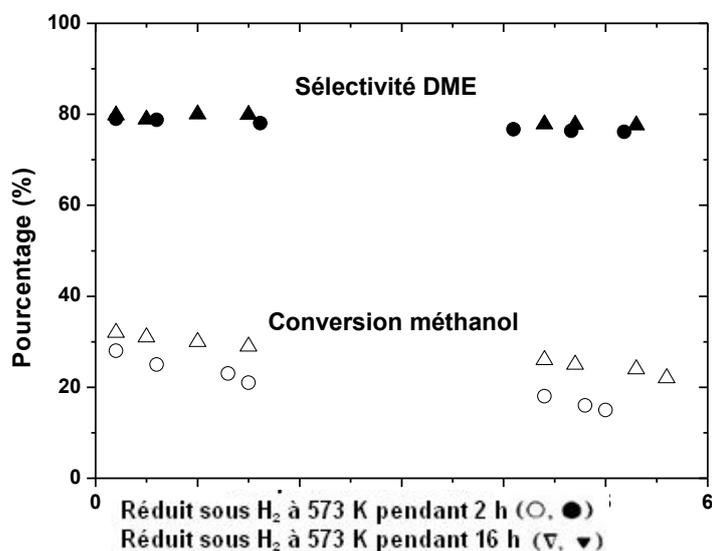


Figure 4 : Influence du temps du prétraitement sous H_2 sur l'activité du catalyseur Pd/Cab-O-Sil de Mingting et al. pour la déshydratation du méthanol. $P_T = 1.0$ bar ; $P_{H_2} = 0.85$ bar ; $P_{CH_3OH} = 0.14$ bar ; $T = 573$ K (51).

Wachs et al (42) montrent aussi que les oxydes du groupe V (Nb_2O_5 , Ta_2O_5 et Dd_2O_5), à l'exception du pentoxyde de vanadium, sont tous acides, et une fois supportés, les catalyseurs formés possèdent tous une acidité de Lewis et de Brønsted conduisant à une sélectivité acide de 100%. On trouve aussi dans la littérature des catalyseurs monofonctionnels redox comme les oxydes de vanadium supportés sur des supports peu réactifs vis-à-vis du méthanol. Ainsi, Wachs et son groupe (42) ont reporté l'activité redox d'une série de catalyseurs à base de vanadates supportés. Les résultats les plus marquants sont résumés dans le Tableau 7.

catalyseurs	TOF _{redox} (s ⁻¹)	Sélectivité _{redox} (%)	structure de la phase active	
			faible taux de couverture	fort taux de couverture
Bulk V_2O_5	1.1	90		
V_2O_5/CeO_2	1	100		
V_2O_5/ZrO_2	0.17	99	VO ₄ , bande terminale V=O, 3 liaisons V-O-Support	Nanoparticules de V_2O_5 , liaisons V-O-V
V_2O_5/TiO_2	0.11	100		
V_2O_5/Nb_2O_5	0.085	98		
V_2O_5/Ta_2O_5	0.076	100		
V_2O_5/SiO_2	0.02	97		

Tableau 7 : Réactivité des oxydes de vanadium et structure des phases actives (42).

1.3.2.2 Catalyseurs supportés bifonctionnels

Plusieurs études ont également rapporté des travaux sur des catalyseurs bifonctionnels acide/redox pour la production de formiate de méthyle et/ou de DMM. Il existe plusieurs stratégies pour apporter cette bifonctionnalité. Soit le support amène une fonction et la phase supportée une autre fonction, soit la phase supportée contient à elle seule les deux fonctions. Par commodité, on parlera ici de bifonctionnalité partagée et de bifonctionnalité spécifique.

1.3.3 Catalyseurs pour la conversion du méthanol en DMM

De tels catalyseurs doivent nécessairement posséder au moins une fonction acide et un couple redox. Cette condition n'est pour autant pas suffisante. Considérons, par exemple, l'oxyde de vanadium, dont nous venons de montrer qu'il présente une activité purement redox, supporté sur alumine gamma, laquelle présente une forte acidité.

Kim et Wachs (52) ont étudié une série de catalyseurs V_2O_5/Al_2O_3 selon le taux de couverture en phase oxovanadate. Les catalyseurs ont été préparés par imprégnation à humidité naissante, d'une solution de 2-propanol isopropoxyde de vanadium ($VO(O-Pr)_3$) sur une alumine gamma présentant une surface spécifique de $215 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Ces catalyseurs ont ensuite été testés par oxydation ménagée de méthanol à 503 K, avec un ratio molaire gazeux de $CH_3OH/O_2/He = 6/13/81$ (flux total = $100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$). La structure des oxydes de vanadium est fortement liée à la densité de surface en vanadium (en nm^{-2}), comme le montre l'étude par spectroscopie Raman *in situ* menée par les auteurs. En deçà de 2 nm^{-2} , on observe des unités VO_4 parfaitement dispersées. En augmentant la charge en vanadium, on observe successivement des oligomères V_xO_y et des nanoparticules V_2O_5 lorsque que le taux de couverture excède le niveau de la monocouche d'oxyde de vanadium évaluée par les auteurs à 8 nm^{-2} . A faible teneur, l'acidité de Lewis de l'alumine domine l'activité du catalyseur. A la monocouche, pour le catalyseur à 20% massique en oxyde de vanadium, l'activité du catalyseur se caractérise par une balance parfaitement équilibrée entre les fonctions acide et redox associée à une production conjointe de formaldéhyde, DMM, de FM et de DME. Enfin, les nanoparticules de pentoxyde de vanadium (27% massiques V_2O_5/Al_2O_3) induisent une sélectivité redox dominante, avec toutefois une cinétique plus lente.

Catalyseurs	taux de couverture (V.nm ⁻²)	taux de polymérisation V-O-V (%)	TOF _{redox} (10 ² s ⁻¹)	Sélectivité (%)	
				Redox ^a	Acide ^b
1 m% V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	0.3	0	0.45	1	99
3 m% V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	0.9	0	0.55	4	96
10 m% V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	3.4	50	0.74	14	86
15 m% V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	5.7	84	0.83	20	80
20 m% V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	7.9	100	0.64	50	50
27 m% V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	11.4	100	0.55	95	5

^a :HCHO, DMM et Formate de Méthyle ; ^b : DME

Tableau 8 : paramètres cinétiques redox et acide du catalyseur V₂O₅/Al₂O₃ de Wachs et al. en fonction de la teneur en vanadium évalués par oxydation du méthanol (52).

Dans ce cas, la présence simultanée de fonctions acide et redox donne lieu à la production non spécifique de plusieurs produits de réaction caractéristiques des fonctionnalités acides et/ou redox du catalyseur. A l'inverse, notre étude se consacre à des phases actives capables de convertir directement le méthanol en diméthoxyméthane avec des niveaux élevés de sélectivité. Dans la suite, nous résumons les principaux catalyseurs répondant à cette particularité.

De nombreux auteurs ont répertorié l'utilisation de catalyseurs à base de molybdène. Dans une série d'études de catalyseurs à base d'acide 12-molydophosphorique supporté ou massique (53)(54)(55), il a été montré que la phase active pour la conversion du méthanol en DMM était le β-MoO₃. De fortes sélectivités en DMM ont été obtenues (jusqu'à 55%) mais avec un faible taux de conversion (< 20%).

Lui et al. (56)(57), quant à eux, ont obtenu des rendements élevés en DMM sur des structures de Keggin supportées et massique H_{3+n}V_n-Mo_{12-n}PO₄₀. Dans un premier temps, les sites acides de Brønsted forts de ces hétéropolyacides, conduisent à la formation quasi exclusive de DME. Le rôle du proton dans la structure a d'ailleurs été mis en évidence. En effet, le mécanisme de la réaction d'oxydation du méthanol inclut une protonation de ce dernier qui se transforme, par déshydratation, en groupement méthoxy dont l'oxygène de liaison appartient à la structure de Keggin. La sélectivité qui découle de cette première étape dépend de la réductibilité de la structure, et de sa capacité à arracher un hydrogène du groupement méthoxy (étape limitante de rupture de la liaison CH). Il a été montré que l'ajout de vanadium dans la structure Keggin (n=1, 2) a permis d'augmenter la sélectivité en

produits de déshydrogénation comme le DMM (58.1% avec un taux de conversion de méthanol de 68.2% pour un catalyseur à 9.2 w% $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ supporté sur SiO_2). La quantité de protons disponible détermine l'activité catalytique générale de la structure, tandis que ses propriétés redox contrôlent le rapport de sélectivité entre le DME et les produits de déshydrogénation. Malheureusement, la stabilité thermique de ces structures n'est pas très importante, et oblige à travailler avec des températures modérées (503-523 K).

Les mêmes auteurs ont également décrit un catalyseur alternatif à base de l'oxyde de Ruthénium, en particulier, RuO_2 , $\text{RuO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Mais des performances plus faibles ont été relevées, avec un maximum de sélectivité en DMM de 66.8% pour un taux de conversion de méthanol de seulement 20% (4.4 w% Ru/ Al_2O_3) (58).

Récemment Fu et al. (59) ont rapporté des résultats satisfaisants, sur des catalyseurs $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ dont le support TiO_2 est modifié par des groupements sulfate SO_4^{2-} pour former des espèces acides $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$. Ils ont rapporté 89-92% de sélectivité en DMM pour 48-60% de taux de conversion du méthanol. Cet exemple de bifonctionnalité partagée a été approfondi par Quing Sun et son groupe (60) qui ont fait varier l'acidité de leur catalyseur $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ en le dopant par ajout de SO_4^{2-} . Le pentoxyde de vanadium possède une activité redox comme nous l'avons vu plus haut et le support enrichi de sulfates apporte la fonctionnalité acide. Des catalyseurs $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ (VT) avec différents chargements en oxyde de vanadium ont été synthétisés par co-précipitation, de TiCl_4 dans l'éthanol et une solution aqueuse de VOCl_3 . Le dopage en SO_4^{2-} , quant à lui, été réalisé par imprégnation à humidité naissante du catalyseur précédemment obtenue avec une solution contenant 50 mg de $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$. Les catalyseurs ainsi formés ont été appelés VTS. L'adsorption de pyridine suivie par spectroscopie infrarouge a permis aux auteurs de mettre en évidence la présence d'une importante quantité de sites acides et Lewis (AL) et/ou de Brønsted (AB) à la surface du support TiO_2 et des catalyseurs supportés. En revanche, le V_2O_5 détient à la fois peu de AB et de AL. Les auteurs ont montré par cette expérience que le TiO_2 est responsable de l'acidité des catalyseurs. Le dopage par SO_4^{2-} induit une diminution de l'activité redox des catalyseurs au profit de l'activité acide de ces derniers.

Cette modification permet d'obtenir la balance acide-redox idéale pour favoriser la production de diméthoxyméthane, ainsi que le met en évidence le Tableau 9.

Echantillons	Températures (K)	Méthanol : conversion (%)	Sélectivité (%)				
			DMM	FA	FM	DME	CO _x
15VT	403	30	46	42	11	1	0
	413	43	11	58	30	1	0
	423	78	1	22	71	1	5
	433	85	0	8	74	1	17
15VTS	403	16	98	0	2	0	0
	413	26	96	0	4	0	0
	423	38	88	3	9	0	0
	433	60	71	16	12	1	0

DMM : Diméthoxyméthane, FA : Formaldéhyde, FM : Formiate de Méthyle, DME : Diméthyle éther, CO_x :CO₂ (ou CO)

Tableau 9 : Activité catalytique des catalyseurs VT et VTS de Qing Sun et son groupe CH₃OH/O₂/N₂ : 1/3/15 (v/v) GHSV = 11400 mL.g⁻¹.h⁻¹(60).

Enfin, Iwasawa et son groupe (61)(62)(49)(63)(64) ont découvert une forte production de DMM par conversion directe du méthanol sur des catalyseurs à base **d'oxyde de rhénium** massiques et supportés. La simplicité de formulation de ces matériaux en font des composés modèles de choix pour étudier la bifonctionnalité redox/acide spécifique de la conversion du méthanol en DMM.

1.4 Bifonctionnalité spécifique : les oxydes de Rhénium

1.4.1 Réactivité des oxydes de rhénium massiques et supportés

Iwasawa et son groupe (49) ont comparé la productivité en DMM par oxydation ménagée du méthanol, sur des catalyseurs massiques (Re_2O_7 , ReO_2 et ReO_3) et supportés à base de rhénium. Les supports utilisés sont les suivants : TiO_2 -rutile, TiO_2 -anatase, V_2O_5 , ZrO_2 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, SiO_2 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Sb_2O_3 , Bi_2O_3 et MoO_3 .

Les conditions expérimentales retenues par les auteurs en oxydation ménagée du méthanol suivent : 523 K, GHSV = 40000 mL.h⁻¹.g_{cat}⁻¹ et un ratio He :O₂ :CH₃OH de 86.3/9.7/4.0 %_{mol}.

Il a été rapporté que les oxydes de rhénium supportés sur TiO_2 (rutile et anatase), V_2O_5 , ZrO_2 (monoclinique), Fe_2O_3 (α et γ) et sur $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ étaient actifs en suivant l'ordre de productivité (évaluée en mmol.h⁻¹.g⁻¹) suivant :



Parmi eux, $\text{Re}/\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{Re}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Re}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Re/ZrO_2 et $\text{Re}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ont montré des sélectivités en DMM allant de 88 à 94%. Les oxydes de rhénium supportés sur SiO_2 ont quant à eux montré une sélectivité importante en oxydes de carbone, tandis que, ceux supportés sur Sb_2O_3 et Bi_2O_3 n'ont montré aucune activité à 513 K, à l'instar des supports massiques $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et V_2O_5 . Par contre le dépôt de rhénium sur ces deux derniers supports a drastiquement augmenté la sélectivité en DMM (91-94%).

Dans une étude plus spécifique (63), Iwasawa et son groupe ont rapporté des rendements accrus en DMM sur les catalyseurs $\text{Re}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, avec une teneur en rhénium comprise entre 1 et 3 wt%. Les auteurs ont montré que la saturation de la surface spécifique du support $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ entraîne la cristallisation du rhénium en domaines nanocristallins d'oxyde de rhénium ReO_2 . Plus on augmente le chargement en rhénium (au-delà de 3 wt%) plus la quantité en oxyde Re^{4+} augmente au détriment de celle de Re^{6+} et Re^{7+} .

En revanche, pour les catalyseurs $\text{Re}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, pour lesquels il n'est pas possible de saturer la surface du support en utilisant les techniques classiques de préparation, les mêmes auteurs ont montré que les oxydes de rhénium se trouvaient exclusivement sous la forme de Re^{6+} et Re^{7+} . Cela n'empêchait pas pour autant la sélectivité en DMM d'être haute (91%).

Ces résultats sont tout à fait en accord avec la réactivité des oxydes de rhénium, étant donné que le ReO_3 est beaucoup plus sélectif en DMM que ReO_2 (Tableau 10).

catalyseurs	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Conversion méthanol		Sélectivité (mol %)				
		mol %	Productivité ($\text{mmol/h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{Re}}^{-1}$)	DMM	F	DME	FM	CO_x
ReO_3	1.0	12.4	10.2	99.0	0.0	0.5	0.5	0.0
ReO_2	7.0	65.3	50.0	64.6	6.4	2.0	10.2	16.8

Tableau 10 : Performances des oxydes massiques de rhénium en oxydation ménagée du méthanol à 513 K sous $\text{He}/\text{O}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ (86,3/9,7/4,0 mol%) à 1 atm GHSV = 40 000 $\text{ml} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ (49)(63).

Concernant spécifiquement les catalyseurs $\text{ReO}_x/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, les auteurs ont montré que les oxydes ReO_2 , ReO_3 et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ne possèdent pas une forte acidité de Lewis, comme en atteste l'absence de pic de désorption de pyridine de ces derniers. En revanche, les catalyseurs $\text{Re}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, qui sont les plus productifs en DMM, présentent un ou plusieurs pics de désorption, selon leur teneur en rhénium. (Figure 5)

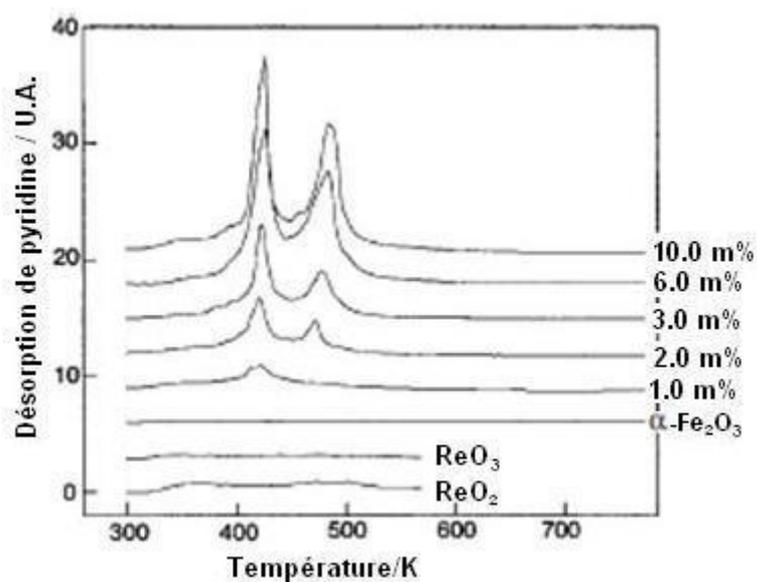


Figure 5 : Spectre TPD d'absorption de pyridine des oxydes de rhénium IV et VI, du support $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et des catalyseurs $\text{Re}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ avec différentes teneurs en Rhénium (63).

Aux vu des ces différents résultats, Iwasawa et son groupe en déduisent que :

- L'oxyde massique de Re IV est moins important que les oxydes massiques Re VI et VII pour la première étape de l'oxydation du méthanol en formaldéhyde.
- Les propriétés redox des oxydes de rhénium en surface de catalyseur ($\text{Re}^{6+} \rightleftharpoons \text{Re}^{4+}$) seraient donc à l'origine de l'oxydation sélective du méthanol en formaldéhyde
- L'acidité appropriée de ces oxydes serait nécessaire pour l'acétalisation du formaldéhyde avec le méthanol pour former le DMM.

L'oxydation ménagée du méthanol a aussi été étudiée par analyse temporelle des produits via l'envoi de pulses de mélange réactif en absence d'oxygène pour étudier produits obtenus en régime transitoire. Une série de pulses de 1 mL de mélange He/CH₃OH (96.0/4.0 mol %) on été introduit sur le catalyseur à 10 wt% de Re/ α -Fe₂O₃ à 513 K à intervalle régulier de 15 min.

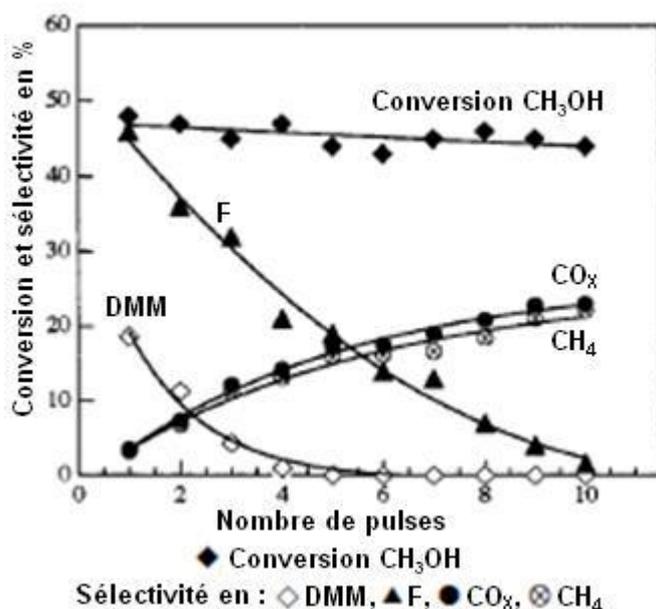


Figure 6 : Oxydation par pulses de méthanol. Taux de conversion du méthanol et taux de sélectivité en différents produits en fonction du nombre de pulses [He/CH₃OH = 96/4 (mol %)] sur le catalyseur 10 wt% ReO_x/ α -Fe₂O₃ à 513 K (63).

Comme le montre la Figure 6, le DMM a été synthétisé dans les 5 premiers pulses, mais sa sélectivité, comme celle du formaldéhyde, a chuté à zéro au profit des oxydes de carbone et du méthane. La présence d'oxygène adsorbé est donc nécessaire à la formation de DMM. En parallèle de cette expérience, Iwasawa et son groupe se sont intéressés à l'état d'oxydation du rhénium à différentes étapes grâce à la spectroscopie XPS.

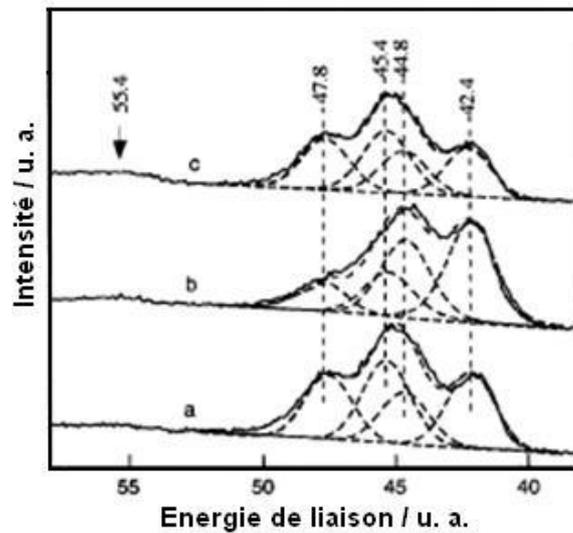


Figure 7 : Spectres XPS du Re 4f pour le catalyseur 10 wt% $\text{ReO}_x/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$: (a) après pré traitement à 673 K pendant 6 h sous He, (b) après 10 pulses de méthanol ($\text{He}/\text{CH}_3\text{OH}$) à 513 K, (c) après 2 h de catalyse de l'oxydation du méthanol à 513 K pendant 2h (63).

Il relève ainsi un doublet de pics à 42.4 et 44.8 eV qu'il attribue respectivement au Re $4f_{7/2}$ et Re $4f_{5/2}$, relatifs au Re^{4+} , et au autre doublet à 45.4 et 47.8 eV attribué au Re^{6+} et/ou au Re^{7+} . Quelques soient les étapes sondées, Iwasawa note la présence d'oxydes Re^{4+} et Re^{6-7+} à la surface du catalyseur. Après les tests catalytiques en mode pulsé sans oxygène, et dans ce cas seulement, les auteurs ont relevé une augmentation de la quantité de Re^{4+} au détriment des oxydes Re^{6-7+} . Les auteurs concluent de l'ensemble de leurs observations que le couple redox $\text{Re}^{6-7+} \leftrightarrow \text{Re}^{4+}$ est responsable de l'oxydation ménagée du méthanol en formaldéhyde et que la faible acidité de l'oxyde Re^{7+} est impliquée dans la formation de DMM, via l'acétalisation du formaldéhyde avec le méthanol.

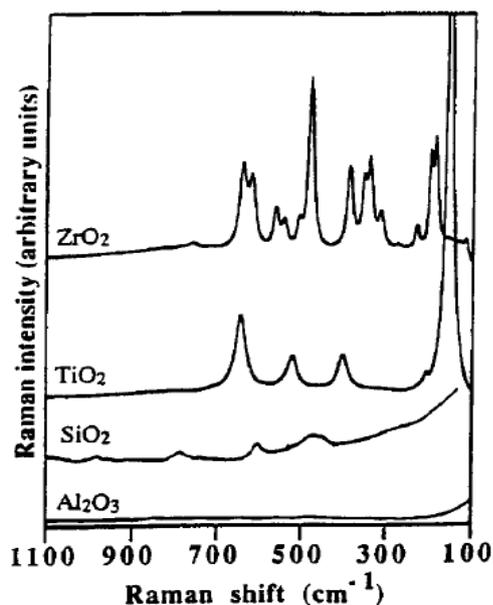


Figure 8 : Spectre Raman de différents supports.

1.4.2 Description de la structure des oxydes de rhénium supportés

Les considérations classiques développées plus haut constituent une approche souvent pertinente et très répandue pour la compréhension de l'activité des catalyseurs hétérogènes. Plus récemment, des approches moléculaires, portées par le développement des techniques spectroscopiques, des calculs *ab initio*, l'apport des sciences de surface et la mise en place de ponts entre le greffage par approche organométallique et la catalyse hétérogène ont mis à jour une manière plus fine de considérer les catalyseurs hétérogènes. Il s'agit, dans cette nouvelle approche descriptive, de décrire la phase active à l'échelle moléculaire à la manière des études actuelles de description de sites enzymatiques par l'apport de la protéomique. Pour pouvoir complètement interpréter l'activité d'un catalyseur et proposer un mécanisme de réaction, il est impératif de bien connaître la structure de la phase active supportée à l'échelle moléculaire, cette information résultant d'une étude structurale correctement interprétée.

En solution aqueuse, la seule espèce oxorhénate stable dans toute la gamme de pH, quelque soit la concentration en Rhénium, est l'ion ReO_4^- (65). Ainsi, lorsque le catalyseur est fortement hydraté, les oxorhénates possèdent la structure de l'ion ReO_4^- (symétrie T_d) quelque soit le support ou la quantité de rhénium qui y est déposée (66)(65)(67)(68)(69)(70)(71)(72). Cependant une fois déshydratés, les ions ReO_4^- interagissent avec le support ou entre eux, ce qui change la structure des oxorhénates supportés.

Les catalyseurs supportés sont constitués d'une surface bidimensionnelle d'oxydes parfaitement dispersés sur un support, en-dessous du taux de couverture de la monocouche ou à la limite de dispersion maximale (73)(74)(75). De tels oxydes de métaux ont des fonctions terminales diverses en conditions hydratées : M-O⁻, M-OH, M-O-M ou encore M=O (76)(77)(23)(78)(79)(80). Une des façons de poser la question de la structure des oxydes métalliques en surface de catalyseurs est de compter le nombre de liaisons M=O terminales (mono, di ou trioxo) et M-O-support et de s'interroger que la géométrie du site contenant le métal (octaédrique, tétraédrique...)

Les spectroscopies vibrationnelles sont pertinentes pour répondre à ce genre de considérations. Par exemple, Wachs (81) montre que les spectroscopies infrarouge et Raman peuvent conduire à une description fine de la structure des espèces supportées (82) et des groupements hydroxyles pour des catalyseurs au rhénium supporté sur Al₂O₃ et TiO₂ (81). Les modes de vibration des doubles-liaisons Re=O terminales sont observés autour de 1000 cm⁻¹. Sur la base de leurs observations, les auteurs ont proposé que les espèces supportées se présentent sous la forme d'oxydes de rhénium isolés en coordination tétraédrique ayant trois liaisons terminales Re=O et une liaison au support Re-O-Support (Figure 9).

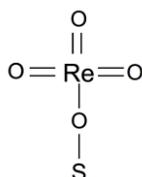


Figure 9 : Oxorhénates adsorbés sur support (S).

Il est possible d'approfondir cette description en induisant un échange isotopique ¹⁶O-¹⁸O sur la phase supportée comme l'ont présenté Lee et Wachs (83) dans une étude de catalyseurs ReO_x/silice. Des modifications spectrales, au travers l'émergence de nouvelles bandes après substitution par ¹⁸O sont attendues. En effet, la fréquence d'une vibration dépend de la masse réduite du groupement, différents cas de figure sont attendus suite à un échange isotopique ¹⁶O-¹⁸O : les espèces monooxo devraient donner naissance à deux modes de vibration actifs en Raman (M=¹⁶O et M=¹⁸O), trois modes pour les espèces dioxo (¹⁶O=M=¹⁶O, ¹⁶O=M=¹⁸O et ¹⁸O=M=¹⁸O) et enfin quatre modes pour les espèces trioxo (M=(¹⁶O)₃, ¹⁸O=M(¹⁶O)₂, (¹⁸O)₂M=¹⁶O et M=(¹⁸O)₃). L'échange isotopique d'oxygène du catalyseur Re₂O₇/SiO₂ déshydraté a révélé de multiples vibrations de bandes, symétriques (quatre vibrations au total) et antisymétriques (trois au total) de liaisons Re(=O)₃. Ces vibrations correspondent donc bien à la structure trioxo de type Si-O-Re(=O)₃ énoncée plus haut. Cependant, l'attribution exacte des vibrations observées reste encore incertaine,

d'après Lee et al. (83), au vu des multiples bandes qui apparaissent, et la température de sublimation relativement basse du Re_2O_7 .

Edreva et al. (84) ont utilisé la spectroscopie d'absorption UV-visible par réflexion diffuse pour sonder les énergies des transitions électroniques dans les atomes de rhénium et caractériser un catalyseur $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2$. Ils ont ainsi pu déterminer le degré d'oxydation des oxorhénates présents à la surface du support, à différentes étapes de sa synthèse. Ils ont montré que l'on retrouvait après synthèse sous gaz inerte, du ReO_2 , du ReO_3 et du Re_2O_7 . Suite à leurs observations, ils ont proposé une structure de formule $\text{ReO}_x \cdot \text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_5$.

D'autres méthodes spectroscopiques sont aussi utilisées pour déterminer le degré d'oxydation des oxorhénates en surface de support. L'une de ces techniques est la spectroscopie de photoémission d'électrons induite par rayonnement X (XPS) grâce à laquelle il est possible de sonder les doublets de rhénium $4f_{5/2}-4f_{7/2}$ présents en surface (typiquement sur 5 nm d'épaisseur) (63) (85). En effet, la position en énergie de liaison du doublet dépend directement du degrés d'oxydation de l'atome de rhénium sondé (Tableau 11) (86).

composés	Re $4f_{7/2}$
Re^0	40,5
	40,7
ReO_2	42,5
	43,2
ReO_3	44,3
	44,5
Re_2O_7	46,9
	46,8
	46,5

Tableau 11 : Quelques énergies de liaison (eV) publiées de la bande Re $4f_{7/2}$ différents oxydes de rhénium massiques C 1s = 285.0.

La spectroscopie d'absorption de rayon X proche du seuil (XANES) est aussi utilisée en complément de la précédente, car elle permet de sonder les catalyseurs de manière quantitative dans toute leur épaisseur. Et en plus de donner des informations sur le degré d'oxydation, elle fournit aussi des informations sur la conformation de l'absorbant. Concernant le rhénium, la forme et la position en énergie des seuils K, L_I et L_{III} d'absorption varient en fonction du degré d'oxydation du rhénium (85).

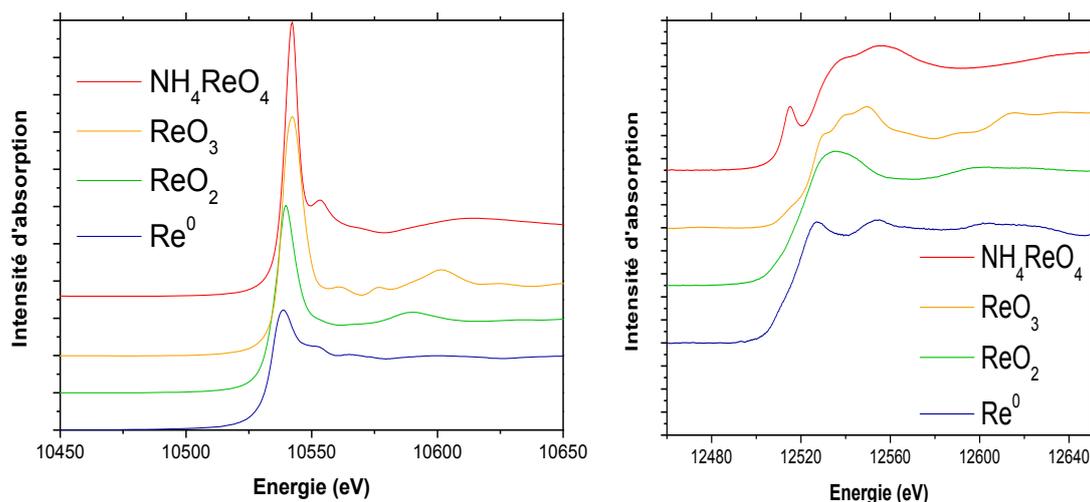


Figure 10: spectres XANES des oxydes de référence de rhénium au seuil L_{III} à gauche et b) L_I à droite.

La combinaison linéaire de ces spectres peut permettre de déterminer quantitativement la composition en différents oxydes des catalyseurs analysés.

La complémentarité de ces deux méthodes a notamment permis à Gaillard et son groupe (85) que la composition en rhénium de leur échantillon se faisait en fonction d'un gradient de profondeur. Le ReO_2 , composant principal du cœur de l'échantillon s'oxyde en surface en rhénium (+VI). Les auteurs soupçonnent la formation de rhénium (+VII) dont ils n'ont pas la preuve étant donné la volatilité de Re_2O_7 au-dessus de 523 K.

Notre travail porte sur l'étude des implications structure/réactivité de catalyseurs à base d'oxydes de rhénium supportés. Comme ces derniers retiennent la bifonctionnalité appropriée pour conduire à la production directe de DMM par conversion du méthanol, nous chercherons à utiliser un support qui ne présente pas de réactivité significative vis à vis du méthanol. Par ailleurs, le choix du support a été conditionné également par ses caractéristiques spectroscopiques, avec pour objectif d'observer spécifiquement la phase supportée avec un minimum de contribution du support dans les zones spectrales d'intérêt (Figure 8) (87)

2 Chapitre 2 :

Synthèse et caractérisation

2.1 Introduction

La littérature rapporte plusieurs méthodes de synthèse pour la préparation de catalyseurs à base d'oxydes de rhénium supportés. La plus couramment utilisée est l'imprégnation à humidité naissante. Elle consiste à imprégner le support choisi avec un volume de solution contenant la quantité voulue de rhénium. Ce volume est égal au volume poreux du support, évalué au préalable. Suivent ensuite les étapes de maturation et de calcination. La maturation permet l'établissement d'un équilibre thermodynamique entre la solution et le support et la dispersion des groupements oxorhénate. La calcination permet l'élimination des solvants, des contre-ions et d'une partie de l'eau physisorbée. C'est également au cours de cette étape que se stabilise la structure moléculaire des oxydes de rhénium supportés que l'on qualifiera par la suite de « déshydratés » par opposition à leur structure après remise à l'air. Les précurseurs de rhénium VII le plus souvent utilisés sont le perrhénate d'ammonium en solution (NH_4ReO_4) (88) (89) (90) et sa forme acide, l'acide perrhénique (HReO_4) (91) (92). Au cours de sa thèse au laboratoire, Xavier Sécordel a mis en évidence par spectroscopie Raman confocale une hétérogénéité structurale significative de catalyseurs $\text{ReO}_x/\text{anatase-TiO}_2$ obtenus par cette méthode.

Néanmoins, cette préparation présente l'avantage de contrôler précisément la quantité de rhénium incorporée et la possibilité de faire varier l'acidité (pH) de la solution en tant que paramètre. Ainsi, Wang et son groupe (93) (94) ont montré que la charge finale en rhénium du catalyseur était étroitement liée au pH du précurseur utilisé. En effet, si, en solution, seul l'ion ReO_4^- est présent quel que soit le pH, la plupart des oxydes utilisés comme supports possèdent des groupements hydroxyle en surface. Ces derniers sont d'autant plus protonés que le pH de la solution est acide, ce qui favorise l'absorption des anions.

Afin de s'affranchir des problèmes d'hétérogénéité des catalyseurs obtenus par imprégnation, il est possible de recourir à un dépôt d'oxyde de rhénium en phase gazeuse (Chemical Vapor Deposition CVD). Dans ce procédé, plusieurs types de précurseurs sont utilisés, le méthyltrioxorhénium (MTO) CH_3ReO_3 utilisé par Viswanadham (95) ou encore Toshiaki (96) pour la synthèse de Rhénium supporté sur zéolite. Les auteurs ont calciné leur zéolite à 673 K en présence de MTO qui se vaporise dès 393 K en oxorhénates, lesquels diffusent ensuite sur le support. Le perrhénate d'ammonium solide a été aussi utilisé par d'autres auteurs (97)(98). Mélangé à de l'alumine gamma, il subit ensuite une étape de calcination à des températures supérieures à 673 K, qui permettent l'élimination du contre ion et la dispersion des oxorhénates.

Okal et son groupe (99) (100) ont étudié le mécanisme d'oxydation et de re-dispersion de rhénium métallique sur des catalyseurs $\text{Re}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Il semblerait que le point commun des catalyseurs synthétisés par CVD est la sublimation de l'oxyde de rhénium, sous forme Re_2O_7 , qui diffuse instantanément sur le support, même si Xie et son groupe (101) ont montré que certains oxydes de métaux massiques peuvent spontanément se disperser à la surface du support lors du traitement thermique conduisant à la formation d'une monocouche d'oxydes. Ces processus s'apparentent à un mouillage activé par la température désigné en anglais par le terme de « thermal spreading ».

2.2 Nomenclature des catalyseurs

Les catalyseurs à base de rhénium supporté seront désignés selon la nomenclature suivante :

NNRSUPPORTX

Où : NN représente la teneur massique théorique en rhénium

SUPPORT : A200 pour l'Aérosil 200

ALU_873 pour l'alumine gamma calcinée à 873 K

ALU_1273 pour l'alumine calcinée à 1273 K, etc....

Si_SG pour la silice sol-gel

K03 et F01 pour les TiO_2 étudiés par X. Sécordel(46)

X représente le mode de synthèse :

M : mélange mécanique et calcination

I : imprégnation à humidité naissante

s : sol gel, incorporation du rhénium directement dans le sol

2.3 Catalyseurs réalisés par mélange mécanique

Dans cette partie, nous nous inspirons de ces deux dernières méthodes, le dépôt en phase gaz et le « thermal spreading » pour synthétiser nos catalyseurs par mélange mécanique. Cela a pour avantage d'alléger les étapes de synthèse, et de conserver l'homogénéité du catalyseur tout en restant en phase « sèche », grâce à l'utilisation de poudre de rhénium métallique comme précurseur. Dans une étude précédente, Xavier Sécordel (46) a optimisé cette préparation pour des catalyseurs $\text{ReO}_x/\text{anatase-TiO}_2$ et montré que la structure moléculaire des oxorhénates supportés était identique à celle des matériaux synthétisés par imprégnation à humidité naissante, avec par ailleurs, une meilleure homogénéité dans l'échantillon.

La méthode de synthèse par mélange mécanique est rappelée ci-après et a été adaptée de celle développée par X. Sécordel (46). Nous avons utilisé de la poudre de rhénium métallique (99.99%) ayant une taille de particule d'environ 45 μm .

Etape 1 : Mélange mécanique rhénium métal – support Broyage manuel dans un mortier d'un mélange de rhénium métal (Alfa Aesar) et du support

Etape 2 : Calcination du mélange mécanique à 673 K sous oxygène pur Cette étape permet l'oxydation du rhénium métal en Re^{VII} et la dispersion des oxorhénates à la surface du support

Tableau 12: Etapes de la synthèse par mélange mécanique d'un catalyseur supporté à base de rhénium

La synthèse par mélange mécanique présente à la fois les caractéristiques d'une CVD favorisée par la faible température de vaporisation de l'oxyde Re_2O_7 (523 K) et celle d'un « thermal spreading » plus progressif. Cette dualité étant très probablement liée à l'hétérogénéité de diamètre des grains de rhénium métallique (102) et au maintien du contact entre les vapeurs d'oxydes de rhénium et le support, dans le réacteur de calcination. Ce procédé diminue sensiblement le nombre d'étapes lors de la synthèse. Elle est aussi expérimentalement plus reproductible que l'imprégnation à humidité naissante, dont l'un des défauts était l'hétérogénéité des catalyseurs obtenus. Enfin, la principale différence entre ces deux méthodes de synthèse réside dans le fait que le mélange mécanique se déroule en conditions « sèches », tandis que l'imprégnation, par définition, se déroule en conditions « humides ».

X. Sécordel a réalisé une étude structurale, par spectroscopie Raman, de la synthèse de catalyseurs Re/TiO₂ obtenus par imprégnation à humidité naissante et par mélange mécanique. Des spectres Raman ont été réalisés après chaque étape de la première technique (imprégnation, maturation, séchage et calcination) pour caractériser la structure moléculaire des espèces supportées. Lors de la première étape, les oxydes de rhénium se trouvent sous la forme d'ions ReO₄⁻ hydratés avec une symétrie tétraédrique (T_d). Ce résultat se justifie par l'unicité de la structure tétraédrique de l'anion perrhénate ReO₄⁻ en solution sur toute la gamme de pH, en particulier dans le cas des solutions d'imprégnation utilisées (91)(92)(66)(68)(69)(71)(72). Après calcination, en conditions déshydratées, les résultats trouvés sont conformes à ceux de la littérature (103)(104).

Selon les interprétations les plus récentes et les plus étayées, les oxorhénates se présentent majoritairement sous la forme de monomères isolés possédant trois doubles liaisons oxo terminales et une liaison oxo avec le support, indépendamment de la méthode de synthèse et du support choisis (46).

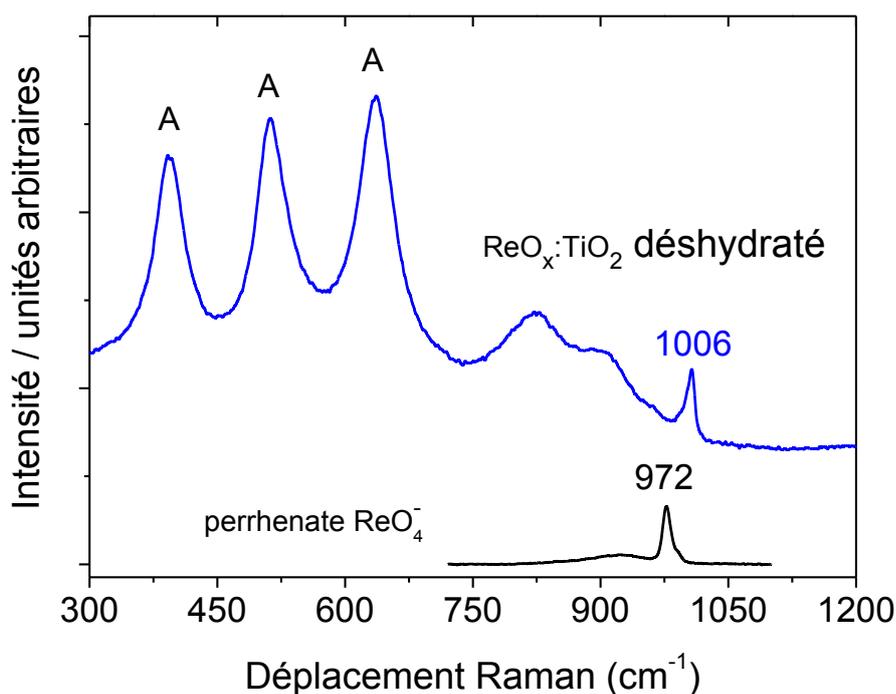


Figure 11 : Comparaison des spectres Raman de l'acide perrhénique et du catalyseur 20RF01M (105)

2.3.1 Caractérisation du support

Au cours de cette étude, le support est une silice amorphe et non poreuse commerciale, l'Aerosil200® commercialisé par Evonik-Degussa. C'est une silice de haute pureté obtenue par oxydation à la flamme de SiCl₄ en phase gazeuse en présence d'oxygène (106). Sa surface spécifique, par nature intergranulaire, est annoncée à 200 ± 25

$\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ pour une taille moyenne de particule égale à 12 nm. Préalablement à chaque utilisation (analyse, synthèse de catalyseur), cette poudre nanométrique a été gélifiée en présence d'eau distillée et sous agitation pendant 2 h à température ambiante. Cette étape permet la formation de fonction hydroxyles à la surface du support (107). Le gel obtenu est ensuite séché à l'étuve à 373 K toute une nuit, puis calciné à 673 K sous oxygène pendant 6 h, pour éliminer l'eau physisorbée et stabiliser la structure du xérogel. Nous avons contrôlé la structure et la texture du support SiO_2 ainsi préparé ainsi que la présence de groupements hydroxyles et leur évolution lors d'un chauffage progressif sous flux. Les résultats sont présentés dans le paragraphe 2.3.1.3.

2.3.1.1 Propriétés texturales - Mesure de surface BET

Le fournisseur annonce $200 \pm 25 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Nous avons contrôlé cette surface après le prétraitement (regélification, séchage et calcination) pour vérifier que les propriétés texturales de l'Aerosil200 n'ont pas été modifiées. Notre mesure par BET à 1 point indique une valeur de surface spécifique égale à $227 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, confirmant l'intégrité texturale du support.

2.3.1.2 Etude structurale par Spectroscopie Raman

Le spectre Raman de la silice (SiO_2) obtenue par regélification et calcination d'Aerosil200 est présenté sur la Figure 12. Il contient une bande principale de déformation de réseau ω_1 relativement large observée vers 430 cm^{-1} , une bande plus faible ω_3 autour de 800 cm^{-1} associée à l'élongation du groupe Si-O-Si ainsi qu'un couple de bandes de faible intensité présentes à 1070 et 1180 cm^{-1} caractéristiques des modes transverse (TO) et longitudinal (LO) optique de la vibration de réseau ω_4 , respectivement (108)(109)(110)(111).

Des bandes fines sont observées à 490 et 600 cm^{-1} . Ces modes de vibrations, couramment désignées comme les modes de défaut D_1 et D_2 ont été attribués à des vibrations de cycles pseudo-planaires tétra- et tricyclosiloxane (109)(112)(113), respectivement (Figure 12).

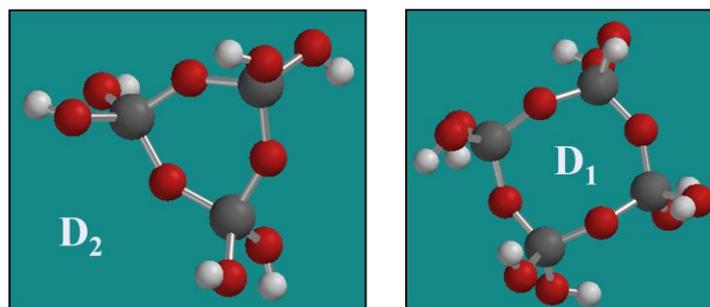


Figure 12 : modèle de cycles tri (à gauche) et tétracyclosiloxane (à droite) correspondant respectivement aux défauts D_2 et D_1 de la silice

La bande à 973 cm^{-1} , quant à elle, correspond au mode de vibration de la liaison Si-O du groupement silanol SiOH (110).

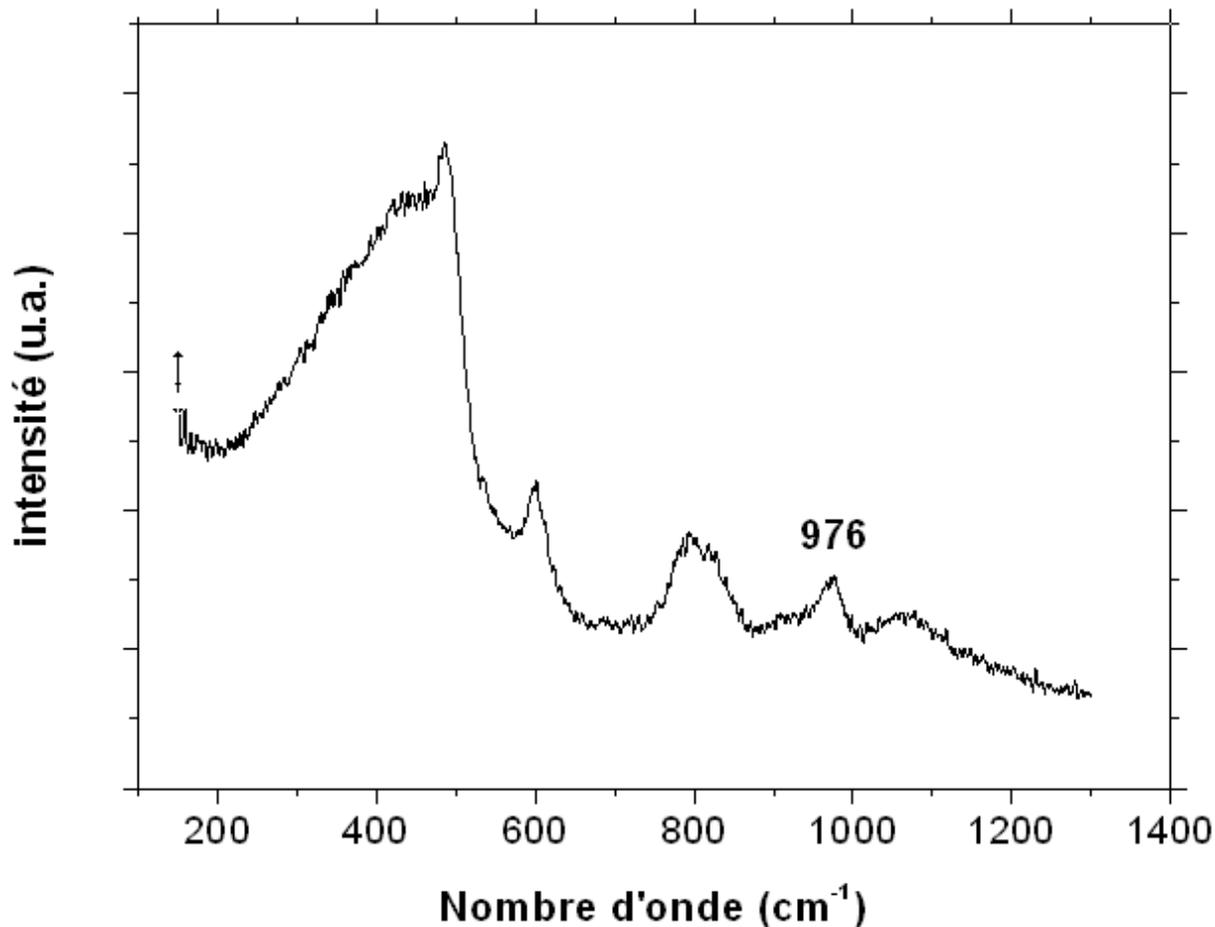


Figure 13 : Spectre Raman du dioxyde de silicium (SiO₂) à température ambiante sous air.

L'ensemble de ces caractéristiques spectrales permettent de conclure que le support utilisé est une silice amorphe, ne présentant donc pas de pics de diffraction, mais des bandes structurales très larges qui reflètent une diversité d'angles et de longueurs de liaison significative. Nous avons confirmé la présence notable de groupements silanol grâce à la présence notamment de bandes de vibrations autour de 976 cm^{-1} , que nous caractériserons dans le paragraphe suivant par spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR). Par rapport à des supports cristallins, comme l'anatase TiO₂ ou ZrO₂, le spectre Raman de la silice possède une faible intensité relative. En conséquence, il est attendu que l'utilisation de la silice comme support permettra la détection non équivoque des bandes de vibrations caractéristiques des groupements oxorhénates généralement détectées à 340 (déformation $\delta(\text{O-Re-O})$) et 1000 cm^{-1} (élongation symétrique $\nu_s(\text{Re=O})$).

2.3.1.3 Spectroscopie d'absorption Infrarouge par Transformée de Fourier (FTIR)

Cette spectroscopie vibrationnelle présente les avantages d'être quantitative et d'être très sensible aux vibrations d'élongation OH. C'est donc une technique de choix pour l'étude des groupements silanols, généralement détectés entre 3200 et 3800 cm^{-1} . Afin d'observer l'évolution de ces derniers lors d'un chauffage progressif jusqu'à une température significative des tests catalytiques à venir, nous avons placé le support préalablement prétraité et remis à l'air dans une chambre environnementale permettant l'enregistrement des spectres d'absorption en réflectance diffuse. Nous avons ainsi soumis le support à une déshydratation programmée en température sous oxygène pur jusque 533 K ($4 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) suivie d'un palier d'une heure à cette température.

A basse fréquence (800-1200 cm^{-1}), on retrouve les modes de vibration de la silice déjà observés par spectroscopie Raman. Plus pertinente ici est l'observation des groupements hydroxyles vers 3500 cm^{-1} , comme présentée sur la Figure 14.

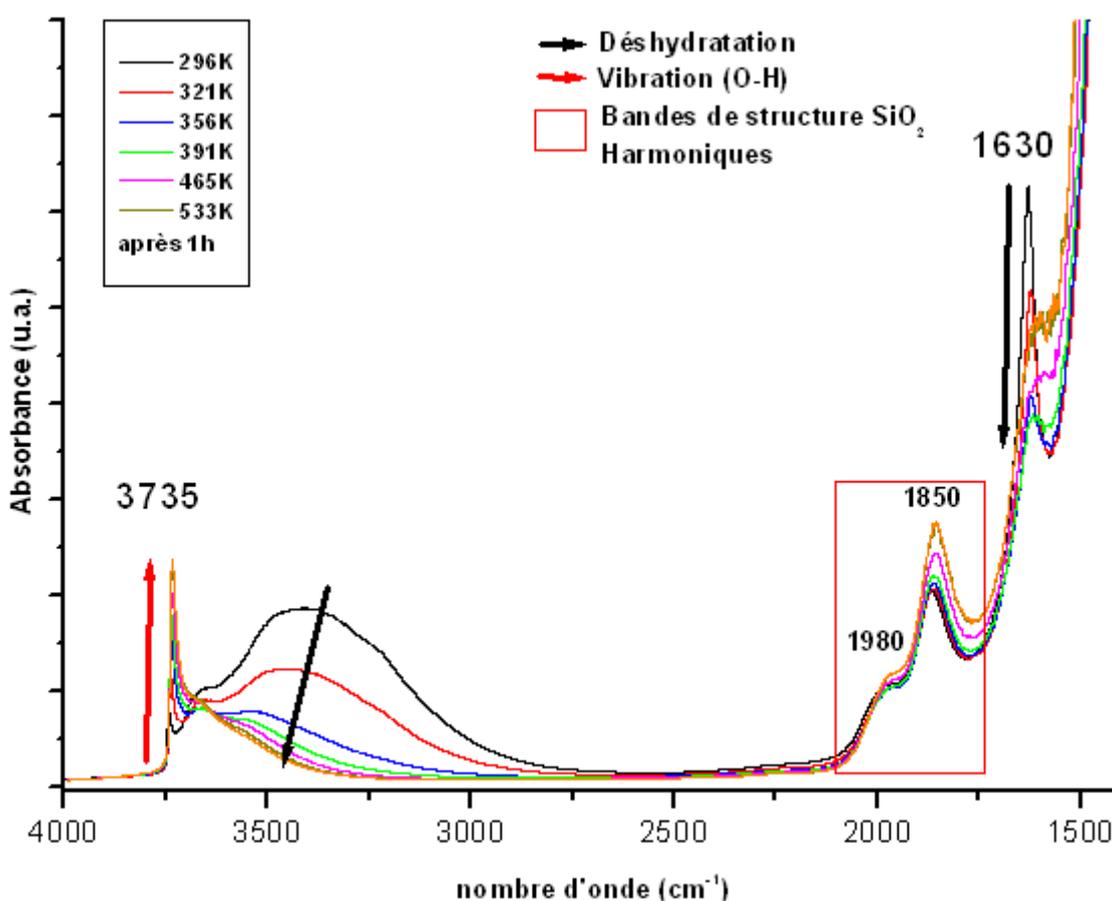


Figure 14 : Spectres d'absorption IR en réflexion diffuse dans la région des élongations des liaisons OH du support prétraité, remis à l'air, au cours de sa déshydratation programmée en température.

Au début de l'expérience, à température ambiante, la région 2500-4000 cm^{-1} du spectre IR du support se caractérise par une très large bande d'absorption dont le maximum se localise vers 3350 cm^{-1} (spectre noir, Figure 14). Cette bande se compose très vraisemblablement de plusieurs modes qu'il est possible de relier aux vibrations OH dans l'eau moléculaire fortement impliquée dans des liaisons hydrogène. On trouve également une bande fine centrée à 3735 cm^{-1} caractéristique de la présence de silanols isolés. Bien que difficile à caractériser finement en raison de l'intensité de l'absorption autour de 3650 cm^{-1} , on peut également supposer la présence de silanols voisins (géminaux ou vicinaux) en interaction les uns avec les autres et avec de l'eau adsorbée (114), (115). Il existe en effet de nombreuses combinaisons de silanols hydratés stables (($\text{Si}(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Si}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Si}(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, etc....) que l'on peut classer selon le nombre de molécules d'eau par atome de silicium. La multiplication de ces combinaisons accentue l'intensité des elongations O-H de la molécule d'eau et masque la contribution des silanols.

Au cours du chauffage de la silice sous flux d'oxygène sec, la composante de plus basse fréquence due à l'eau adsorbée diminue rapidement au profit des bandes attribuées aux silanols en interaction avec leur voisinage par liaison H (3690 cm^{-1}) et aux silanols isolés (3735 cm^{-1}). La présence de ces groupements montre qu'il existe à la surface du support prétraité des sites d'accroche pour les groupements oxorhénates en quantité significative dès 450 K. Par ailleurs, cette désorption d'eau physisorbée n'affecte pas les bandes de structure de SiO_2 à 1862 et 1973 cm^{-1} . Cela n'est pas surprenant dans la mesure où le prétraitement que nous avons fait subir à la silice n'est pas de nature à affecter le réseau de silice.

La déshydratation est aussi confirmée par l'analyse simultanée par spectrométrie de masse des produits désorbés. On peut voir sur la Figure 15 le suivi de désorption de l'eau et du dioxyde de carbone physisorbés à la surface du support. Il est à noter également que le support adsorbe des quantités significatives de CO₂ lors de sa remise à l'air.

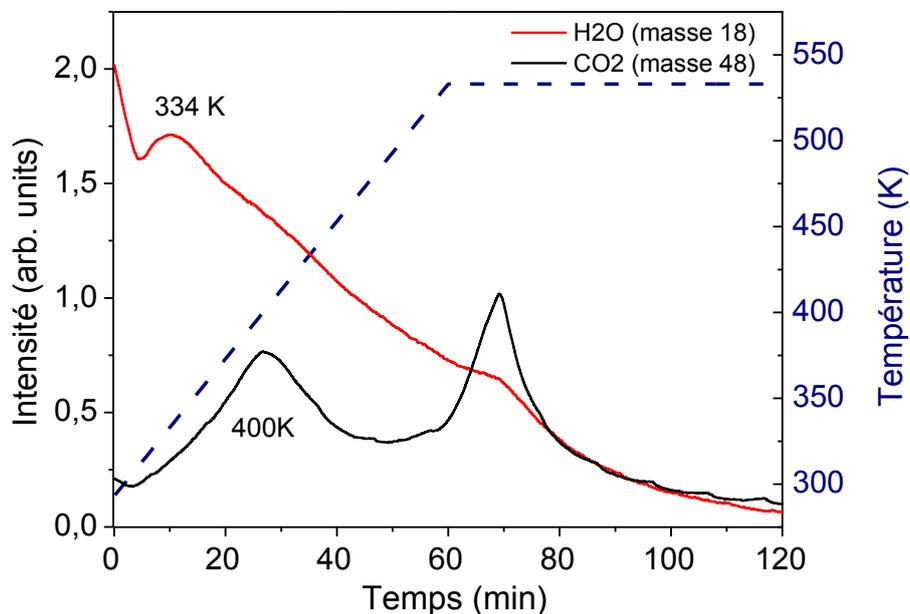


Figure 15 : Suivi par spectrométrie de masse de la désorption d'eau et de dioxyde de carbone lors de la déshydratation programmée en température de la silice et température de l'expérience en fonction du temps.

2.3.2 Catalyseurs Re/SiO₂ obtenus par oxydation – dispersion d'un mélange mécanique de rhénium métallique et d'Aerosil200 prétraité.

En accord avec la nomenclature proposée plus haut, ces matériaux seront désignés de la manière suivante, NNRA200M. Par exemple, un catalyseur à 5% théorique (en masse) de rhénium et préparé par mélange mécanique sera nommé : 5RA200M.

2.3.2.1 Suivi de la synthèse de 7.5RA200M par spectroscopie Raman

Afin d'observer la genèse de la structure de la phase oxorhénate, la calcination d'un mélange mécanique aerosil200 + rhénium métallique a été suivie *in situ* par spectroscopie Raman. Au cours de l'expérience, nous avons fait face à une fluorescence intense de l'aérosil200 prétraité, activée par la température et observée pour les 2 longueurs d'ondes (488 et 514nm) (116) dont nous disposons. Cet effet a rendu particulièrement compliquée la détection de signaux Raman exploitables. Afin de rendre les résultats suivants aussi lisibles que possible, les spectres présentés en Figure 16 ont nécessité plusieurs minutes d'acquisition et on fait l'objet *a posteriori* d'une correction de ligne de base.

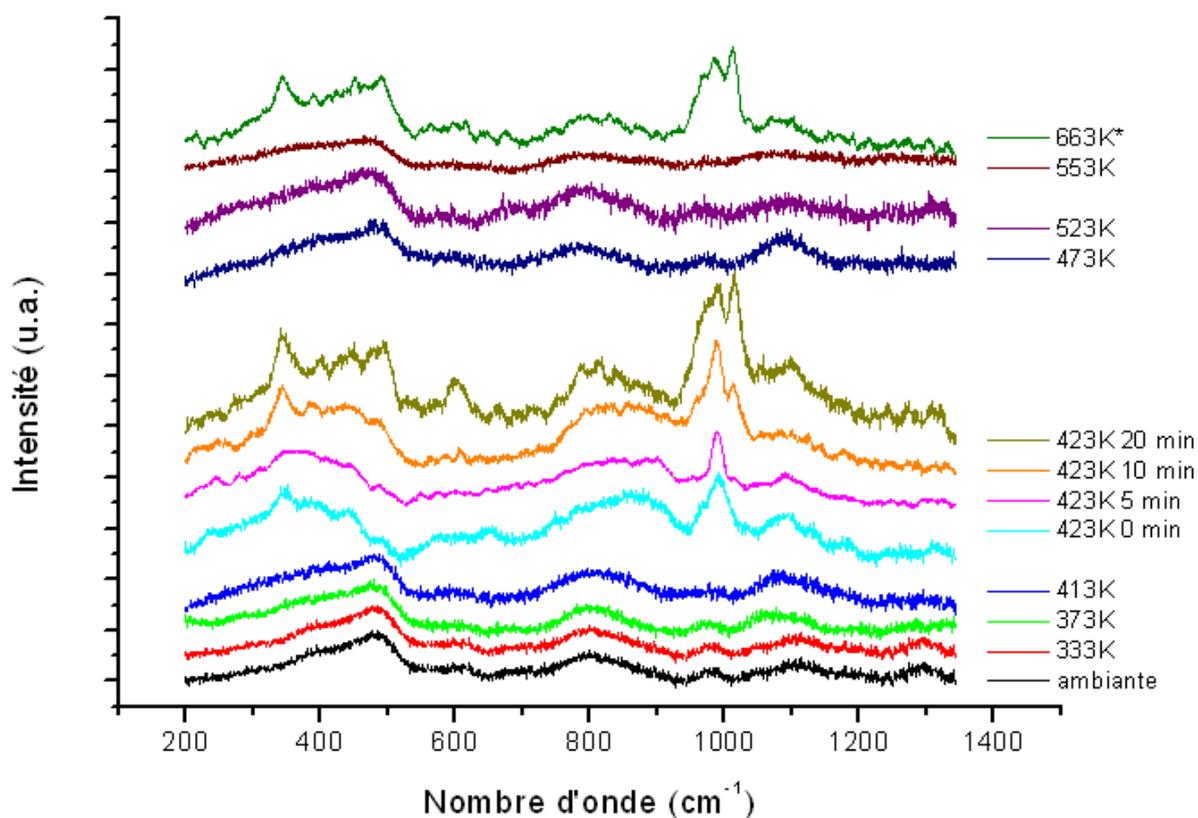


Figure 16 : Spectres Raman enregistrés durant la calcination sous O₂ du mélange mécanique rhénium métal - Aérosil200 à différentes températures. Le spectre à 663 K a été enregistré sur un autre grain.

A température ambiante sous flux d'oxygène et jusqu'à 423 K, on ne distingue que les bandes Raman de la silice.

A 423 K, nous avons observé une modification du spectre. Deux nouvelles bandes localisées autour de 343 et 990 cm^{-1} ainsi qu'un épaulement vers 966 cm^{-1} sont apparus. Ces modes sont caractéristiques de la phase supportée, sans pour autant avoir été identifiés précisément dans la littérature. Nous avons vu plus haut qu'en présence d'eau, les liaisons terminales $\text{Re}=\text{O}$ des oxydes de rhénium participaient à une elongation symétrique $\nu_{\text{S}}(\text{Re}=\text{O})$ et antisymétrique $\nu_{\text{AS}}(\text{Re}=\text{O})$ observées à 970 et 920 cm^{-1} respectivement. En conditions complètement déshydratées, des modes sont observés à des nombres d'onde plus élevés, à 977 et 1010 cm^{-1} (104). Notre cas semble refléter un degré d'hydratation intermédiaire où la phase supportée n'est pas complètement solvatée, mais se trouve néanmoins en interaction avec des molécules d'eau. La bande à 340 cm^{-1} , quant à elle, correspond au mode de déformation des liaisons $\delta(\text{O}-\text{Re}-\text{O})$.

Après 5 min sous oxygène pur à 423 K, le spectre a évolué rapidement de telle sorte qu'après 10 minutes, nous avons observé une nouvelle bande d'élongation autour de 1015 cm^{-1} . Nous avons aussi observé une bande 600 cm^{-1} , absente partout ailleurs...

Le spectre Raman n'évoluant plus à 423 K, nous avons terminé le palier en température pour reprendre le chauffage. Entre 473 et 623 K, nous n'avons pas été en mesure de détecter de modes relatifs à la phase oxorhénate. Sur un autre grain, nous avons finalement enregistré un spectre à 663 K qui présente les mêmes caractéristiques que le dernier spectre enregistré à 423 K.

Cette expérience a permis de montrer que la déposition de la phase oxyde de rhénium a lieu à une température supérieure à la première désorption importante d'eau et inférieure à la température de volatilisation de Re_2O_7 (523K). Il ne s'agit donc pas purement d'un procédé de type CVD. Le dépôt d'oxyde de rhénium sur la silice ne passe pas par l'intermédiaire de l'anion ReO_4^- et se produit alors qu'une première couche d'eau d'hydratation est désorbée de la surface. On n'observe pas d'état stationnaire au cours du chauffage et nous avons même « perdu » le signal du rhénium. Cela peut être dû à un mouillage hétérogène à l'échelle du de la résolution en xy de la surface de la silice par l'oxyde de rhénium ou à une désorption induite par le laser.

Par ailleurs, un des résultats marquants de cette expérience est l'enregistrement de spectres Raman d'oxyde de rhénium supportés qui ne présentent ni les modes de vibration de ReO_4^- solvaté, ni ceux d'oxydes de rhénium supportés en condition déshydratées, mais une fréquence de vibration intermédiaire.

2.3.2.2 Analyse élémentaire et dosage du rhénium par ICP-AES

Le rhénium est un métal dont les oxydes sont volatiles, et notamment le Re_2O_7 dont la sublimation, lors des étapes de calcination, est bien connue (117)(118)(119). En effet dès 523 K, le rhénium s'oxyde et se volatilise sous forme de Re_2O_7 . C'est pourquoi il est indispensable d'évaluer la teneur réelle des catalyseurs préparés au moyen d'analyses élémentaires par ICP-AES. Ces dernières ont été réalisées par le service central d'analyses après calcination pour déterminer les teneurs « réelles » en rhénium des catalyseurs (Tableau 13). Le tableau suivant inclut aussi les résultats obtenus par X. Sécordel sur les catalyseurs au rhénium supporté sur deux anatases commerciales (TiO_2), différant par leurs surfaces spécifiques. La Hombikat K03 (Sachtleben) développe 93 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ et qui a permis de synthétiser les catalyseurs RK03M et la Hombikat F01, 254 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, qui a permis de synthétiser les catalyseurs RF01M. Rappelons que tous ces catalyseurs ont suivi le même

processus de synthèse par mélange mécanique décrit plus haut, et que les variables pertinentes que nous suivons, sont les teneurs initiales en rhénium et la surface spécifique.

A200		K03		F01	
227 m ² .g ⁻¹		93 m ² .g ⁻¹		254 m ² .g ⁻¹	
RA200M		RK03M		RF01M	
pourcentage de Re théorique	pourcentage de Re mesuré	pourcentage de Re théorique	pourcentage de Re mesuré	pourcentage de Re théorique	pourcentage de Re mesuré
1	0.96	2.6	2.2	2.6	2.2
2.5	2.2	7.4	6.9	7.4	6.9
5	4.6	10	7.7	10	9.8
7.5	6.6	20	8.2	20	15.7
10	9.7				
20	10.6				

Tableau 13 : Pourcentages massiques en rhénium ($\pm 0.1\%$) sur différents supports, avant et après calcination et surfaces spécifique des supports ($\pm 10 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$)

La désorption d'oxyde de rhénium significative pour tous les catalyseurs préparés avec une teneur initiale supérieure à 10%. Ce phénomène est d'ailleurs visible en sortie de réacteur, et il se matérialise par un dépôt sombre contenant des oxydes mixtes de rhénium. Il apparaît à première vue que plus la teneur initiale est élevée, plus la perte relative de rhénium est importante et plus le dépôt en sortie du réacteur de calcination est sombre.

Le tracé de la teneur mesurée en rhénium en fonction de la teneur théorique pour les trois catalyseurs est présenté sur la Figure 17.

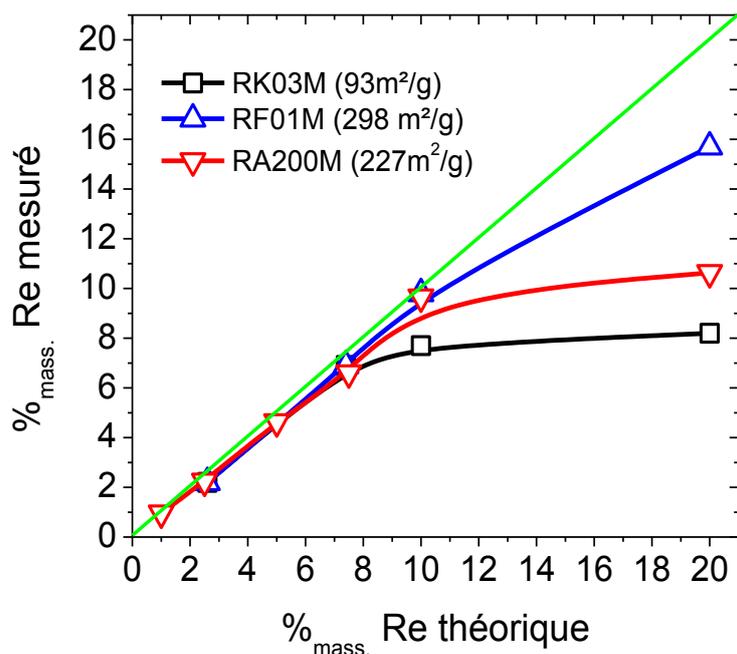


Figure 17 : Teneur finale en Rhénium sur différents supports, après calcination, en fonction de la teneur initiale. En vert : identité

A faible teneur, les teneurs finales en rhénium de tous les catalyseurs présentés suivent une même droite très proche de l'identité. En effet, en deçà de 8% en masse de rhénium, la perte de rhénium est très faible dans les trois cas et il semble que le mécanisme d'adsorption de l'oxyde de rhénium à la surface du support soit complètement indépendant de la nature du support lui-même et de sa surface spécifique.

Lorsque l'on augmente la teneur de rhénium introduite, on assiste à un décrochement des courbes par rapport à l'identité. Ce décrochement semble d'autant plus rapide que la surface spécifique du support est faible. Cette observation correspond à une probable saturation de la surface du support pour une teneur mesurée en rhénium proche de 8, 10 et 16% massique pour les supports K03, A200 et F01, respectivement (Figure 17). Il apparaît ici que la nature chimique et les propriétés fonctionnelles de la surface des différents supports ne jouent pas un rôle prédominant dans l'adsorption de la phase oxorhénate. Au contraire, il semble que seule la surface spécifique du support conditionne l'adsorption de cette dernière.

Afin de pousser plus avant cette proposition, nous avons repris les teneurs maximales en rhénium obtenues par Xavier Sécordel sur des catalyseurs RALU_xxxxM préparés à partir d'un mélange initial contenant 20% massique en rhénium. Les échantillons diffèrent les uns des autres par la température de calcination de l'alumine précédant l'étape de mélange mécanique, d'où la notation RALU_xxM. Ce procédé permet d'obtenir des

alumine développant différentes surfaces spécifiques. Le Tableau 14 regroupe les résultats obtenus.

Catalyseur	Surface spécifique (± 10 $m^2 \cdot g^{-1}$) du support	Pourcentage de Re théorique	Pourcentage de Re mesuré
RALU_873M	356	20	16
RALU_1073M	298	20	14.1
RALU_1273M	131	20	10.6
RALU_1473M	7	20	0.7

Tableau 14 : Teneur finale en rhénium sur des alumines d'aires spécifiques différentes, après calcination, en fonction de la teneur initiale.

Si l'on compile les teneurs massiques maximales obtenues pour l'ensemble des matériaux présentés ci-dessus, on trouve une corrélation nette entre cette teneur limite et la valeur de la surface spécifique du support (Figure 18).

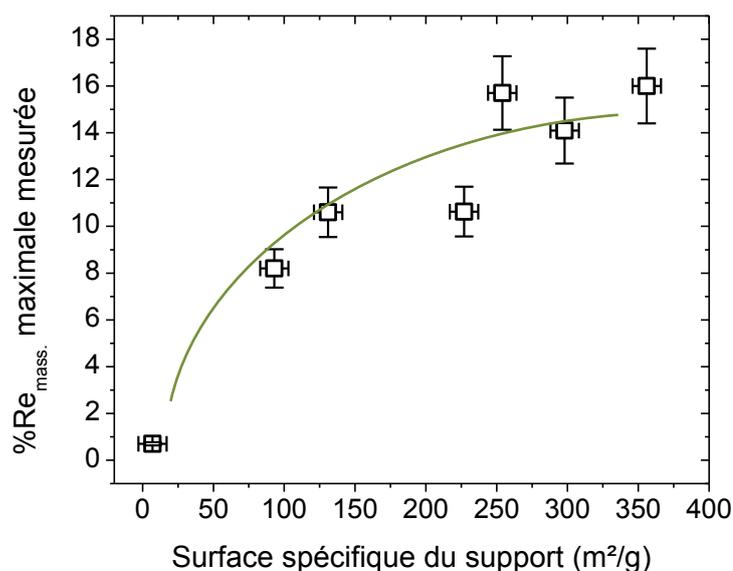


Figure 18 : Corrélation entre la surface spécifique des supports et la teneur maximale en rhénium des catalyseurs.

Cette corrélation n'est pas linéaire et suggère que la nature des fonctions de surface, c'est-à-dire le support lui-même, joue un rôle probablement secondaire, mais pas négligeable pour autant. En effet, en considérant les taux de couverture limite, on se rend compte qu'ils sont en moyenne supérieurs dans le cas du support anatase et plus faibles pour l'alumine, le support Aerosil200 occupant une place intermédiaire (Figure 19).

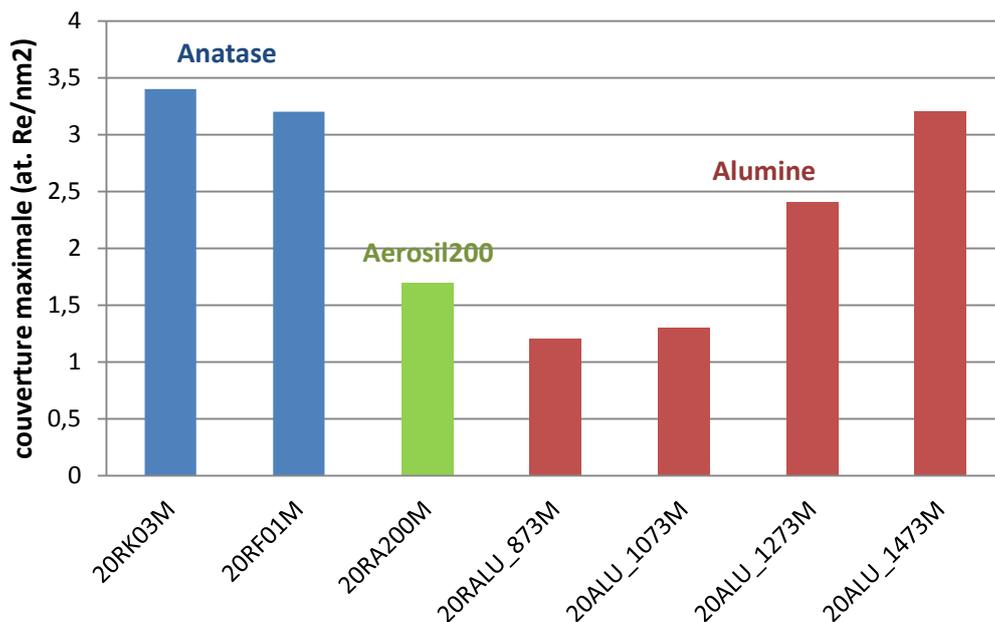


Figure 19 : Couverture maximale en rhénium de l'ensemble des catalyseurs mentionnés au cours de l'étude.

2.3.2.3 Analyses thermiques ATG-AED

L'étude précédente était consacrée à la perte de rhénium par volatilisation au cours de l'étape de calcination à 673 K pendant 6 h sous O₂, étape qui conclut la préparation de ces derniers par mélange mécanique. Par la suite, les catalyseurs seront potentiellement remis à l'air, activés à 623K et subiront une série de tests catalytiques à différentes températures jusque 573K. On pourrait s'attendre à ce que ces opérations, menées à des températures toutes inférieures à 623K, ne donnent pas lieu à des pertes de rhénium supplémentaires. Afin de s'en assurer, nous avons soumis deux catalyseurs remis à l'air après préparation, 5RA200M et 20RA200M, à une analyse thermogravimétrique. Le premier se caractérise par une couverture (0.66 at.Re/nm²) plus de deux fois inférieure au taux limite (1.51 at.Re/nm²), atteint dans le second matériau.

La procédure retenue pour les analyses thermogravimétrique est la suivante : chauffage sous un flux de 5% d'oxygène dans de l'azote, depuis la température ambiante jusqu'à 673 K, à 5 K.min⁻¹, puis maintien d'un palier à cette température pendant 1 h. les résultats des analyses ATG-AED obtenus sur les catalyseurs 5RA200M et 20RA200M sont présentés en Figure 20 et Figure 21, respectivement.

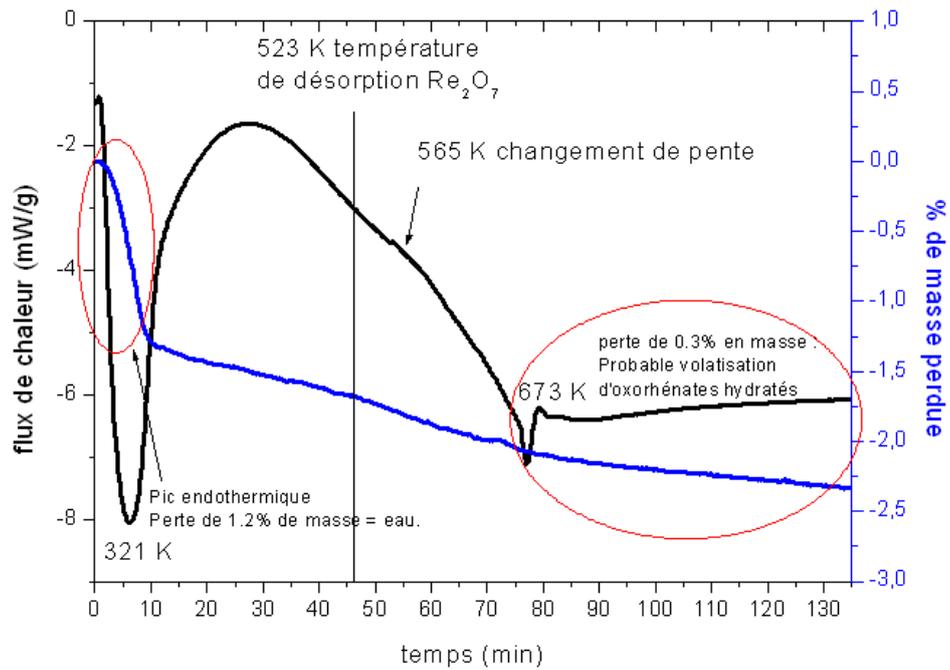


Figure 20 : Courbe ATG (Bleu) et AED (noir) du catalyseur 5RA200M après calcination sous O_2 à 673 K pendant 6 h.

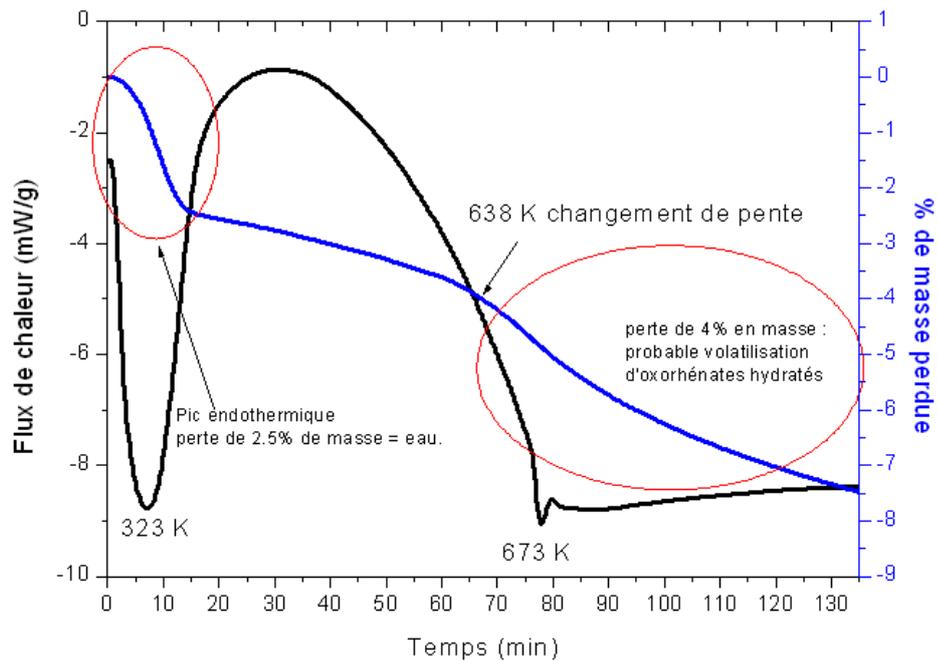


Figure 21 : Courbe ATG (Bleu) et AED (noir) du catalyseur 20RA200M après calcination sous O_2 à 673 K pendant 6 h.

Pour les deux catalyseurs, le profil de flux de chaleur est quasiment identique. On observe une endothermie permanente avec un seul pic notable à 323 K qui correspond à l'évaporation de l'eau physisorbée. Cela se traduit par une première perte de masse

importante autour de 323 K. Le pic à 673 K est très probablement un artéfact de manipulation et correspond à la stabilisation de la température à 673 K.

En ce qui concerne la perte de masse, on observe dans les deux cas une perte de masse rapide, puis un régime de perte de masse graduelle. La comparaison de ce profil avec le profil de désorption d'eau relevé lors de la déshydratation partielle du support fait état d'évolutions parallèles. En conséquence, nous proposons que la perte de masse que nous observons soit essentiellement imputable à la déshydratation du matériau.

Il est notable de remarquer que la perte de masse par désorption d'eau est d'autant plus élevée que la teneur en rhénium est grande. En effet, la perte de masse est plus faible sur 5RA200M que sur 20RA200M (1.5 contre 2.5% de perte de masse respectivement lors de la première étape et 1.5 contre 5% dans la seconde phase de désorption progressive) (Figure 22). Il n'est pas à exclure que les courbes de perte de masse soient affectées par la perte de rhénium par volatilisation de l'oxyde Re_2O_7 . Néanmoins, cela ne nous semble pas suffisant pour expliquer un tel écart. Nous proposons donc que le matériau soit d'autant plus hygroscopique que la couverture de sa surface par des oxydes de rhénium est grande. Cela est cohérent avec l'instabilité de l'oxyde cristallin Re_2O_7 à l'air et sa dissolution rapide en acide perrhénique en présence d'eau atmosphérique. Une fois hydratés, les oxydes de rhénium sont également encore plus volatils (103), ce qui explique pourquoi l'échantillon 20RA200M perd une masse trois fois plus importante que l'échantillon 5RA200M. Rappelons que le rapport de leurs teneurs mesurées expérimentalement est $\frac{10.6}{4.6} = 2.3$.

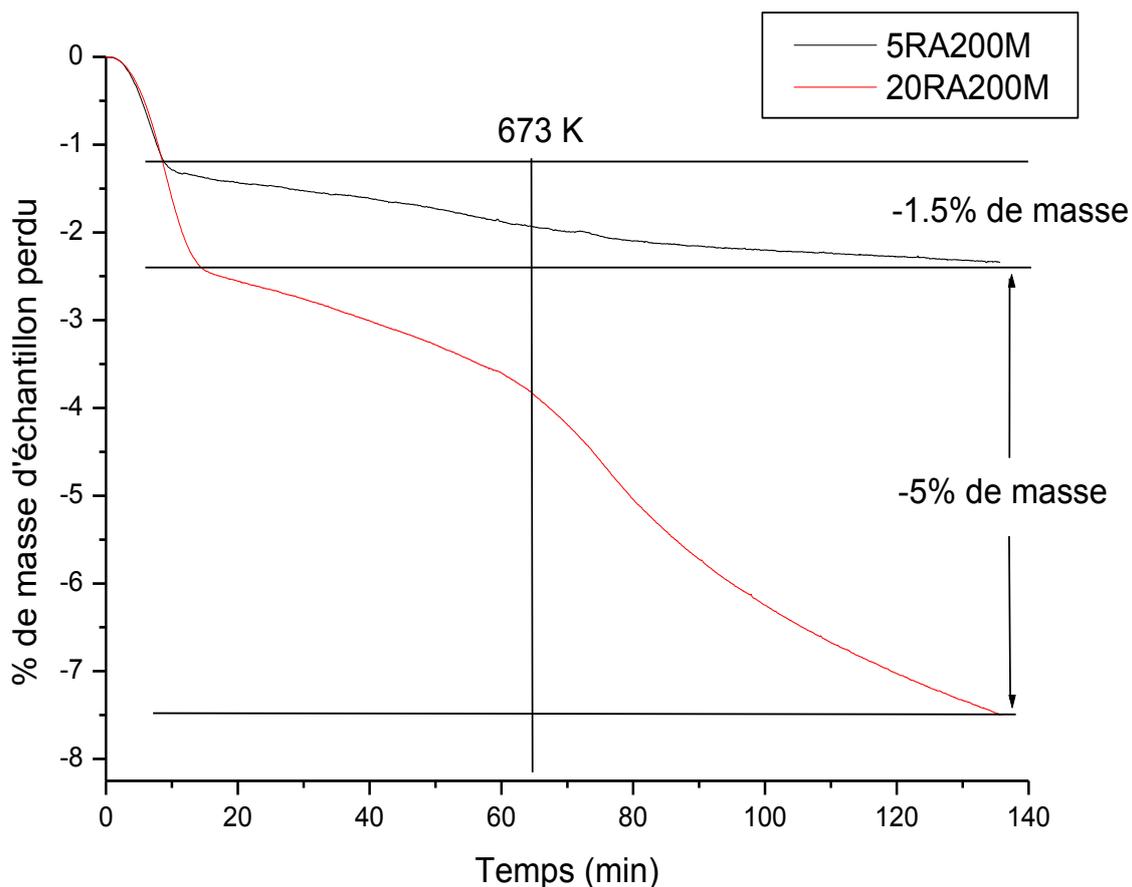


Figure 22 : courbes ATG comparées des catalyseurs 5 et 20RA200M

Cette proposition est également en accord avec l'observation d'un dépôt bleu foncé caractéristique d'une forme stable d'oxyde de rhénium amorphe. Ce dépôt est d'autant plus important que la teneur initiale en rhénium est grande.

Ces résultats indiquent que les catalyseurs désorbent de grandes quantités de rhénium, même après la calcination du solide, qui est pourtant l'étape effectuée à la plus haute température. Nous venons de montrer que si la phase supportée est hydratée, on assistera à une importante perte de rhénium par volatilisation de HReO_4 lors d'une nouvelle montée en température.

2.3.2.4 Structure des catalyseurs synthétisés remis à l'air par spectroscopie Raman *ex situ*

Une fois synthétisés, les catalyseurs ont été remis à l'air puis analysés en mode confocale au moyen d'un objectif 100X sur une lame de microscope. Dans ces conditions d'enregistrement, les catalyseurs sont complètement hydratés, comme le confirment les spectres présentés en Figure 23. Notons que pour enregistrer ces spectres, nous avons limité la puissance du faisceau sur l'échantillon à 50 μW et nous l'avons focalisé sur une surface d'échantillon d'environ 80 μm^2 .

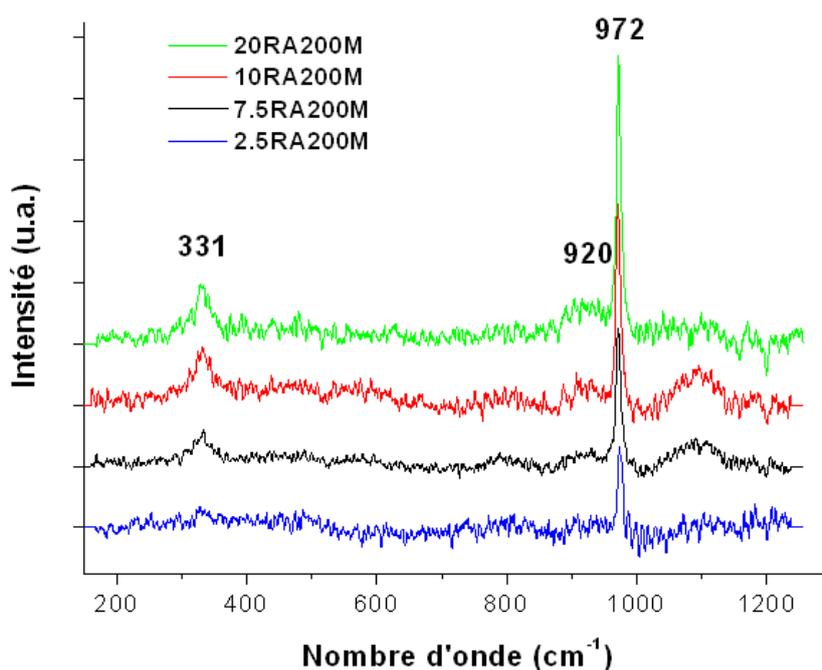


Figure 23 : Spectre Raman *ex situ*, en conditions hydratées, de catalyseurs xRA200M avec différentes teneurs en rhénium, après calcination sous O_2 pendant 6 h à 673 K.

Quelle que soit la teneur en rhénium de l'échantillon, on distingue trois bandes à 972, 920 et 331 cm^{-1} respectivement attribuées aux élongations symétrique et antisymétriques des bandes terminales $\text{Re}=\text{O}$, et le mode de déformation des liaisons $\delta(\text{O}-\text{Re}-\text{O})$. Ces bandes sont caractéristiques de la phase trioxorhénates en conditions hydratées Figure 9, comme dans l'acide perrhénique aqueux (91). Ces bandes deviennent plus intenses quand la teneur en rhénium augmente, si l'on garde les mêmes conditions d'acquisition (durée d'acquisition de 5*15s, en l'absence de filtre optique). On peut conclure qu'une fois remis à l'air, les oxydes de rhénium supportés sur silice adoptent automatiquement la structure de l'ion ReO_4^- en solution, et ce quelque soit la teneur en rhénium.

2.3.2.5 Spectroscopie d'absorption UV-vis

Après leur synthèse, certains catalyseurs, et notamment les plus chargés, sont visiblement colorés alors que la silice est visiblement blanche. Ces colorations peuvent être synonymes de la présence d'oxydes de rhénium à un degré d'oxydation inférieur à celui de l'ion ReO_4^- . En effet, l'oxyde de rhénium VI, ReO_3 est rouge et ReO_2 , l'oxyde de rhénium IV est gris foncé à noir. Le rhénium métallique est gris foncé.

L'oxyde cristallin de Re VII, Re_2O_7 , est vert clair, indiquant que la présence de liaisons Re-O-Re induit des transitions des électrons d. Cet oxyde se décompose très rapidement à l'air en acide perrhénique aqueux dans lequel les espèces ReO_4^- sont transparentes dans le visible. Pour autant, le groupement ReO_4^- complètement hydraté en configuration tétraédrique (Td) présente deux fines bandes de transfert de charge $\text{Re} \leftarrow \text{O}$ dans l'ultraviolet à 205 et 235 nm(71)(120).

Les spectres des catalyseurs 5RA200M et 20RA200M remis à l'air ont été enregistrés en réflectance diffuse au moyen d'une sphère d'intégration. Les spectres présentés en absorbance sont visibles sur la Figure 24.

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{k}{s}$$

Équation 13 : Fonction Kubelka-Munk(121).

Il est à noter que le spectre de l'aérosil, enregistré dans les mêmes conditions, n'a montré qu'une très faible absorption sur le domaine d'étude. Préalablement, nous avons enregistré le spectre d'un disque de PTFE poli comme référence à 100% de réflectance.

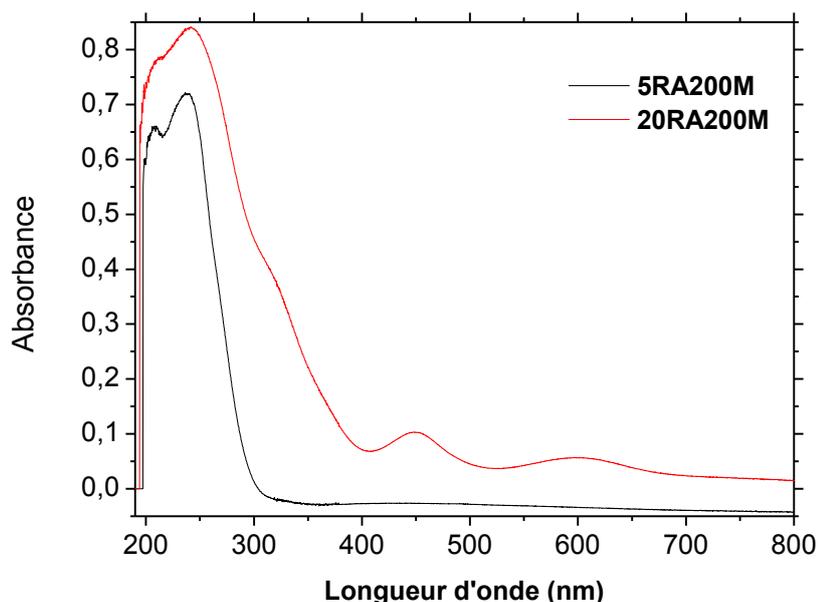


Figure 24 : Spectres UV-vis en réflexion diffuse des catalyseurs 5RA200M, 20RA200M, remis à l'air.

L'aérosil200 présente une absorbance marginale. Les bandes d'absorption que nous voyons donc sur les spectres des catalyseurs sont dues aux oxorhénates présents à leur surface. Comme attendu après une calcination à 673 K sous oxygène pur pendant 6 h, les bandes de transfert de charge $\text{Re} \leftarrow \text{O}$ observées à 207 et 238 nm et caractéristiques des groupements ReO_4^- hydratés en conformation Td dominant largement le spectre d'absorption des deux catalyseurs présentés. Ce sont d'ailleurs les seules bandes que l'on peut distinguer sur 5RA200M.

Ces résultats sont une confirmation qu'après remise à l'air, la phase oxorhénate supportée sur aerosil200 est complètement hydratée, ce qui n'était pas tout à fait le cas pour les catalyseurs Re/TiO_2 préparés par Xavier au cours de sa thèse (46).

En revanche, le spectre d'absorption de 20RA200M présente d'autres bandes : un épaulement à 320 nm et deux bandes observées dans le visible, à 446 et à 600 nm. Ces résultats reflètent la coloration observée de cet échantillon en fin de calcination.

Nous mettons ici en évidence que la structure de la phase supportée est strictement modifiée par la teneur en rhénium. Alors qu'il est évident que l'échantillon de basse teneur 5R200M ne contient que des espèces isolées $\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4^-$ hydratées, l'échantillon 20RA200M retient nécessairement d'autres structures.

Il n'est pas exclu qu'à haute teneur, ces bandes soient dues à la présence d'oligomères de rhénium, même si cette hypothèse souffre de la grande volatilité des dimères Re_2O_7 . Par ailleurs, Edreva-Kardjieva et Andreev (90) ou encore Andreini et al. (122) ont proposé l'existence de plusieurs formes réduites d'oxydes de rhénium supportés. A la lueur de leurs conclusions, on pourrait également attribuer l'épaule autour de 350 nm à un oxyde mixte de formule $\text{ReO}_x\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_5$. Cela est en accord avec l'augmentation de l'intensité de l'épaule avec la teneur en rhénium des échantillons. Les bandes à 600 et 446 nm, quant à elles, peuvent être attribuées à la présence de rhénium aux degrés d'oxydation +VI et +IV. Cette dernière hypothèse peut être discutée par le fait qu'il est assez peu probable que le rhénium se maintienne dans un état réduit lors d'un chauffage à 873 K sous oxygène. Enfin, nous pouvons proposer, comme Xavier Sécordel, la présence d'oxydes oligomériques supportés dans lesquels le rhénium présente plusieurs degrés d'oxydation. Cette hypothèse de l'existence d'oxydes de rhénium supportés de valence mixte pour de fortes teneurs devra elle aussi être questionnée par des techniques électroniques complémentaires (Absorption X, XPS...). On pourra également sonder les propriétés redox des phases supportées et récolter des informations supplémentaires de manière indirecte.

2.3.2.6 Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

2.3.2.6.1 Conditions expérimentales

Une série de catalyseurs préparés avec différentes teneurs en rhénium a été analysée par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X après calcination et remise à l'air. Précisons ici que cette analyse s'effectue sous vide secondaire, et que par conséquent, les phases supportées sont potentiellement partiellement déshydratées. Pour nos mesures, la bande 2p du silicium, à 103,8 eV a servi de référence pour la calibration des énergies de liaison au dépende de la bande 1s du carbone. En effet, la nature de contaminant du carbone le rend difficilement contrôlable et quantifiable. La décomposition du spectre a suivi les règles précédemment établies dans l'étude de X. Sécordel sur ses catalyseurs à base de rhénium (46) :

- L'écart entre chaque composante du doublet spin-orbite $\text{Re } 4f_{7/2-5/2}$ a été fixé à 2,4 eV.
- L'intensité relative de la bande $4f_{5/2}$ de Re étant égale à $\frac{3}{4}$ de celle de la bande $4f_{7/2}$ de Re.
- Les largeurs à mi-hauteur des bandes 4f de Re sont considérées comme identiques ; la valeur de ce paramètre étant laissé libre entre 1,0 et 3,0 eV maximum.

- Une ligne de base de Shirley a été utilisée pour modéliser les composantes de chaque bande.

Les décompositions des spectres XPS des échantillons 1RA200M, 2.5RA200M, 7.5RA200M et 10RA200M sont représentés sur la Figure 25. Les énergies de liaison de Re $4f_{7/2}$ obtenues pour chaque catalyseur ont été comparées aux énergies de liaisons de composés de référence dont le degré d'oxydation du rhénium est bien identifié (Re^0 , ReO_2 , ReO_3 , Re_2O_7). L'identification du degré d'oxydation du rhénium de nos catalyseurs s'appuiera sur ces valeurs de référence (86) rappelées dans le Tableau 11.

composés	Re $4f_{7/2}$
Re^0	40,5
	40,7
ReO_2	42,5
	43,2
	43,3
ReO_3	44,3
	44,5
Re_2O_7	46,9
	46,8
	46,5

Tableau 15 : Quelques énergies de liaison (eV) pour Re $4f_{7/2}$ publiées, ainsi que différentes oxydes de rhénium massiques C 1s = 285.0 (86).

2.3.2.6.2 Résultats

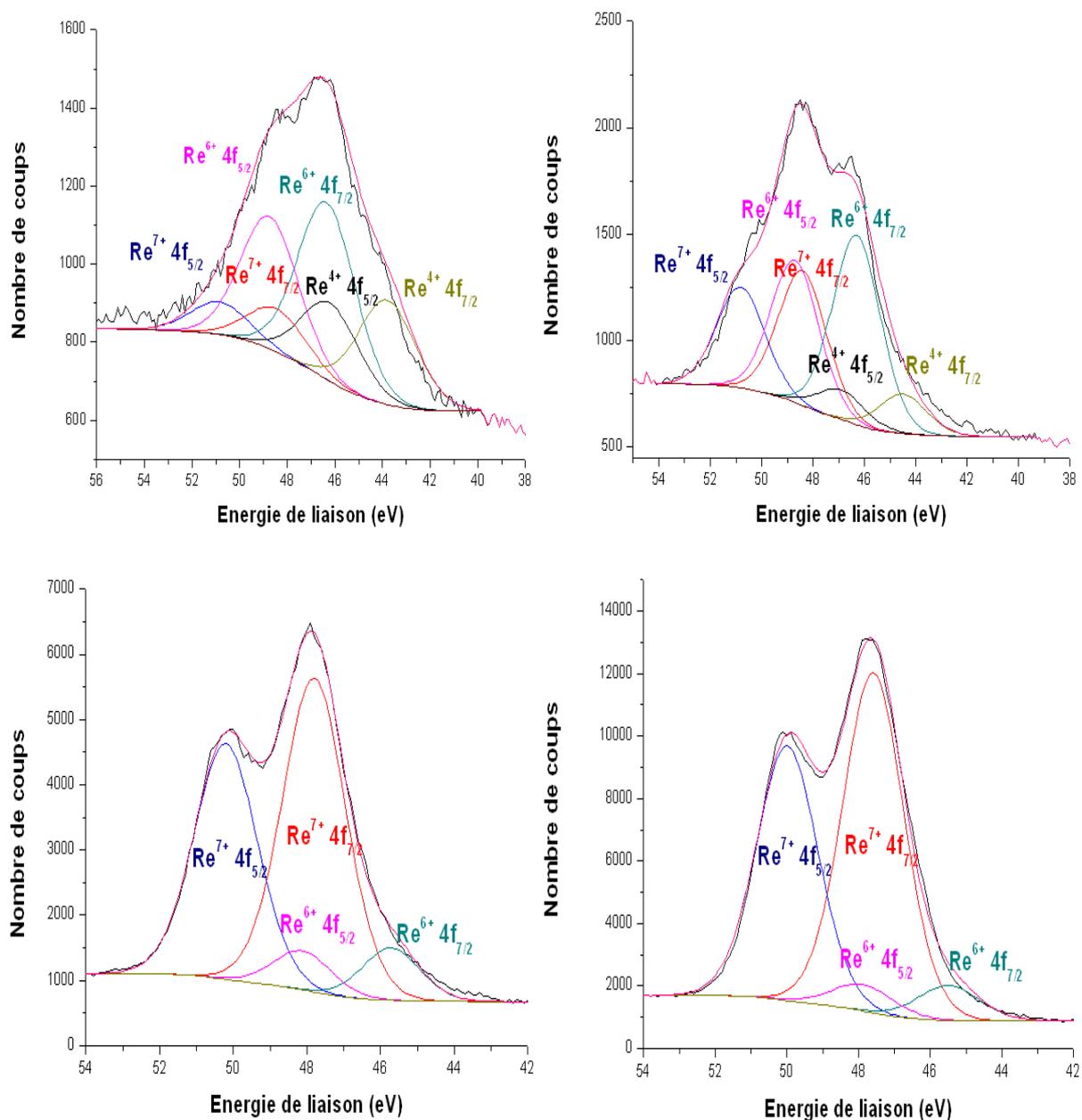


Figure 25 : Décompositions des bandes 4f du rhénium des catalyseurs calcinés, puis remis à l'air. De gauche à droite : (en haut) 1RA200M, 2.5RA200M, (en bas) 7.5RA200M et 10RA200M.

Comme attendu, les intensités des bandes 4f du rhénium augmentent significativement avec la teneur en rhénium.

Nous avons déterminé la teneur atomique en rhénium dans les échantillons étudiés en identifiant et en quantifiant les autres constituants des échantillons que sont le silicium, l'oxygène et le carbone de contamination. Les bandes 2p du silicium, 1s de l'oxygène et 1s du carbone ont été enregistrés et pris en compte dans le calcul des différentes

concentrations atomiques. Le Tableau 16 résume l'ensemble des concentrations calculées des différents éléments, sur les différents échantillons.

catalyseurs	Teneur mesurée en rhénium des catalyseurs (%)	Bandes	% atomique	% massique	Analyses ICP-AES (% massique)	Rapport atomique O/Si	Rapport atomique Re/Si
1RA200M	0.96	Si2p	29,4	40,9		2,2	0,02
		O1s	65,5	51,2			
		Re4f	0,5	4,4	0,96		
		C1s	5,7	3,4			
2.5RA200M	2.25	Si2p	26,3	36,8		2,3	0,03
		O1s	60,5	48,3			
		Re4f	0,8	7,4	2,25		
		C1s	12,5	7,5			
7.5RA200M	6.60	Si2p	27,3	33,1		2,2	0,09
		O1s	60,9	42,0			
		Re4f	2,5	21,2	6,6		
		C1s	9,2	4,8			
10RA200M	9.70	Si2p	26,6	29,7		2,4	0,14
		O1s	64,1	40,7			
		Re4f	3,6	26,9	9,6		
		C1s	5,7	2,7			

Tableau 16 : Concentrations atomiques et massiques calculées des composants des échantillons xRA200M analysés, d'après la spectroscopie XPS et analyses ICP-AES.

Nous pouvons noter grâce à ces résultats que la composition de notre support est bien retranscrite. En effet, les oxorhénates sont censés être supportés sur de la silice (SiO₂), et cela se retrouve bien dans les chiffres, car nous observons un rapport de pourcentage atomique O/Si proche de 2. Nous pouvons aussi noter que ce rapport augmente avec la teneur en rhénium des catalyseurs. Nous passons ainsi de 2,2 à 2,4 en passant d'une teneur en rhénium de 0,96 % massique à environ 10 % massiques. Cette augmentation est tout à fait normale, étant donné que ce rapport prend en compte les oxygènes issus de la structure du support et des oxorhénates.

De la même façon, le rapport de pourcentage atomique Re/Si évolue dans le même sens, comme attendu. Cependant, traduites en pourcentage massiques, les teneurs en rhénium sont relativement éloignées de celles mesurées en analyses ICP. Ce résultat est dû au fait que la spectroscopie XPS est exclusivement une analyse de surface, par conséquent, elle ne retranscrit donc pas la composition du « cœur » de l'échantillon. De plus, les

oxorhénates sont accrochés en surface de support, il est donc logique de trouver des teneurs en rhénium plus élevés via l'analyse XPS. Enfin, les quantités de carbone de contamination ne suivent pas de logique particulière car elles ont des origines diverses. Elles ont, tout de même, été calculées pour éviter de fausser la quantification des autres éléments.

Dans l'optique de déterminer l'état d'oxydation des catalyseurs en fonction de leur teneur en rhénium, une décomposition des bandes $4f_{7/2}$ et $4f_{5/2}$ du rhénium a été réalisée (figure 15). Grâce à cette décomposition, nous avons pu déterminer les différents types et les quantités d'oxydes présents à la surface de nos catalyseurs après calcination sous oxygène pur à 673 K pendant 6 h, et remise à l'air.

Le Tableau 17 résume les résultats obtenus après décomposition des spectres des échantillons selon les principes décrits plus haut. Rappelons que les pourcentages atomiques calculés ne tiennent compte que de l'aire des bandes 4f du rhénium.

		Re $4f_{7/2}$								
		Re IV			Re VI			Re VII		
catalyseurs	durée d'analyse (min)	Energie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	% atomique	énergie (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	% atomique	Energie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	% atomique
1RA200M	25	44,3	2,2	18,4	46,8	2,2	69,6	48,9	2,2	12,0
1RA200M	75	43,8	2,8	32,2	46,3	2,8	54,4	48,4	2,8	13,4
2.5RA200M	46	44,5	2,2	10,8	46,3	2,2	52,2	48,4	2,2	37,0
7.5RA200M	23				45,7	1,8	13,0	47,8	2,0	87,0
7.5RA200M	75				45,2	2,3	18,2	47,5	2,5	81,8
20RA200M	26				45,5	2,0	9,2	47,6	2,0	90,8
10RA200M	75				45,5	2,2	18,2	47,5	2,2	81,8

Tableau 17 : Décomposition des spectres XPS de catalyseurs en fonction de la teneur en Re et de la durée d'analyse, après synthèse puis remise à l'air.

A la lecture du tableau 6, on s'aperçoit de plusieurs choses concernant les énergies de liaison :

- Tout d'abord, quel que soit l'oxyde, globalement on se rend compte que l'énergie de la bande $4f_{7/2}$ augmente lorsque la teneur en rhénium diminue. Si l'on prend, par exemple celle du Re VII, on passe d'une position à 47,5 eV pour les catalyseurs chargés à environ 10 % massiques à 48,9 pour ceux chargés à environ 1 % massique, soit +2,4 eV..

- On constate ensuite que les énergies de liaison de ces mêmes bandes, quel que soit l'oxyde étudié, sont environ 2 eV plus importantes que celles issues d'oxydes massiques (tableau 4). Nous avons donc, expérimentalement, autour de 44 eV pour Re VI, 46 eV pour Re VI et enfin 48 eV pour Re VII.

La variation des énergies de liaison (et donc des énergies cinétiques) observée est due au support. En effet, si l'on considère Équation 14 qui retranscrit l'énergie des électrons mesurée en spectroscopie XPS, nous pouvons affirmer que l'aérosil agit comme un isolant qui a pour effet d'augmenter l'énergie de liaison et donc de baisser l'énergie cinétique des électrons éjectés de l'échantillon.

$$h\nu = E_c + E_l = 1486,6 \text{ eV}$$

Équation 14 : Energie des électrons issus de la couche K_α de l'aluminium.

Dans cette équation E_c représente l'énergie cinétique des électrons éjectés de l'échantillon et E_l , leur énergie de liaison. La somme de ces énergie est égale à celle des électrons éjectés de la source (anode aluminium $K_\alpha = 1486,6 \text{ eV}$), où h est la constante de Plank et ν , la fréquence des électrons..

Il apparait aussi que la mise sous vide favorise la diminution de la quantité de Re VII à la surface de l'échantillon, au profit d'oxorhénates plus réduits. Ce phénomène est d'autant plus prononcé que l'on diminue la teneur totale en rhénium du catalyseur. Nous pensons en effet qu'après l'étape de calcination sous oxygène pur à 673 K pendant 6 heures (et remise à l'air), seul le Re VII est présent dans les catalyseurs les moins chargés. Toute réduction supplémentaire est donc supposée imputée aux conditions opératoires liées à la prise de spectres en XPS. Pour les catalyseurs 20, 10 et 7.5RA200MM, on ne distingue, après décomposition que du Re VII et du Re VI. Mais pour les catalyseurs les moins chargés (2.5 et 1RA200MM) on voit aussi apparaître du Re IV en quantité non négligeable. En effet pour ces deux catalyseurs, si les quantités de Re VI restent globalement identiques, celle de Re IV passe du simple au triple (de 10,8 à 32,2 % atomiques) en diminuant la teneur en rhénium, le tout au dépend du Re VII.

Sachant que la mise sous vide, combinée au bombardement par un faisceau continu de rayons X, ont pour conséquence de réduire les échantillons, nous avons repassé les catalyseurs pour étudier la tenue de nos catalyseurs en conditions de prise de spectre. Pour ce faire, nous avons considérablement augmenté la durée d'analyse, et donc la durée sous faisceau des catalyseurs. Et effectivement, comme nous pouvons le constater dans le Tableau 17, pour les catalyseurs 20 et 10RA200M (qui ont une teneur réelle très proche

autour de 10 % massiques, voir paragraphe 2.3.2.2) quand l'on triple la durée d'analyse le pourcentage de Re VI augmente de +9% au détriment de celui du Re VII. On constate aussi une augmentation, moins importante, de +5,2% concernant le catalyseur 7,5RA200MM.

Ces résultats sont confirmés par l'étude de la cinétique de réduction de ce dernier sous le faisceau de rayons X, dont les résultats sont présentés Figure 26. Pour cette étude, nous avons effectué des cycles de prise de spectres consécutifs, dans les mêmes conditions et sur le même point de l'échantillon, toutes les 30 minutes. Ceci afin d'avoir à la fois un rapport signal sur bruit qui nous permettrait de décomposer sans ambiguïté les spectres brutes, mais aussi pour impacter le moins possible l'échantillon.

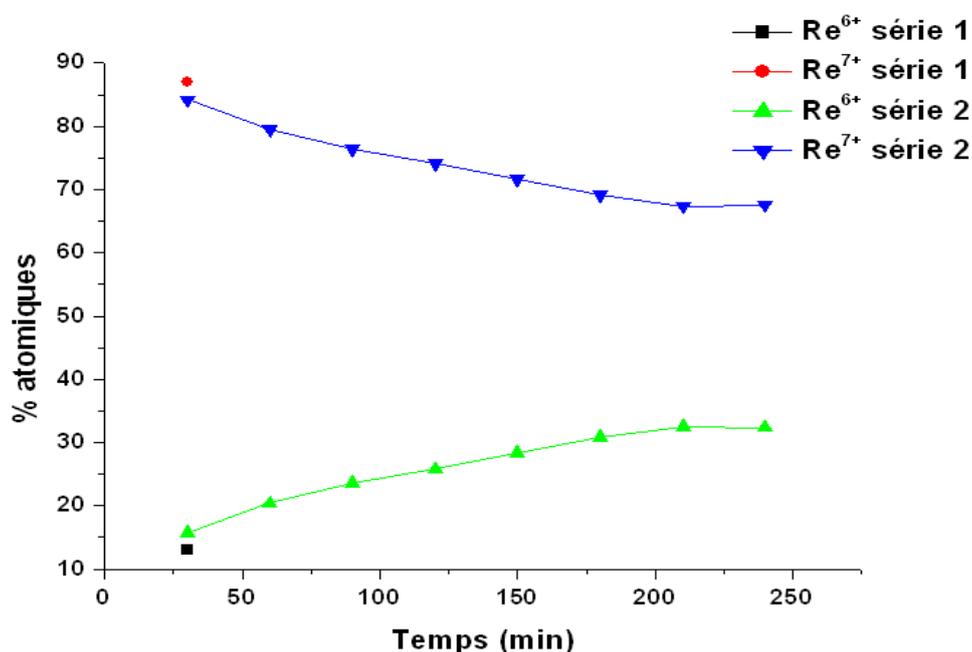


Figure 26 : Evolution des % atomiques en Re +VI et +VII en fonction du temps passé sous vide et sous faisceau de rayons X déduit des spectres du catalyseur 7.5RA200M.

La série 1 correspond aux résultats obtenus sur le catalyseur 7.5RA200MM après 23 minutes présentés dans le Tableau 17. La série 2 quant à elle, correspond à une analyse sur le même catalyseur mais focalisé sur un autre grain. Elle contient notamment les valeurs obtenues après 75 minutes, présentes dans le Tableau 17.

On se rend compte que même si après 210 min les changements observés sur le catalyseur sont considérables (réduction d'environ 20% du Re VII présent à la surface du catalyseur), après 30 min de prise de spectre, l'évolution de l'échantillon est plutôt minime étant donné que l'on ne perd que -4,6% de Re VII, d'autant plus la marge d'erreur au niveau de la quantification des éléments grâce à la spectroscopie XPS est de $\pm 5\%$.

Grâce aux valeurs issues du Tableau 17, nous pouvons déterminer le « Degré d'Oxydation Moyen » de chaque catalyseur (Tableau 18) en utilisant l'Équation 15. Nous pourrions ainsi en déduire le nombre d'électrons nécessaires à la réduction totale de chaque catalyseur et le comparer aux valeurs issues de la RPT.

$$DOM = \sum_{n=4,6,7} (\% \text{ atomique} \times \text{degrés d'oxydation de Re}^{n+})$$

Équation 15 : Degrés d'Oxydation Moyen des catalyseurs.

catalyseurs	durée d'analyse (min)	Re IV	Re VI	Re VII	DOM
		% atomique	% atomique	% atomique	
1RA200M	25	18.4	69.6	12	5.8
1RA200M	75	32.2	54.4	13.4	5.5
2.5RA200M	46	10.8	52.2	37	6.2
7.5RA200M	23		13	87	6.9
7.5RA200M	75		18.2	81.8	6.8
20RA200M	26		9.2	90.8	6.9
10RA200M	75		18.2	81.8	6.8

Tableau 18 : Degrés d'Oxydation Moyen de chaque catalyseur après analyse XPS.

En conclusion, nous pouvons confirmer que les conditions de prise de spectre en spectroscopie XPS (mise sous vide et bombardement d'électrons) ont clairement un effet réducteur. Mais l'étude de la cinétique de réduction du catalyseur 7,5RA200M montre bien qui est tout à fait possible d'exploiter les données issues de l'analyse XPS en choisissant un bon compromis condition réductrices/durée d'analyse. En effet, en observant la Figure 26 de plus près, nous notons que la réduction de l'échantillon observée au bout de 30 minutes d'analyse est relativement faible (<5%). En couplant ces résultats avec ceux du Tableau 17, nous constatons donc qu'après l'étape de calcination, les catalyseurs évoluent au contact de l'atmosphère, et se réduisent d'autant plus que la teneur en rhénium est faible. Ce constat est clairement visible quand, d'une part on observe le changement de coloration des catalyseurs les plus chargés (ils passent de blanc, violet), et d'autre part on analyse les résultats issus de la spectroscopie XPS. En effet, on ne distingue que du Re VII (largement majoritaire) et du Re VI sur les catalyseurs les plus chargés (7.5, 10 et 20RA200M), d'où la coloration observée, alors que sur les catalyseurs les moins chargés (2.5 et 1RA200M) on voit aussi apparaître du Re IV en quantité non négligeable au côté du Re VI (largement majoritaire), le tout au détriment du Re VII.

Notons que les quantités relatives des différents oxydes peuvent influencer sur la réactivité de nos catalyseurs car, comme nous l'avons montré plus haut (Paragraphe 1.4.1), une balance entre le couple redox $\text{Re}^{6+/7+} \leftrightarrow \text{Re}^{4+}$ et l'acidité du Re^{7+} est nécessaire à la formation de DMM.

2.3.2.7 Réduction programmée en température

Les spectroscopies d'absorption UV-vis et de photoémission d'électrons induite par rayonnement X nous conduisent à poser l'hypothèse de la présence d'entités oxorhénates dans lesquelles les atomes de rhénium présentent différents degrés d'oxydation selon la teneur du catalyseur. En complément de cette remarque, nous avons étudié la réductibilité du rhénium dans des catalyseurs de différentes teneurs au moyen d'une réduction en température programmée (RTP), en anglais : temperature programmed reduction (TPR), en suivant le protocole décrit ci-après :

Après synthèse, une masse d'environ 50 mg d'échantillon remis à l'air a été chauffée jusqu'à 673 K ($2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$), sous un mélange à 5% d' H_2 dans de l'argon pour un flux total de $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. La consommation d' H_2 en fonction du temps (et de la température de l'échantillon) a ensuite été évaluée par spectrométrie de masse. Les résultats des RPT sur les différents catalyseurs exprimés en nombre de moles d'hydrogène consommées pour la réduction du rhénium par minute sont visibles sur la Figure 27.

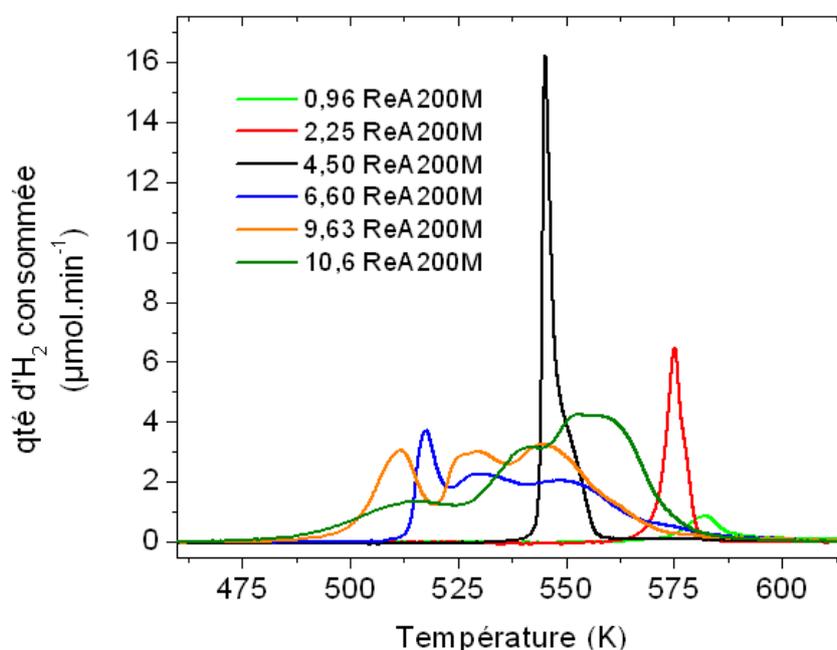


Figure 27 : Réduction Programmé en Température sous 5% H_2 dans Ar de catalyseurs xRA200M.

D'un point de vue quantitatif, la quantité d'H₂ consommée lors des RPT (représentée par l'aire sous les pics de réduction) évolue linéairement avec la teneur en rhénium Figure 28. Ceci indique donc que pour toutes les teneurs considérées, une part identique de rhénium a été réduite lors de la RPT.

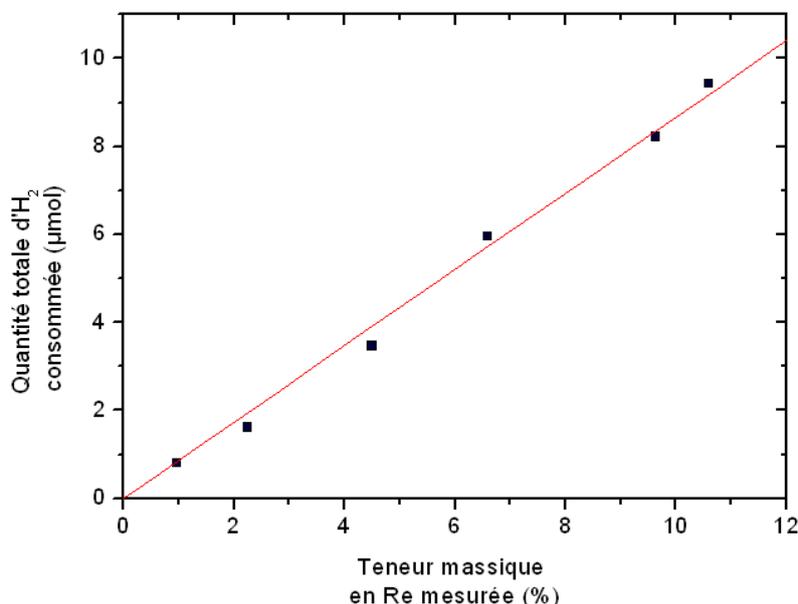
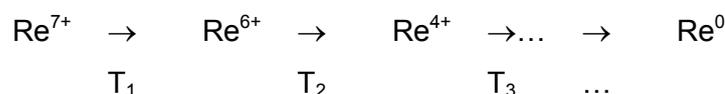
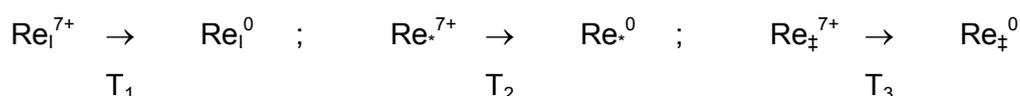


Figure 28 : Corrélation entre la quantité d'H₂ consommée lors des TPR sur les catalyseurs xRA200M en fonction de la teneur massique en Re mesurée.

D'un point de vue qualitatif, tous les profils présentés peuvent se décomposer en plusieurs courbes de Gauss élémentaires dont le nombre et la température caractéristique varient en fonction de la teneur en rhénium. Cette observation peut traduire l'existence de réductions successives, par exemple :



Une autre possibilité est la présence de groupements oxorhénates non-équivalents à la surface des catalyseurs. Par exemple :



Nous avons quantifié le nombre d'électrons échangés au cours de l'expérience, lors du chauffage. En moyenne, nous trouvons une valeur comprise entre 6.3 et 6.6, indiquant qu'il n'est pas exclu qu'une partie du rhénium se trouve, au départ de l'expérience, dans un état réduit au degré d'oxydation +VI, éventuellement +IV, ou alors qu'une partie du rhénium

ne soit pas complètement réduit au cours de la RPT. Il est à noter que le nombre d'électrons échangés n'évolue pas notablement avec la teneur en rhénium.

Les profils de RPT des catalyseurs à « faible » teneur, entre 1 et 5 % massique en rhénium (0.96RA200M, 2.25RA200M et 4.5RA200M) se caractérisent par un pic principal de réduction très intense et très étroit associé à un épaulement. La température de ce pic décroît linéairement lorsque la teneur augmente : 581 K pour 0.96RA200M, 574K pour 2.25RA200M et 545 K pour 4.5RA200M. Plus la teneur en rhénium augmente, plus les oxorhénates semblent se trouver dans des structures facilement réductibles. Cette proposition s'oppose à l'unicité structurale des oxydes de rhénium supportés. Dans ces cas, il est très probable que le rhénium se présente au degré d'oxydation +VII au début de l'expérience et que les pics de réduction correspondent au passage direct $\text{Re}^{+7} \rightarrow \text{Re}^0$. Cette hypothèse est en accord avec la coloration blanche de ces poudres qui s'assombrit en fin de réaction.

Les catalyseurs à « forte » teneur, au-dessus de 5% massique en rhénium, se caractérisent par un grand nombre de pics de réduction relativement peu intenses et localisés autour de 520K.

2.3.3 Conclusion

Dans cette partie, nous avons caractérisé le support sélectionné pour cette étude ainsi qu'une série de catalyseurs remis à l'air. Les spectroscopies Raman et FTIR nous ont permis de confirmer la présence à la surface de l'aérosil200 de fonctions hydroxyles SiOH nécessaires à l'accroche des oxorhénates en surface.

Nous avons étendu la méthode de préparation par voie sèche mise au point par X. Sécordel pour les catalyseurs à base de rhénium supporté sur anatase-TiO₂ ou alumine. Nous avons, sur la base d'une comparaison systématique des analyses élémentaires des échantillons, observé que cette méthode de synthèse permet de préparer des échantillons dont la teneur maximale en rhénium est conditionnée en premier lieu par la surface spécifique du support et, dans une moindre mesure, par la nature des fonctions de surface (c'est-à-dire la nature du support). A l'approche de cette teneur maximale en rhénium, une désorption importante de Re₂O₇ est observée, ce qui semble décourager la possibilité d'une structure tridimensionnelle d'oxyde de rhénium.

Après remise à l'air, la seule structure détectée par spectroscopie Raman est identique à celle de l'ion perrhénate ReO_4^- en solution, traduisant la formation rapide d'un film aqueux à la surface de tous les catalyseurs. De manière moins attendue, nous avons

remarqué une corrélation nette entre la teneur en rhénium et la quantité d'eau adsorbée à la surface de l'échantillon. Ce résultat montre que les oxydes de rhénium supportés sont les moteurs de la formation de la couche d'eau à la surface de l'échantillon et non simplement les spectateurs privilégiés de l'hydratation superficielle du matériau.

La spectroscopie Raman nous a permis d'explorer les évolutions structurales de la phase oxorhénate durant l'étape de calcination qui fait suite au mélange mécanique $\text{Re}^{\circ} + \text{SiO}_2$. Nous avons pu montrer que des entités trioxorhénates, probablement $\text{O}-(\text{Re}=\text{O})_3$ se forment dès 423 K dans un état partiellement hydraté avant de donner lieu aux elongations antisymétriques et symétriques des bandes terminales $\text{Re}=\text{O}$ des trioxorhénates (985 et 1012 cm^{-1}) classiquement observées en conditions déshydratées.

La spectroscopie d'absorption UV-vis ainsi que les analyse de RTP nous ont permis de montrer que les catalyseurs synthétisés par mélange mécanique, étaient essentiellement composés d'oxorhénates réductibles. Des différences sensibles selon la teneur en rhénium nous ont amené à remettre en question l'unicité structurale de la phase oxorhénate et à poser la question de la présence de rhénium au degré d'oxydation +VI ou inférieur. On peut imaginer, par exemple, que les catalyseurs à forte teneur sont composés d'oligomères d'oxydes mixtes $\text{Re}^{\text{VI}}-\text{O}-\text{Re}^{\text{VII}}$. Plus la teneur en rhénium augmente, plus le rhénium se trouve dans des structures où il est en partie plus facilement réductible. Bien que souvent sujette à caution en raison du caractère réducteur de l'action combinée du vide poussé, du faisceau X et du flux d'électrons, la spectroscopie XPS confirme assez bien le nombre d'électrons échangés tel que mesuré par RPT et conforte, avec toutes les précautions d'usage, la possible présence de rhénium dans des états partiellement réduits.

2.4 Etude des catalyseurs obtenus par voie sol-gel

2.4.1 Contexte de l'approche

2.4.1.1 Généralités sur la synthèse sol-gel

Le terme sol-gel correspond à la contraction de l'expression « solution-gélification ». Un sol est une suspension colloïdale dans un gaz ou dans un liquide qui met en jeu des particules de taille nanométrique en suspension dans un solvant. Ces particules sont sujettes aux interactions faibles (Van der Waals, charges surfaciques...) et dans certaines conditions, on peut observer une agrégation ou une polymérisation. Les petits agrégats peuvent alors former des chaînes puis un réseau tridimensionnel : le gel. Un gel se définit donc comme un réseau solide tridimensionnel stable, continu et interconnecté, expansé au travers d'un milieu liquide ou gazeux. La méthode de synthèse par voie sol-gel désigne donc un procédé de fabrication qui met successivement en jeu un sol et un gel.

Dans notre cas, le processus se décompose en deux types de réactions chimiques, l'hydrolyse (Équation 16) et la condensation (Équation 17) d'un alcoolate de silicium, le tétraéthoxysilane, en anglais, tétraéthylorthosilicate, d'où l'abréviation bien connue TEOS.



Équation 16 : Hydrolyse du TEOS

Deux molécules, au moins partiellement, hydrolysées peuvent ensuite établir un pont siloxane par réaction de condensation avec libération d'eau (équation 2) :



Équation 17 : Etablissement d'un pont siloxane par condensation

Les condensations successives conduisent à la polymérisation du précurseur hydrolysé et à la formation du gel solide.

A la formation du gel fait souvent suite une étape de séchage dont les modalités vont conditionner la texture et la forme du matériau. Un résumé des modes de séchage et des mises en forme possible est présenté Figure 29.

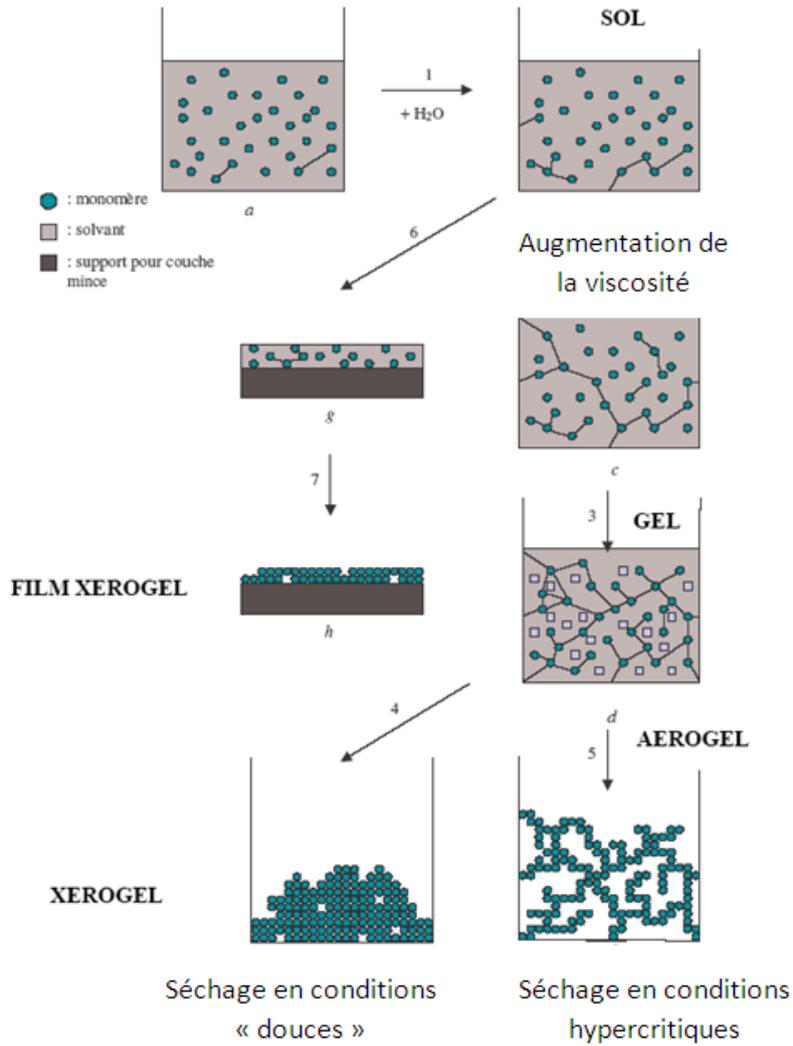


Figure 29 : Mise en forme d'un matériau obtenu par voie sol-gel

Les cinétiques relatives de l'hydrolyse et de la condensation vont conditionner le mode de croissance des amas polymériques constitutifs du gel. La chimie du sol va donc imposer les caractéristiques du gel obtenu et notamment sa vitesse de formation, à travers différents critères comme la température, le rapport d'hydrolyse $r = [H_2O]/[Si]$, le solvant, le pH du sol.

Conformément à la réaction d'hydrolyse (Équation 16), on montre que plus la valeur de r est élevée, plus l'hydrolyse est rapide. Dans notre cas, comme l'eau devra être éliminée au cours de l'étape de séchage, il convient d'ajuster au mieux son apport (107). Le pH du sol joue un rôle important dans l'évolution des réactions ; les ions H_3O^+ favorisent l'hydrolyse tandis que les ions HO^- favorisent la condensation (107).

2.4.1.2 Préparation de catalyseurs par voie sol-gel

Les matériaux obtenus peuvent être très purs, dans la limite du degré de pureté des précurseurs utilisés. Le procédé de gélification d'un sol monophasique permet également un haut degré d'homogénéité. Il est très facile de faire varier la composition d'un sol ou de le mettre en forme (107), ce qui fait de la technique sol-gel un procédé hautement versatile. Comme nous l'avons dit plus haut, il est aussi possible d'orienter les propriétés texturales et structurales des gels par un contrôle rigoureux de la chimie du sol.

La synthèse sol-gel visant à la préparation de catalyseurs peut être utilisée sous deux formes :

Soit la préparation du support oxyde comme TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 ou SiO_2 dans le cas qui nous intéresse – La première partie est la synthèse sol-gel de l'oxyde par gélification, séchage et calcination à température voulue. L'incorporation de la phase supportée se fait dans un second temps, le plus souvent par la méthode d'imprégnation à humidité naissante.

Soit par la méthode « one pot » ; Le précurseur du support et la future phase supportée sont incorporés simultanément dans le sol au moment de sa préparation. On retrouve cette méthode de synthèse notamment dans les travaux de Umbarkar sur les catalyseurs MoO_3/SiO_2 (123).

La Figure 30 schématise les différentes étapes de synthèse citées ci-dessus.

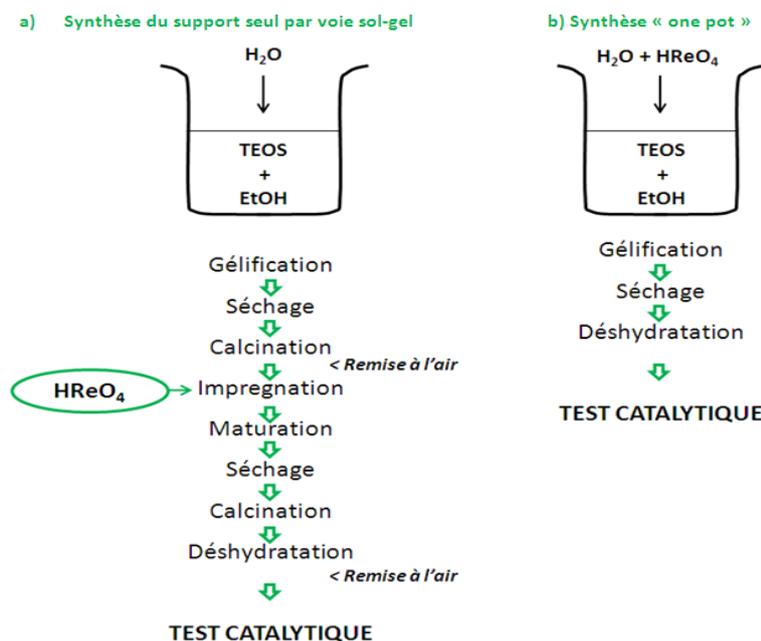


Figure 30 : Etapes comparées de préparation d'un catalyseur Re/SiO_2 par voie sol-gel a) utilisation de la synthèse sol-gel pour préparer le support b) synthèse « one pot »

Au regard de l'utilisation habituelle de la voie sol-gel, la préparation de catalyseurs via l'approche « one pot » est séduisante : les étapes sont réduites au strict nécessaire et il n'y a pas de remise à l'air du catalyseur. L'objectif de cette méthode est d'inclure la phase active dans le mélange réactif, pendant la phase de croissance du gel, sans pour autant la rendre inaccessible dans le catalyseur final. Pour obtenir un métal qui est hautement dispersé dans le catalyseur, il faut absolument que le précurseur métallique soit dissout dans le sol tout au long de la gélification. Dans notre cas précis nous utilisons, comme précurseur métallique, l'acide perrhénique. Il contient les ions ReO_4^- qui ont l'avantage de rester dissout quel que soit le pH du mélange réactif.

Le gel ainsi formé est un matériau extrêmement poreux, et cette porosité est complètement remplie par les composés organiques et d'eau. Il est cependant nécessaire de conserver cette porosité le plus possible, lors de l'étape de séchage, en minimisant les effets de la synérèse, et notamment la tension capillaire.

Ensuite on soumet le gel au même traitement thermique que pour les catalyseurs synthétisés par mélange mécanique, c'est-à-dire une calcination à 673 K sous oxygène pur pendant 6 h avec une rampe de température de $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Dans le cas de la synthèse sol-gel, cette dernière étape a pour effet attendu d'initier la densification de la silice, d'accrocher la phase supportée d'oxorhénates (des vérifications usuelles – analyses ICP-AES, et spectroscopies – seront effectuées par la suite pour s'en assurer), et éliminer toute trace de précurseur ou d'intermédiaire de préparation.

2.4.2 Préparation des catalyseurs xRSi_SGs

20 ml de TEOS $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ sont mélangés à 20 ml d'éthanol dans un ballon tri-col sous agitation magnétique vigoureuse. L'ensemble est maintenu à 338 K dans un bain-marie. Une masse de solution commerciale d'acide perrhénique à 75.1%¹ en masse de HReO_4 et correspondant à une masse $m(\text{HReO}_4)$ d'acide perrhénique HReO_4 est diluée dans 20 ml d'eau distillée avant d'être ajoutée goutte à goutte au mélange précédent à l'aide d'une ampoule de coulée. La masse m conditionne la teneur massique en rhénium $\%_m(\text{Re})$ du catalyseur xRSi_SGs considéré. Cette dernière est estimée en considérant la masse de rhénium ajouté d'une part et la masse de silice que l'on peut obtenir à partir de la quantité de TEOS ajoutée. La masse totale de l'échantillon, $m(\text{HReO}_4)$, est estimée en faisant la somme de la masse théorique de silice et de rhénium. Notons enfin que lorsque l'on augmente la masse d'acide perrhénique ajoutée, on doit aussi tenir compte de la légère augmentation du volume total du sol $V(\text{sol})$.

¹ La concentration exacte de la solution commerciale d'acide perrhénique a été précisée par un dosage acide base à l'aide d'une solution de soude à 0.1M.

$\%_m(\text{Re})$	$m(x\text{RSi_SGs})$ [g]	$m(\text{HReO}_4)$ [g]	$V(\text{sol})$ [mL]	$[\text{HReO}_4]_{\text{sol}}$ [mol.L ⁻¹]
2,40	5,52	0,18	60,11	1,17E-02
10,50	6,02	0,85	60,53	5,60E-02
14,90	6,33	1,27	60,78	8,32E-02
18,80	6,63	1,68	61,04	1,10E-01
36,80	8,53	4,24	62,61	2,70E-01

Tableau 19 : Valeurs clés des différents catalyseurs synthétisés par la voie sol-gel "one pot".

La présence dans le sol d'acide perhénique diminue notablement le pH pour atteindre des valeurs comprises entre 0 et 2.

Les valeurs des teneurs estimées présentées sont élevées au regard de celles que nous avons présenté précédemment. Nous avons fait ce choix par anticipation de notre sous-estimation de la masse totale de l'échantillon. En effet, ce dernier contient une part importante d'eau, et il est certain que le rhénium est présent à l'état d'oxyde ReO_x et non à l'état atomique dans les catalyseurs.

Dans le but de disposer d'une référence, nous avons également préparé un sol de silice pure selon le même mode opératoire, sans ajout de rhénium, et dont le pH a été ajusté à 1 par l'ajout d'un volume d'acide nitrique (Si_SGs).

2.4.3 Caractérisation du support – Propriétés structurales

2.4.3.1 Spectroscopie Raman

La silice pure synthétisée par voie sol gel en milieu acide comme décrit plus haut (Si_SGs) a été analysée, après séchage à 373 K pendant 48 heures et calcination 6h à 673K sous oxygène, par spectroscopie Raman. Comme attendu, on retrouve les bandes de structure de la silice telles que décrites pour l'aerosil200 (Figure 31).

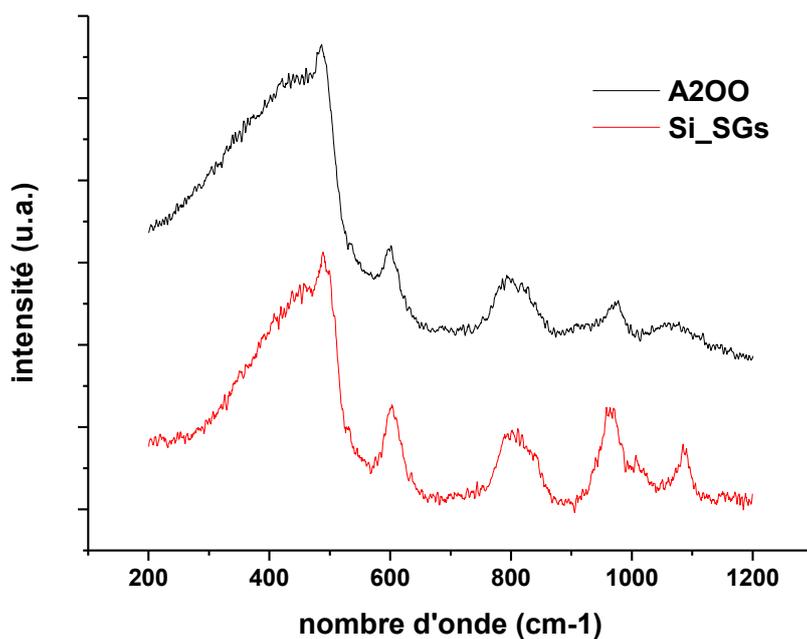


Figure 31 : Comparaison des spectres Raman de l'aérosil après prétraitement et de la silice synthétisée par voie sol-gel.

L'intensité relative de la bande due au mode de vibration de la liaison Si-O du groupement silanol (110) observée vers 965 cm^{-1} est clairement supérieure dans le cas de la silice sol-gel. Par ailleurs, on retrouve des bandes dues à des résidus d'eau, d'éthanol et d'acide nitrique à 1010 et 1090 cm^{-1} .

2.4.3.2 Spectroscopie d'absorption Infrarouge par Transformée de Fourier (FTIR)

De la même manière que pour l'aérosil, la silice Si_SGs a aussi été caractérisée par spectroscopie FTIR. Nous avons suivi *in situ* une déshydratation programmée en température sous flux d'oxygène du matériau. La poudre de silice a été chauffée jusqu'à 533 K ($4\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) puis sa température a été maintenue à ce palier pendant 1 h .

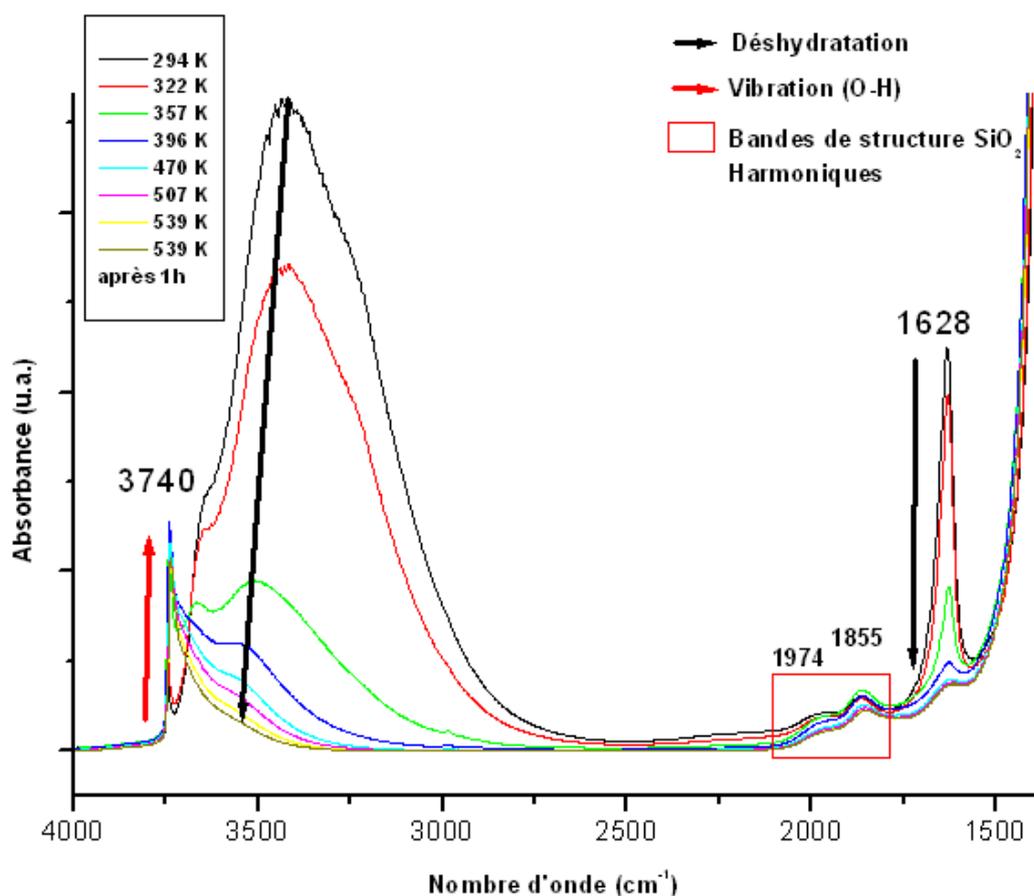


Figure 32 : Déshydratation programmée en température, suivie par spectroscopie FTIR, du support Si_SGs obtenu par synthèse sol-gel (1500 – 4000 cm^{-1}).

Comme pour l'aérosil, on observe les mêmes évolutions des bandes dues à l'eau : décroissance des bandes observées à 1628 et 3400 cm^{-1} et émergence d'une bande très intense à 3740 cm^{-1} associée aux silanols isolés. Une comparaison des profils de concentration en eau obtenus par spectrométrie de masse de produits de désorption en ligne, est présentée Figure 33 (On notera que la silice sol-gel contient beaucoup plus d'eau et de silanols que l'aérosil après calcination à 673 K sous oxygène pur pendant 6h).

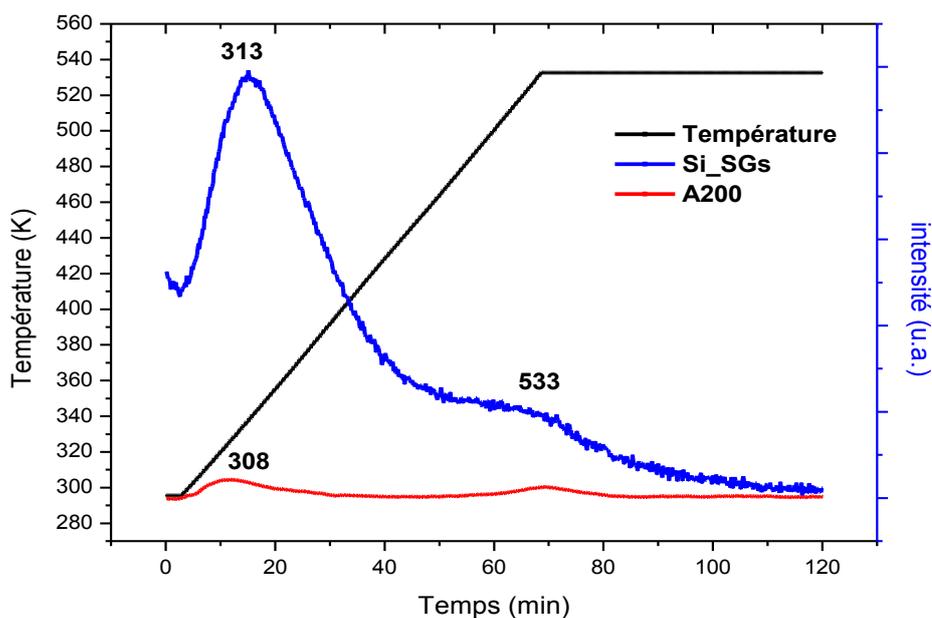


Figure 33 : Suivis comparés par spectrométrie de masse de la déshydratation de Si_SGs et aerosil200 lors d'une rampe de température jusqu'à 533 K.

Cette différence de niveau d'hydratation entre les deux matériaux se retrouve aussi dans les spectres IR comparés de ces derniers (Figure 34).

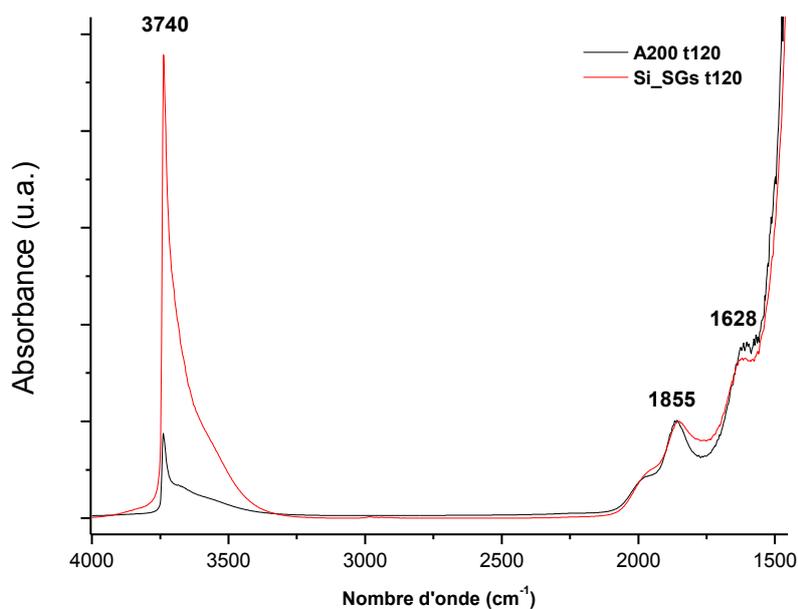


Figure 34 : Spectres FTIR comparés de l'aérosil et de Si_SG à la fin de la rampe en température à 533 K.

Dans les deux cas, la silice n'est pas complètement déshydratée, ce qui n'est pas surprenant pour cette procédure de déshydratation à température modérée à pression atmosphérique. Les deux échantillons présentent en effet une contribution à 1628 cm^{-1} et un épaulement autour de 3400 cm^{-1} attestant de la présence d'eau moléculaire. La silice préparée par voie sol-gel se démarque par un important excès de fonctions silanol. On en retrouve en effet cinq fois plus que dans le cas de l'aérosil200.

2.4.4 Propriétés texturales - Mesure de surface BET

La mesure de la surface spécifique par la méthode B.E.T sur 5 points nous a donné une valeur de $295\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. L'isotherme d'adsorption d'azote à la surface de la silice sol-gel après dégazage suit un profil de type Langmuir (Type I), lequel traduit la présence de micropores. Ce résultat est en accord avec la littérature pour ce qui concerne les gels préparés en milieu acide (107). Il est également conforme à la grande quantité de silanols présente en surface du matériau. La surface spécifique de ce support Si_SGs est sensiblement supérieure à celle de l'aérosil200 après régélification, ce qui ouvre une perspective intéressante d'étude de catalyseurs de type xRSi_SGM obtenus via la préparation par voie sèche décrite précédemment.

2.4.5 Caractérisation des catalyseurs Re/SiO₂

2.4.5.1 Evaluation de la teneur en rhénium par analyse élémentaire

Comme précédemment (2.3.2.2), des analyses ICP-AES ont été effectuées pour déterminer la teneur réelle en rhénium des catalyseurs synthétisés par voie sol-gel après calcination à 673 K et remise à l'air. Le Tableau 20 résume les résultats obtenus pour les catalyseurs obtenus par voie sol-gel.

%m Re estimé	%m Re réel Après calcination
2,4	1,97
14,9	11,1
18,8	19,4
36,8	28,4

Tableau 20 : Pourcentages massiques en rhénium ($\pm 0.1\%$) mesurés sur les catalyseurs xRSi_SGs après calcination.

Les résultats des analyses ICP-AES sur les catalyseurs xRSi_SGs confirment que les catalyseurs préparés par voie sol-gel peuvent retenir beaucoup plus d'oxorhénates en masse que les catalyseurs préparés à partir d'aérosil. Cela n'est pas étonnant car nous ne sommes plus limités ici par la surface et le volume poreux du support. La teneur finale en rhénium est remarquable : Elle correspond à 1,3 atomes de rhénium pour 10 atomes de silicium. Cette valeur a été calculée à partir des teneurs massiques mesurées par ICP-AES. L'étude du profil de concentration mesurée ne met pas clairement en évidence le palier de saturation observé à sa surface que l'aerosil200 et des autres supports (Figure 35).

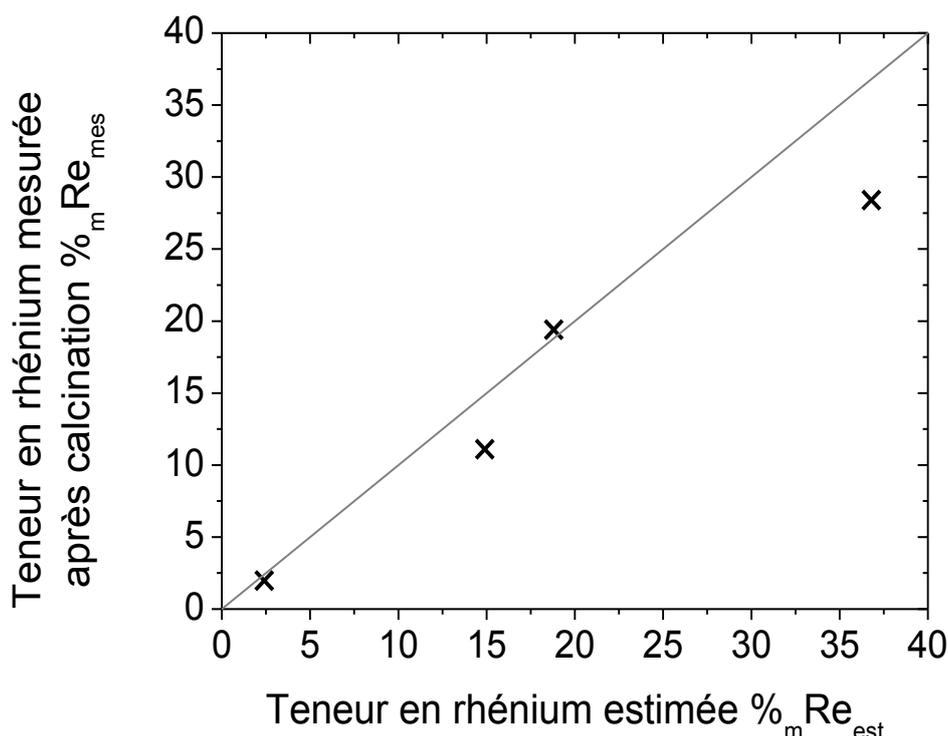


Figure 35 : Teneur finale en Rhénium pour les catalyseurs xRSi_SGs et droite identité

Ce résultat n'est pas particulièrement surprenant dans la mesure où cette méthode de synthèse ne s'apparente pas à une occupation de fonctions surfaciques. Des analyses ATG-EAD n'ont pas été effectuées sur ces échantillons par crainte de désorption massive d'oxydes de rhénium, nocive pour les appareillages. La question se pose à présent de l'accessibilité des groupements oxorhénates. En effet, on peut imaginer que ces derniers se trouvent dans le volume de l'échantillon, dans des pores fermés ou en insertion dans la structure de silice. Dans ces derniers cas, l'accroissement de la teneur massique en rhénium ne conduirait pas à une amélioration de l'activité catalytique.

2.4.5.2 Structure des catalyseurs xRSi_SGs par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman nous a permis de suivre toutes les étapes de synthèse des catalyseurs issus de la voie sol-gel. Nous avons ainsi pu suivre l'évolution des oxorhénates lors des étapes de séchage, et enfin lors de la calcination. Ces analyses permettent non seulement de suivre la déshydratation des échantillons, mais aussi de suivre la formation des oxydes de rhénium à la surface du support, le tout sous atmosphère et température contrôlées.

2.4.5.2.1 Analyse Raman ex situ des catalyseurs séchés à 373 K

La gélification nécessite environ dix heures. Les gels humides sont maintenus pendant une nuit à 338 K, broyés finement au mortier puis placés à l'étuve à 373 K pendant 48 heures environ. Après remise à l'air, les spectres Raman des gels séchés ont été enregistrés avec une excitatrice à 488 nm de puissance relativement faible (70 μ W). Ils sont présentés en Figure 36.

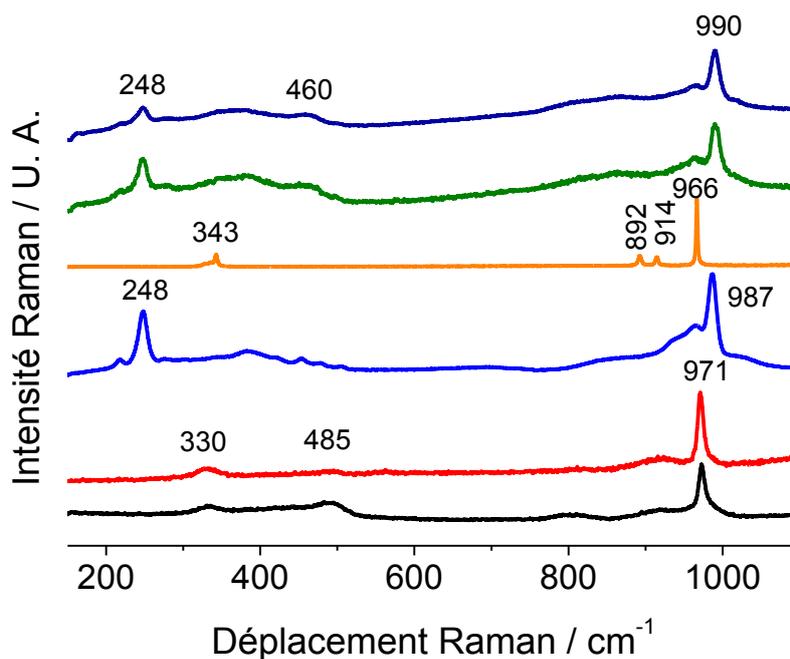


Figure 36 : Spectre Raman ex situ, en conditions hydratées, des catalyseurs Re/SiO₂ synthétisés par la méthode « one pot » après séchage. De bas en haut : 2.4RSi_SGs, 10.5RSi_SGs, 14.9RSi_SGs, 18.8RSi_SGs, 25.5RSi_SGs et 36.8RSi_SGs.

On observe trois types de spectres :

Le premier type de spectres regroupe les catalyseurs 2.4RSi_SGs et 10.5RSi_SGs. En effet, tous deux sont composés d'une bande intense à 970 cm^{-1} , d'un épaulement à 920 cm^{-1} et d'un pic large à 330 cm^{-1} caractéristiques de l'ion ReO_4^- en solution.

Le second type de spectre regroupe les catalyseurs à 14.9RSi_SGs, 25.5RSi_SGs et 36.8RSi_SG. Tous sont composés d'une bande à 990 cm^{-1} caractéristique de la vibration symétrique de la liaison $\text{Re}=\text{O}$ d'un épaulement à 965 cm^{-1} qui correspond probablement à la vibration antisymétrique de la liaison $\text{Re}=\text{O}$. Une bande à 248 cm^{-1} caractérise probablement une déformation, mais à notre connaissance cette structure n'a jamais été décrite dans la littérature. Dans ces cas, le rhénium n'est clairement pas en solution sous forme d'ion perrhénate isolé.

Le troisième type de spectre correspond au catalyseur 18.8RSi_SGs. On observe des bandes très fines ce qui signifie que l'oxyde de rhénium est très organisé et sous forme cristalline. Les quatre bandes présentes indiquent que l'oxyde de rhénium est de type Scheelite (CaWO_4), cette structure cristallographique caractérise notamment NaReO_4 et NH_4ReO_4 . Dans ce cas, la zone du catalyseur analysée a été très probablement contaminée lors du séchage.

Les modifications structurales liées au pourcentage de rhénium décrites ci-dessus sont accompagnées de changements importants sur la structure de la silice elle-même.

Nous proposons que les structures originales observées soient dues à la déshydratation des matériaux sous le faisceau. Cette dernière modifiant tout particulièrement la structure catalyseurs à haute teneur. Nous avons refait ces spectres avec une puissance de faisceau encore plus faible. Cette fois, nous n'observons que la signature de l'anion perrhénate.

2.4.5.2.2 Analyse Raman ex situ des catalyseurs calcinés à 673K et remis à l'air

Cette étude a été menée avec de très faibles puissances laser sur l'échantillon (moins de $10\ \mu\text{W}$ sur l'échantillon). Les spectres présentés en Figure 37 attestent que la seule structure présente est celle de l'ion perrhénate en solution, comme nous l'avons vu précédemment.

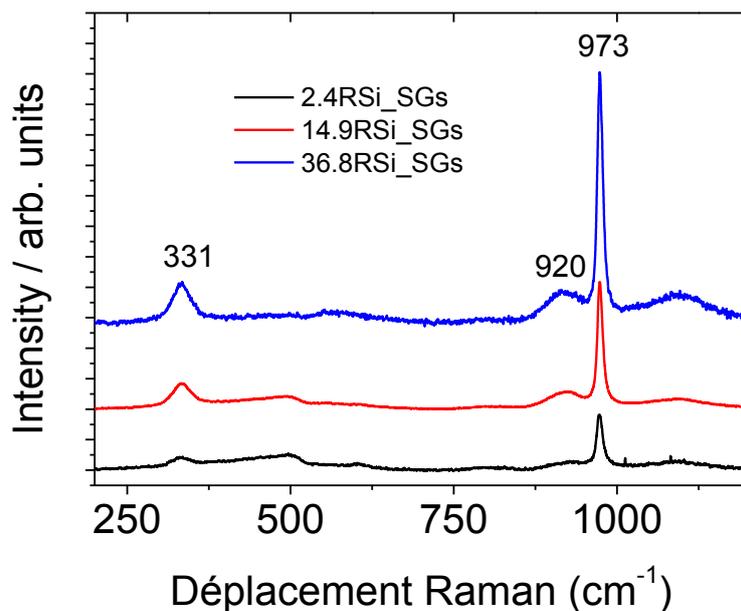


Figure 37 : Spectres Raman des catalyseurs xRSi_SGs calcinés remis à l'air.

2.4.5.3 Spectroscopie d'absorption UV-vis

Les catalyseurs xRSi_SGs, une fois synthétisés et remis à l'air ont aussi été analysés par spectroscopie d'absorption UV-vis. En effet les plus chargés d'entre eux en rhénium (25.5 et 36.8% massique) présentent une coloration violette. Comme pour les catalyseurs xRA200M (paragraphe 2.3.2.5), nous émettons l'hypothèse selon laquelle cette coloration des catalyseurs pourrait être reliée à la présence d'une fraction de rhénium partiellement réduit dans les catalyseurs xRSi_SGs. La Figure 38 présente les deux types de spectres d'absorbance obtenus, l'un pour les « faibles » teneurs en rhénium (en noir) et l'autre pour les catalyseurs les plus chargés (25,5 et 36,8% massique en rouge).

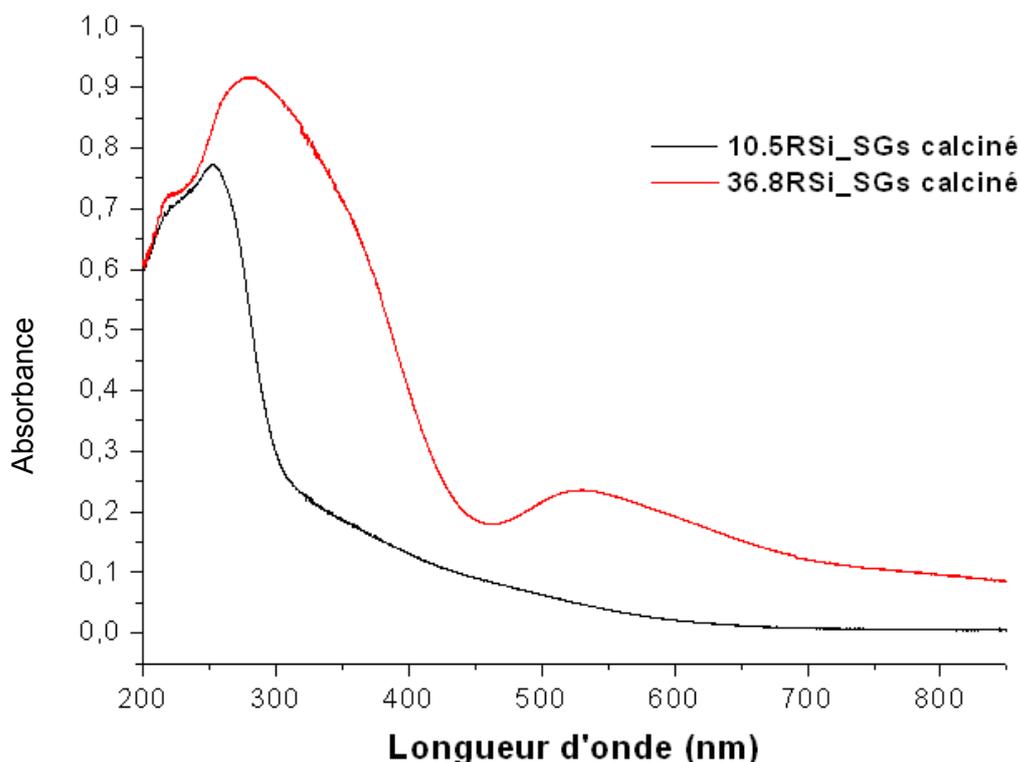


Figure 38 : d'absorption UV-vis des catalyseurs xRSi_SGs remis à l'air.

Tout comme pour les catalyseurs xRA200M, on observe quelque soit la teneur en rhénium de l'échantillon, un doublet de bandes entre 200 et 250 nm. De la même manière, ce doublet est attribué à la présence de rhénium en conformation Td au degré d'oxydation VII, et correspond à des transferts de charge $\text{Re} \leftarrow \text{O}$ (122)(84). Le spectre du catalyseur 36.8RSi_SGs calciné contient au moins deux contributions supplémentaires : une bande autour de 300 nm et une autre autour de 550 nm. Ces bandes d'absorption, absentes du spectre de 10.5RSi_SGs, sont caractéristiques de la structure des catalyseurs les plus chargés en rhénium.

La bande observée vers 300 nm est vraiment caractéristique des catalyseurs à forte teneur en rhénium. Elle peut avoir la même origine que l'épaule observé à cette énergie pour les catalyseurs xRA200M les plus chargés. Nous avons proposé plus haut que cette bande est attribuable à la possible présence d'oxydes valence mixte de rhénium $\text{ReO}_x.\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_5$ comme proposé dans le paragraphe 2.3.2.5. L'augmentation de l'intensité de cette bande avec la teneur en rhénium est cohérente avec cette hypothèse étant données les teneurs en rhénium beaucoup plus élevée atteintes sur les catalyseurs xRSi_SGs. Nous attribuons la bande à 550 nm à la présence d'oxyde(s) réduit(s) de rhénium. Elle correspond à la visible coloration des échantillons les plus chargés après remise à l'air. Afin d'étayer

cette proposition, nous avons effectué une série d'analyses par spectroscopie XPS. Les résultats sont visibles dans les parties suivantes.

2.4.5.4 Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

2.4.5.4.1 Conditions expérimentales

Les conditions expérimentales, ainsi que les références utilisées pour effectuer ces analyses peuvent être consultées dans le paragraphe 2.3.2.6. Elles ont été conservées pour permettre la comparaison des deux méthodes de synthèse. Les catalyseurs xRSi_SGs, synthétisés puis remis à l'air ont été ensuite analysés.

2.4.5.4.2 Résultats

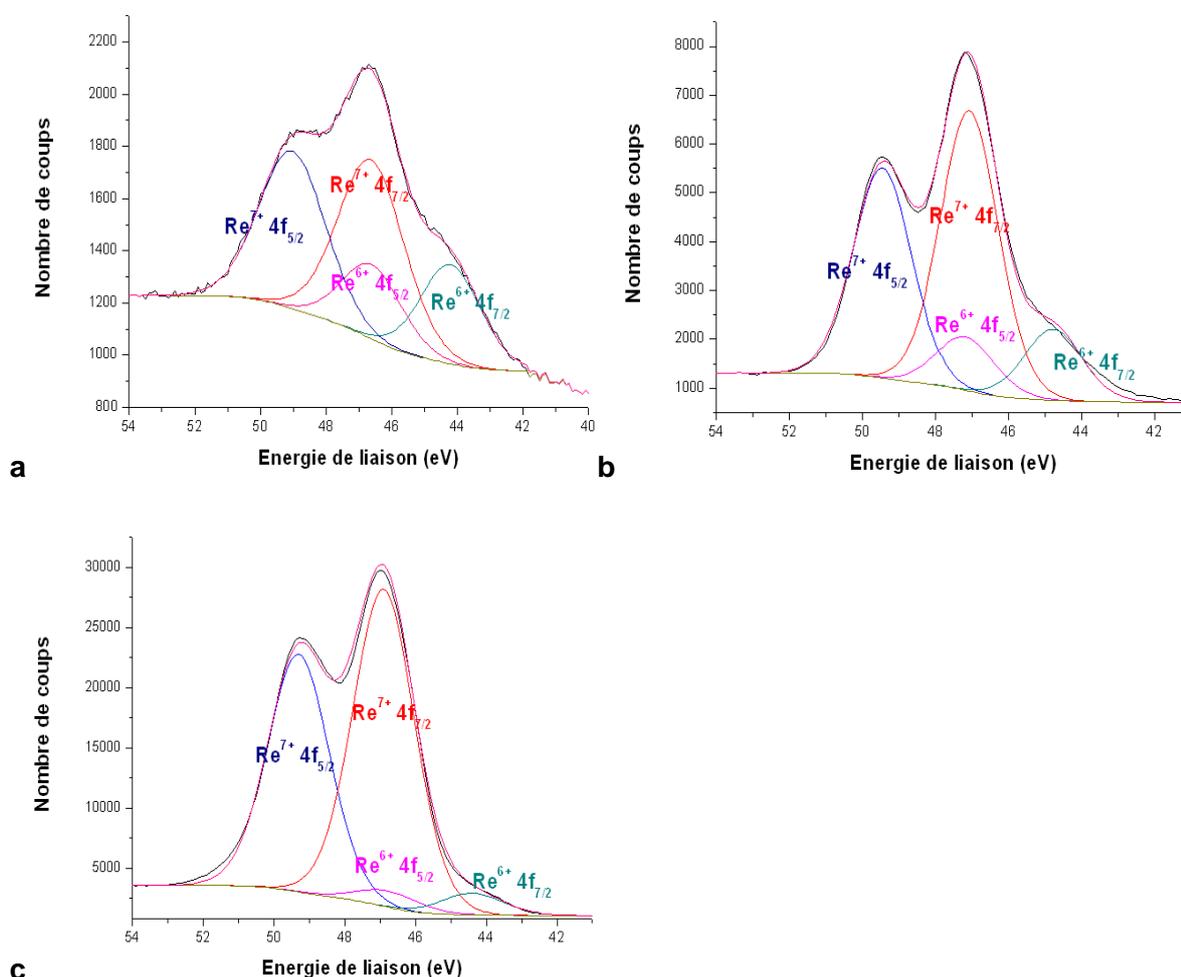


Figure 39 : Décompositions des bandes 4f du rhénium des catalyseurs calcinés, puis remis à l'air a) 2.4, b) 14.9, et c) 25.5RSi_SGs.

Comme pour les catalyseurs xRA200M, les intensités des bandes 4f du rhénium augmentent significativement avec la teneur en rhénium. On passe de 2200 à 30000 coups enregistrés, au maximum lors des analyses, du 2.4RSi_SGs au 25.5RSi_SGs. De la même

manière, nous avons déterminé les teneurs atomiques et massiques des différents constituants de ces catalyseurs. Le Tableau 21 présente les résultats obtenus.

Teneur estimée en rhénium des catalyseurs (%)	Bandes	% atomique	% massique	Analyses ICP-AES (%)	Rapport atomique O/Si	Rapport atomique Re/Si
2.4	Si2p	26,0	37,8		2,4	0,016
	O1s	61,1	50,6			
	Re4f	0,4	3,9	2,0		
	C1s	12,5	7,8			
14.9	Si2p	22,5	27,4		2,5	0,13
	O1s	55,1	38,2			
	Re4f	3,0	24,3	11,1		
	C1s	19,4	10,1			
18.8	Si2p	16,8	11,6		3,2	0,81
	O1s	54,6	21,5			
	Re4f	13,6	62,4	19,4		
	C1s	15,0	4,4			

Tableau 21 : Concentrations atomiques et massiques calculées des composants des échantillons xRSi_SGs analysés, d'après la spectroscopie XPS et analyses ICP-AES.

Comme précédemment, on retrouve un rapport O/Si qui augmente avec la teneur en rhénium des échantillons. Pour des teneurs proches en rhénium, lorsque l'on compare les deux types de catalyseurs, on a des rapports très proches (voir Tableau 21). On a, par exemple, un rapport de 2,4 pour 2.4RSi_SGs contre 2,3 pour 2.25RA200M. Pour une teneur en rhénium encore plus importante (18,8 % massiques) ce rapport est encore plus important (3,2). Ce résultat est lié à l'état d'oxydation des oxorhénates, à la surface de l'échantillon, que nous étudierons par la suite avec la décomposition des spectres bruts.

Concernant les pourcentages massiques déterminés, ils sont aussi plus élevés que les pourcentages massiques issus des analyses ICP, et ce particulièrement le cas pour l'échantillon 18.8RSi_SGs. Nous attribuons cette différence à l'hétérogénéité des catalyseurs à forte teneur. Ceci, ajouté au fait que la spectroscopie XPS est une technique d'analyse de surface, peut conduire à un tel écart. Les quantités de carbone de contamination calculées, sont globalement plus importantes que sur les catalyseurs RA200M. Cela peut être lié au mode de synthèse des catalyseurs xRSi_SGs (voir paragraphe 2.3.2.6), mais encore une fois on ne distingue aucune logique particulière dans leurs évolutions.

Nous avons par la suite décomposé les spectres bruts, pour quantifier les oxorhénates. Le Tableau 22 rappelle les résultats obtenus. Notons que les pourcentages atomiques calculés, ne tiennent compte que de l'air sous les bandes 4f du rhénium.

		Re 4f7/2					
		Re VI			Re VII		
catalyseurs	durée d'analyse (min)	Energie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur	% atomique	énergie (eV)	Largeur à mi-hauteur	% atomique
2.24RSi_SGs	68	44.2	2.1	32	46.6	2.4	68
14.9RSi_SGs	68	44.8	1.9	20	47.1	1.9	80
25.5RSi_SGs	68	44.4	2.0	6	46.9	2.0	94

Tableau 22 : Analyses des spectres XPS de catalyseurs avec différentes teneurs en Re, après synthèse puis remise à l'air.

A la lecture de ce tableau, nous pouvons confirmer la plus faible réductibilité des oxorhénates présents sur les catalyseurs xRSi_SGs entrevue lors des RPT sous H₂. En effet, on ne distingue pas la présence de rhénium au degré d'oxydation 4+, et ce même sur le catalyseur le moins chargé en rhénium (2.24RSi_SGs) et malgré la longue durée d'analyse (68 minutes). De plus les rapports de pourcentages atomiques O/Si élevés, sont confirmés par la présence en grande majorité sur tous les catalyseurs, et notamment 25.5RSi_SGs, après décomposition, 94% de Re⁷⁺. Notons qu'avec une durée d'analyse plus faible ce pourcentage serait sûrement plus important.

En conditions partiellement déshydratées sous vide, les catalyseurs xRSi_SGs sont en majeure partie oxydés au degré 7+.

Concernant les énergies de liaison des différentes bandes, sur les catalyseurs xRSi_SGs, on n'observe pas de décalage en fonction de la teneur en rhénium, comme c'était le cas sur les catalyseurs RA200M (*voir paragraphe 2.3.2.6.2*). Il semblerait donc que le support Si_SGs soit moins isolant que l'aérosil 200. Cette hypothèse est tout à fait en accord avec le mode de synthèse par voie sol-gel de ce dernier.

2.4.5.5 Réduction programmée en température

Nous avons aussi analysé la réductibilité des catalyseurs xRSi_SGs. Pour cela nous avons utilisé sensiblement le même protocole expérimental que celui utilisé pour les catalyseurs xRA200M. Il est rappelé ci-après.

Après synthèse, une fraction de chaque échantillon remis à l'air a été chauffée jusqu'à 673 K ($5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$), sous un mélange à 5% d' H_2 dans de l'argon. La consommation d' H_2 a ensuite été enregistrée en fonction du temps et de la température de l'échantillon. Les résultats des RPT des différents catalyseurs sont visibles sur la Figure 40.

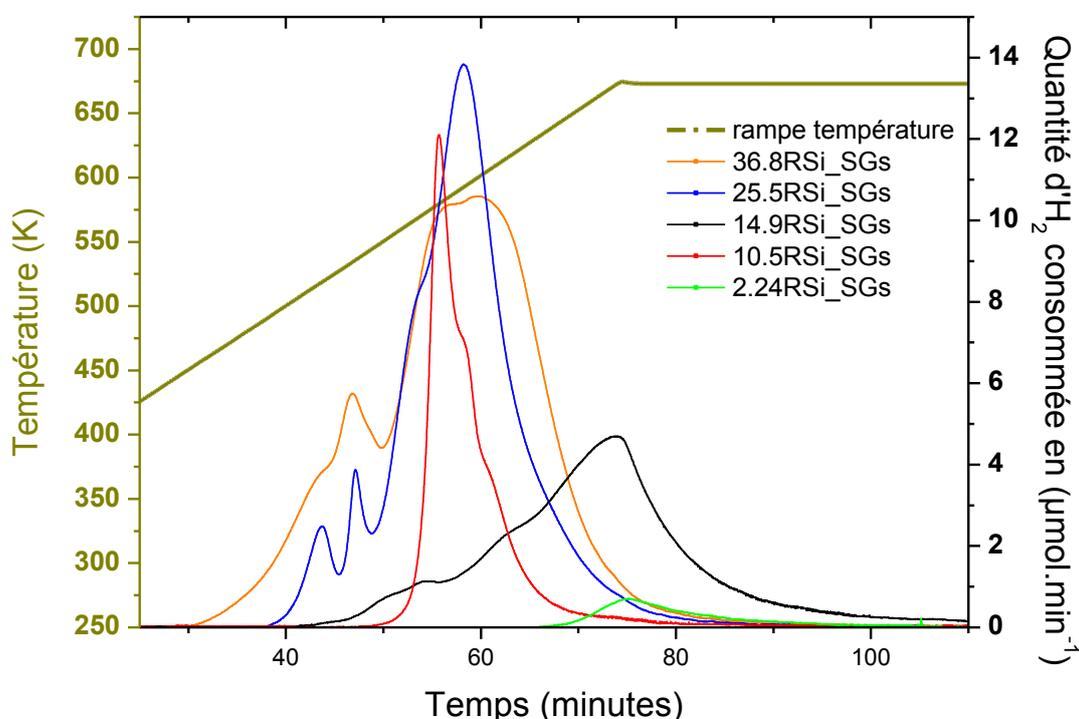


Figure 40 : Réduction Programmé en Température sous 5% H_2 dans Ar des catalyseurs xRSi_SGs.

De même que pour les catalyseurs RA200M, l'aire sous les pics de réduction des catalyseurs xRSi_SGs évolue de façon linéaire avec la teneur massique en rhénium de ces derniers. Nous pensons donc que les hypothèses qualitatives sur la réductibilité des oxorhénates déduites de la RPT des catalyseurs xRA200M peuvent aussi être appliquées.

De plus, nous avons quantifié, à partir de l'air des pics de réduction, le nombre d'électrons échangé en moyenne au cours de l'expérience. Les valeurs sont comprises entre

6,7 et 4,5, la valeur la plus basse étant relative au catalyseur 2.4RSi_SGs. Cette dernière valeur est en désaccord avec l'état d'oxydation moyen déterminé par l'XPS pour ce même catalyseur car, lors de la RPT, ce échantillon n'a pas été complètement réduit. En effet en analysant de plus près la Figure 40, nous nous rendons compte que le maximum du pic de réduction du catalyseur 2.4RSi_SGs se situe au début du palier à 673 K. La rampe de température aurait du aller plus haut pour réduire en totalité cet échantillon.

Concernant les différents profils que nous observons, la présence de nombreux pics de réduction en fonction de la température et de la teneur en rhénium des catalyseurs valide encore un fois la présence d'oxorhénates non-équivalents à la surface de ces derniers. En effet on peut aussi séparer ces catalyseurs en deux groupes :

- Les catalyseurs à teneurs comprises entre 2 et 10 % massique en rhénium (2.4 et 10.5RSi_SGs), qui ont un pic de réduction à une température donnée, associé à de fin épaulements. Dans ce cas la on peut dire que la population d'oxorhénates à leur surface est homogène et équivalente. Nous pensons également, comme c'est le cas pour les catalyseurs xRA200M, que nous sommes en présences d'oxorhénates au degré d'oxydation 7+, et que nous observons le passage $Re^{7+} \rightarrow Re^0$. Ces résultats sont confirmés par le même changement de coloration du blanc au gris lorsque les échantillons se réduisent sous l'effet du traitement. Et de la même manière, nous observons une réductibilité qui augmente avec la teneur en rhénium. Ainsi, nous passons à une température de réduction d'environ 673 K pour 2.4RSi_SGs à une température de 600 K pour 10.5RSi_SGs. Notons aussi que si l'on compare des catalyseurs à teneurs proche, 2.5RA200M et 2.4RSi_SGs par exemple, on se rend compte que les catalyseurs synthétisés par voie sol-gel sont moins facilement réductible par l'hydrogène, étant donné les températures de réduction plus élevées que l'on constate. Le Tableau 23 illustre ces résultats.

catalyseurs	températures de réduction	catalyseurs	températures de réduction
1RA200M	583 K		
2.5RA200M	573 K	2.4RSi_SGs	673 K
5RA200M	548 K	10.5RSi_SGs	588 K

Tableau 23 : Comparaison des températures de réduction des catalyseurs en fonction de la teneur en Rhénium et de la méthode de synthèse.

Cette différence est d'autant plus flagrante que les teneurs en rhénium sont basses.

- On distingue aussi les catalyseurs à teneurs supérieures à 10 % massiques, qui ont, comme pour les xRA200M, plusieurs pics de température de réduction. On peut donc aussi confirmer que sur les catalyseurs synthétisés par voie sol-gel, on a des oxorhénates non-équivalents présents à la surface des catalyseurs et ce en fonction de la teneur en rhénium de ces derniers. Mais contrairement aux catalyseurs synthétisés par mélange mécanique, pour ces nouveaux catalyseurs, on distingue clairement plusieurs températures de pics de réductions présents. Ces pics sont plus ou moins importants suivant la teneur en rhénium. En effet, on observe un site principal de « faible » réductibilité, avec une température de réduction proche de **673 K**, un site de réductibilité « intermédiaire », avec une température proche de **600 K**, et deux sites de « forte » réductibilité à **543 et 523 K**. Ces deux derniers sites étant principalement présents sur les catalyseurs les plus chargés en rhénium, on peut donc confirmer la facilité de réduction avec l'augmentation de la teneur en rhénium. Le Tableau 24 résume l'ensemble de ces résultats.

	Faible réductibilité	Réductibilité intermédiaire	Forte réductibilité
Température	673 K	600 K	543 et 523 K
2.4RSi_SGs	X		
10.5RSi_SGs		X	
14.9RSi_SGs	X	X	X
25.5RSi_SGs		X	X
36.8RSi_SGs		X	X

Tableau 24 : Appréciation de la réductibilité des catalyseurs RSi_SGs.

Avec ce tableau on se rend bien compte que le catalyseur 14.9RSi_SGs est remarquable, étant donné qu'il possède, à sa surface, toutes les variétés de réductibilité d'oxorhénates identifiées.

Notons enfin que, comme vu plus haut, les catalyseurs xRSi_SGs sont moins réductibles que les xRA200M, car même pour les catalyseurs les plus chargés synthétisés par voie sol-gel (25.5 et 36.8 % massiques), les premiers pics de réduction n'apparaissent qu'à 523 K contre 508 K pour ceux synthétisés par mélange mécanique.

2.4.6 Conclusion

La voie sol-gel a été utilisée pour synthétiser à la fois le xérogel de silice (Si_SGs) et les catalyseurs à base de rhénium supporté (xRSi_SGs). Cette méthode s'est avérée plus simple à mettre en œuvre, car elle comporte moins d'étape. La spectroscopie Raman a montré la présence des fonctions spécifiques de la silice et notamment les groupements hydroxyles (bandes à 973 cm^{-1}) que nous avons déjà observé sur l'aérosil. La spectroscopie FTIR, quant à elle, nous a permis de montrer une hydratation de ce support plus accrue, en accord avec la méthode de synthèse, mais aussi et surtout une plus grande quantité de fonction silanol à la surface du support. En effet sur Si_SGs la bande fine à 3740 cm^{-1} , est beaucoup plus intense que sur A200.

La surface spécifique de Si_SGs s'est révélé être plus élevée que celle de l'aérosil (295 contre $227\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), ce qui est tout à fait en accord avec les analyse ICP-AES réalisées. Les résultats montrent que la teneur maximale en rhénium d'un catalyseur synthétisé par voie sol-gel est supérieur à 28% massiques.

Le suivie de la synthèse des catalyseurs xRSi_SGs par spectroscopie Raman, nous a permis de confirmer la conformation des oxorhénates en conditions hydratées. Durant toute la phase de synthèse du gel, seules les bandes relatives à la présence d'ions ReO_4^- en solution sont visibles.

Ce n'est que lors de l'étape de séchage, pendant la déshydratation du support, dès 423 K que l'on voit apparaître une bande à 972 cm^{-1} , synonyme de la présence d'oxorhénates supportés en conditions hydraté. Lors du suivie de la calcination sous oxygène pur la déshydratation se poursuit, et la proportion d'oxorhénates supportés augmente et on voit apparaître les bandes qui leurs sont relatives à 993 et 1012 cm^{-1} , dès 523 K . Une remise à l'air des catalyseurs entraine, comme dans le cas des catalyseurs RA200, une hydratation rapide et la formation d'oxorhénates hydraté en conformation Td, à l'image des ions ReO_4^- .

Les catalyseurs xRSi_SGs ont aussi montré des profils similaires à ces des catalyseurs xRA200, en spectroscopie d'absorption UV-vis et en RPT. Nous en avons donc conclu que les oxorhénates, après synthèse en calcination des catalyseurs, sont partiellement réduits ou avec un état d'hydratation non équivalent. La réduction programmée en température montre d'ailleurs bien l'influence de la teneur en rhénium sur la réductibilité des catalyseurs. Les catalyseurs à faible teneur en rhénium ($<11\%$ massiques) sont difficilement réductibles en ont des oxorhénates équivalents à leur surface, tandis que les

Les catalyseurs à forte teneur, ont des oxorhénates avec des degrés d'hydratation différents et partiellement réduits. Ces caractéristiques les rendent plus réductibles, avec l'augmentation de la teneur en rhénium, même s'ils restent moins réductibles que les catalyseurs xRA200M. On a ainsi distingué trois types d'oxorhénates en fonction de leur température de réduction : Un site à faible réductibilité à 673 K, un site à réductibilité intermédiaire à 600 K et deux sites à forte réductibilité à 543 et 523 K, le catalyseur 14.9RSi_SGs les possédant tous.

Mais contrairement aux catalyseurs xRA200M, même si les catalyseurs synthétisés par la méthode « one pot » contiennent plus d'oxorhénates, ils ne sont pas pour autant tous accessibles. En effet la réductibilité moins importante observée plus haut est confirmée par les quantités de gaz réducteur consommées. On en a donc conclu qu'une partie du rhénium introduit lors de la gélification, était sûrement dans la structure poreuse du support.

Enfin, les analyses XPS nous ont permis de confirmer le mélange d'oxyde de rhénium au degré d'oxydation 6+ et 7+, avec une réduction partielle de l'échantillon qui diminue de façon drastique quand la teneur en rhénium augmente.

3 Chapitre 3 :

Etude de l'activité catalytique

3.1 Nomenclature

Dans la partie précédente, nous avons mis en évidence l'importance de la teneur en rhénium des différents catalyseurs. Nous avons montré que la structure des oxorhénates était directement impactée par la quantité de rhénium incorporée lors de la synthèse. Dans cette partie, l'activité catalytique du système Re/SiO₂ en oxydation ménagée du méthanol sera étudiée sur une large échelle de température, afin d'analyser l'influence de cette dernière sur le taux de conversion du méthanol, ainsi que les sélectivités en produit de réaction, tout au long des tests catalytiques.

Nous débuterons par les catalyseurs synthétisés par mélange mécanique. Par la suite nous effectuerons un travail similaire sur les catalyseurs synthétisés par voie sol-gel, dans le but de poursuivre la comparaison des deux voies de synthèse. Nous tenterons, grâce à la méthodologie Operando, de relier leurs performances à leurs caractéristiques structurales.

Dans un premier temps, nous étudierons les supports seuls en oxydation ménagée du méthanol dans les mêmes conditions, afin d'identifier une possible activité de ces derniers.

Les étapes réactionnelles de l'oxydation ménagée du méthanol sont rappelées ci-dessous Figure 41. Les réactions sont divisées en deux groupes : des réactions d'oxydation (flèches bleues) et des réactions de déshydratation/condensation (flèches rouges).

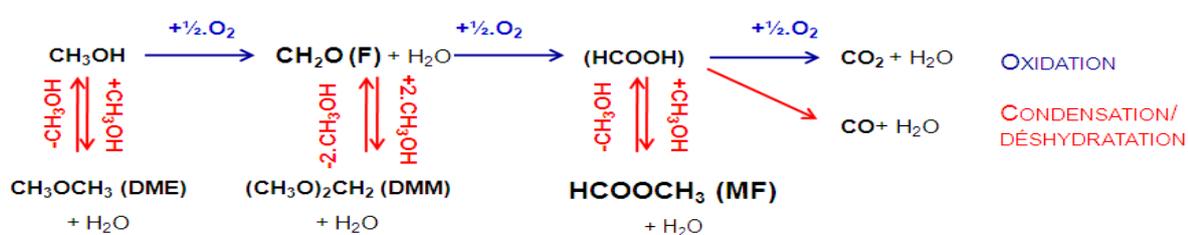


Figure 41 : Schéma de conversion en produits d'oxydation et de déshydratation du méthanol.

3.2 Catalyseurs synthétisés par mélange mécanique

3.2.1 Conditions opératoires

Les tests catalytiques ont été réalisés dans les conditions suivantes :

- Un mélange réactionnel contenant 86,5 %_{mol} d'hélium, 10 %_{mol} d'oxygène et 3,5 %_{mol} de méthanol pour un débit total de 25 mL.min⁻¹.
- Une masse de 50 mg
- Une GHSV = 30000 mL.h⁻¹.g_{cat}⁻¹.
- Avant chaque test, les catalyseurs sont traités pendant 1 h à 623 K sous hélium pur (rampe : 5 K.min⁻¹), afin de déshydrater – au moins partiellement – la phase supportée. En effet comme nous l'avons vu dans les paragraphes 2.3.2.4 et 2.4.3.1 dès la remise sous atmosphère, les oxorhénates s'hydratent très rapidement en adoptant la conformation tétraédrique de l'ion ReO₄⁻.

Après ce traitement, la température du four est ramenée à température de réaction et le mélange réactionnel est introduit dans le réacteur. Entre chaque température de réaction, le catalyseur reste en contact avec le mélange réactif, pendant la rampe de chauffage (5 K.min⁻¹) et les échantillonnages, par micro-chromatogramme en phase gaz (μGC) du milieu réactionnel, sont effectués pendant 1h40 de réaction environ, toutes les 20 min (temps nécessaire à l'analyse par la μGC).

Un schéma récapitulatif du programme de température lors des différents tests catalytiques est présenté Figure 42.

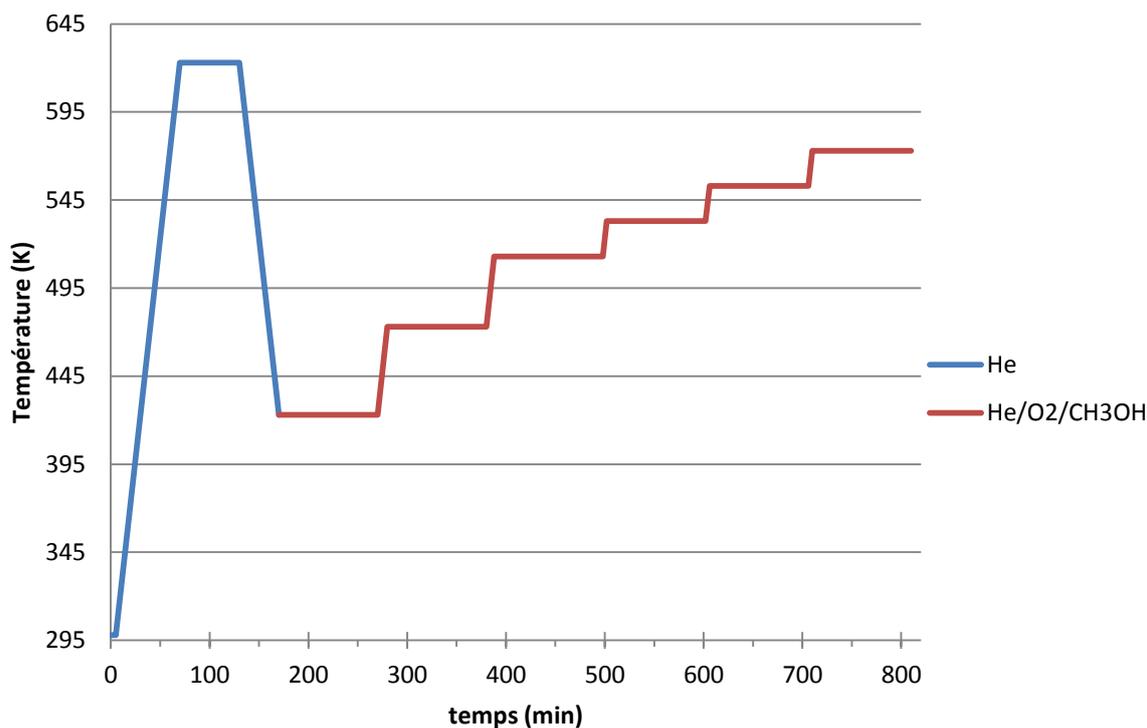


Figure 42 : Programme de températures des tests catalytiques. En bleu) sous He, palier de 60 min ; en rouge) Sous He/O₂/CH₃OH, palier de 100 min ; rampe de température à 5 K.min⁻¹.

3.2.2 Activité catalytique de l'aérosil

Les sélectivités en produits d'oxydation ménagée du méthanol ainsi que le taux de conversion de ce dernier, en fonction du temps, et ce pour chaque température de réaction sont présentées sur les figures suivantes. Sur l'ordonnée de gauche est représentée la sélectivité en différents produits pourcentage, sur l'ordonnée de droite le taux de conversion du méthanol et enfin en abscisse le temps de réaction en minutes, et ce, pour chaque température.

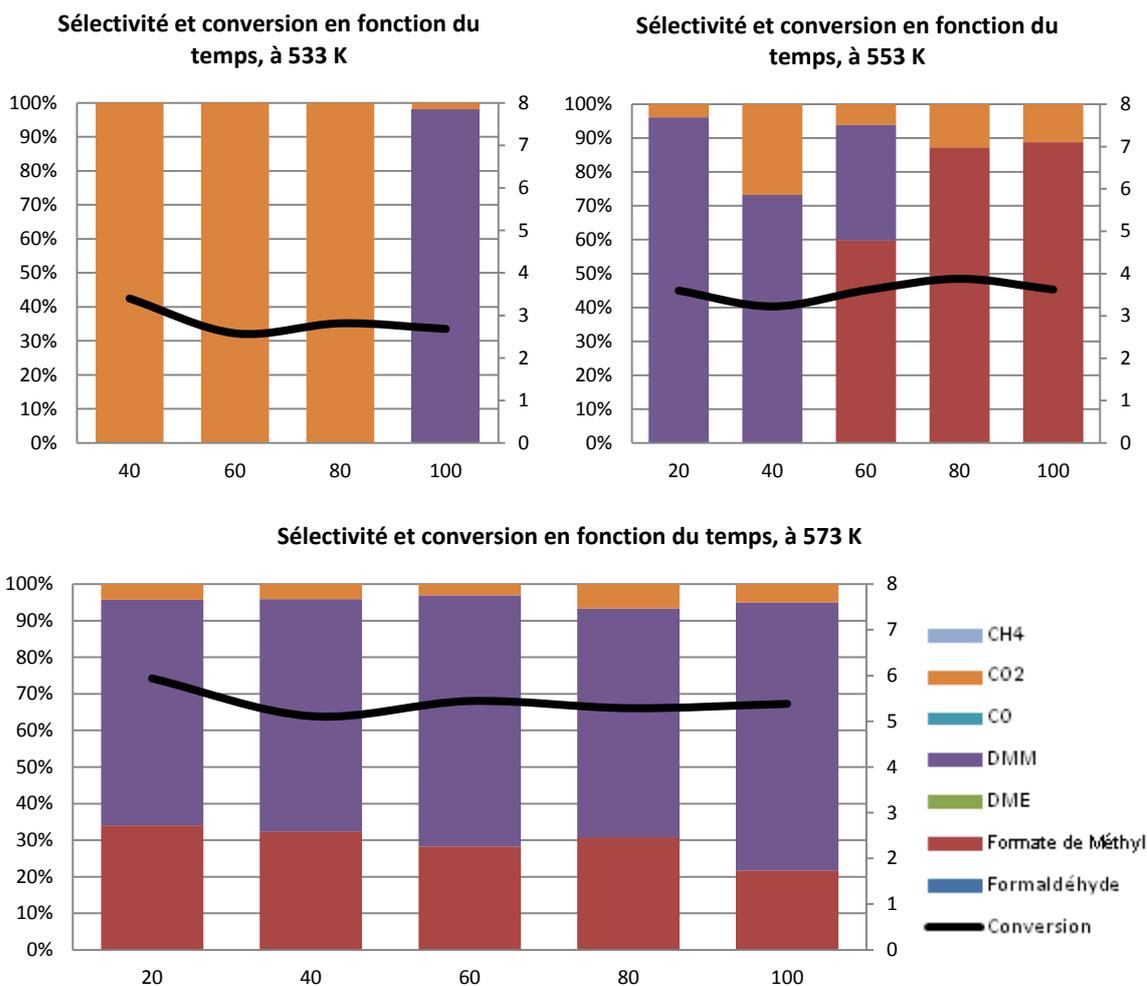


Figure 43 : Sélectivité (à gauche) et taux de conversion du méthanol (à droite) en fonction du temps et de la température de réaction, sur aérosil.

L'Aérosil200 est peu actif dans l'oxydation ménagée du méthanol. Les températures de 423, 473, 493 et 513 K ont été testées mais ne révèlent aucune activité.

La seule activité que l'on note varie entre 2.5 et 4% de taux de conversion à 533 et 553 K. Ce taux passe à environ 5,5% quand on monte la température de réaction à 573 K. Dès 533 K, l' Aérosil200 produit en majeure partie du dioxyde de carbone. Mais à partir de 543 et jusqu'à 573 K, on observe plutôt un équilibre (60/40%) entre la production de DMM et celle de FM.

Malgré la très faible activité enregistrée en oxydation ménagée du méthanol de l'Aérosil200, on peut noter son caractère oxydant dès 513 K. Même si l'activité catalytique du support demeure modérée, notons également un caractère acido-basique présent qui conduit à la production significative de DMM et de FM.

3.2.3 Activités catalytiques de 5RA200M et de 20RA200M

L'objectif de cette étude est de rechercher s'il existe un lien entre la teneur en rhénium de la phase active et la réactivité du catalyseur. En effet, nous avons proposé, sur la base de la différence de réductibilité observée en RPT, que les oxorhénates pouvaient adopter des structures différentes en fonction de la charge en rhénium. Pour mener à bien cette étude, nous avons choisi d'étudier deux catalyseurs caractéristiques d'un faible taux de couverture et d'un haut taux de couverture en rhénium. Ainsi, nous avons évalué l'activité catalytique de 5RA200M et 20RA200M, qui se caractérisent par leur teneur massiques mesurées en rhénium de 4,6 et 10,6 % pour des taux de couverture respectifs de 0,7 et 1,7 atomes de rhénium par nanomètre carré.

Outre leur différence de profil de réduction programmée en température, rappelons que ces deux échantillons diffèrent également par leur absorbance dans le domaine visible. En effet, le spectre d'absorption de 20RA200M possède des bandes d'absorption supplémentaires que nous avons précédemment tenté d'attribuer à des espèces oligomériques contenant du rhénium au degré d'oxydation +VI. Ces observations nous ont amenés à proposer que la structure des oxorhénates est très probablement liée à la teneur en rhénium du catalyseur.

L'objectif de ce paragraphe est donc de savoir si cette différence de structure entraîne aussi des différences au niveau de la réactivité et de la sélectivité lors de l'oxydation ménagée du méthanol, à différentes températures.

3.2.3.1 Activités catalytiques de 5RA200M

Les sélectivités et taux de conversion du méthanol pour le catalyseur 5RA200M sont présentés sur les figures suivantes :

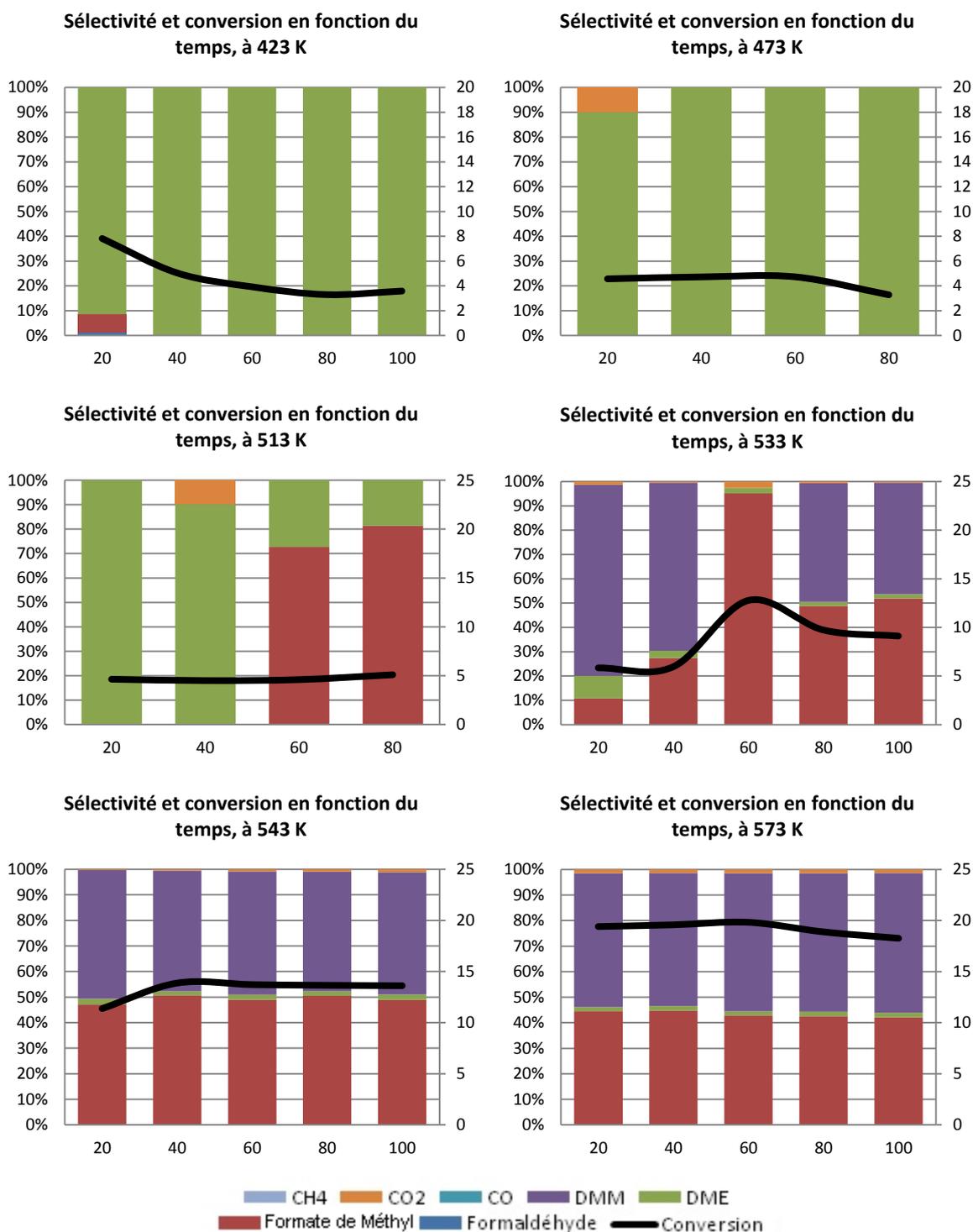


Figure 44 : Sélectivité (à gauche) et taux de conversion du méthanol (à droite) en fonction du temps et de la température de réaction, sur 5RA200M.

L'ajout de rhénium change complètement l'activité du catalyseur. L'activité que l'on enregistre auparavant qu'à partir de 533 K sur aérosil, est présente dès 423 K sur 5RA200M. On distingue clairement trois régimes distincts de réactivité. Tout d'abord le régime « basse température », entre 423 et 473 K, un régime transitoire entre 513 et 533, et enfin le régime « haute température » entre 543 et 573 K.

A basse température, l'activité reste relativement faible étant donné que le taux de conversion plafonne à environ 4% après 1h20 de réaction. Durant ce régime, on observe une réactivité acide prédominante qui mène à la formation totale de DME. Le DME est un produit représentatif de l'acidité du catalyseur testé(19). Cette activité est tout à fait en concordance avec les résultats d'analyse UV-vis et de RPT exposés précédemment (paragraphe 2.3.2.5 et 2.3.2.7). En effet, l'analyse de 5RA200M montrait la présence quasi exclusive d'oxorhénates au degré d'oxydation 7+ en conformation tétraédrique, qui sont des sites acides. De plus, sur la RPT du même composé, le premier pic de réduction n'apparaît qu'à partir de 533 K. Nous attribuons donc la réactivité acide de 5RA200M, en régime basse température, à l'activité du Re^{7+} présent à la surface du catalyseur.

Entre 513 et 533 K, on observe progressivement un changement de réactivité, symbolisé d'une part, par l'augmentation du taux de conversion du méthanol, qui passe d'environ 4 à environ 10%, et d'autre part, par la production de produit d'oxydation suivie de condensation/déshydratation que sont le DMM et le FM. Les fonctions oxydantes du catalyseur deviennent donc réactives entre ces deux températures. On assiste par la même occasion à la chute de la sélectivité en DME, qui devient alors marginal (moins de 2% de sélectivité).

Dès 543 K le catalyseur est complètement dans le régime « haute température », le DMM et le FM sont alors produits à quantité quasi équivalentes (52/46). Tout ce que l'on observe par la suite, lorsque la température de réaction augmente, c'est une augmentation du taux de conversion. Il passe d'environ 14 à 18 % en passant de 543 à 573 K. Ce changement de réactivité coïncide parfaitement avec le pic de réduction que l'on observe en RPT à la même température. Nous essayerons d'attribuer, par la suite, cette réactivité à la structure de la phase active au cours de la réaction.

A 573 K, après 1h de réaction, le taux de conversion entame une légère chute qui est attribuée à la perte d'oxorhénate du catalyseur. En effet, des traces d'oxydes de rhénium ont été constatées en bout de réacteur en fin d'expérience. La perte a aussi été confirmée par l'analyse ICP de l'échantillon après les tests catalytiques, le rhénium se retrouvait alors à l'état de trace dans le catalyseur, après plusieurs cycles de tests catalytiques.

Notons que, malgré la perte de rhénium enregistrée manifestée par la chute du taux de conversion, les sélectivités en DMM, FM et DME restent identiques au fil des cycles catalytiques. Etant donné que les produits d'oxydation que sont le DMM et le FM nécessitent obligatoirement la présence, à la fois, de fonctions acide et oxydo-réductrice, nous en concluons que

- Soit la désorption de ces deux fonctions est simultanée
- Soit ces fonctions sont en équilibre

Bien que l'on observe les mêmes produits de réaction, avec des sélectivités comparables, quand on teste l'aérosil seul et le catalyseur 5RA200M à haute température (surtout à 573 K), l'activité observée sur le catalyseur est bien attribuée à la présence d'oxorhénates, car le taux de conversion est plus important dès que l'on utilise du rhénium.

3.2.3.2 Activités catalytiques de 20RA200M

Les sélectivités et taux de conversion du méthanol pour le catalyseur 20RA200M sont présentés sur les figures suivantes :

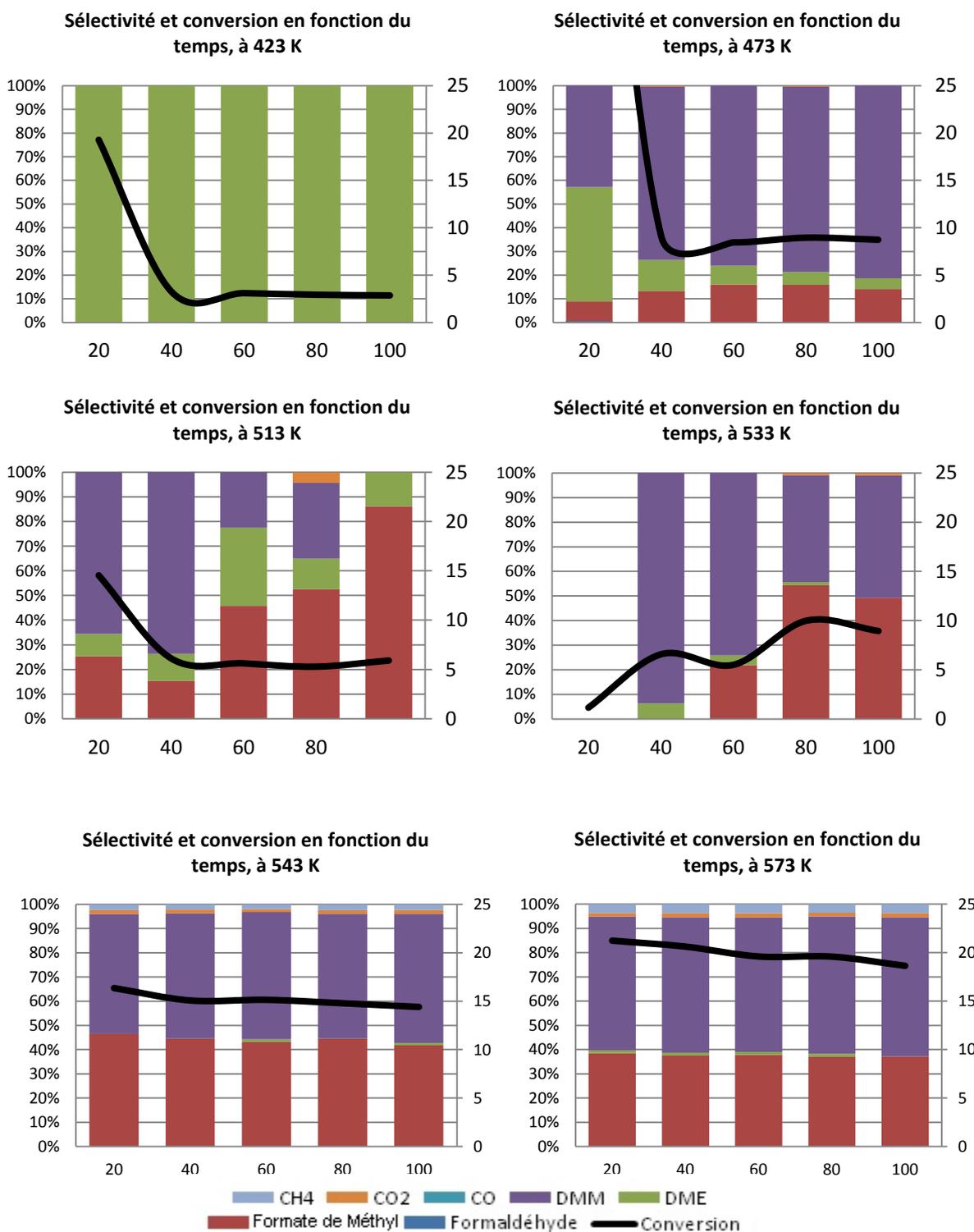


Figure 45 : Sélectivité (à gauche) et taux de conversion du méthanol (à droite) en fonction du temps et de la température de réaction, sur 20RA200M.

Lors du test catalytique de 20RA200M, nous avons légèrement modifié le protocole expérimental pour les premières températures de 423 à 533 K. Entre les différentes températures de réaction, les rampes qui étaient précédemment effectuées sous flux réactionnel He/O₂/CH₃OH : 86,5/10/3,5 (% mol), se sont effectuées cette fois-ci uniquement que sous flux d'He pur. Le flux O₂/CH₃OH étant coupé pendant chaque rampe. Nous voulions étudier l'influence d'un « balayage » de la surface du catalyseur par un flux continue de gaz neutre. Le schéma de ce nouveau protocole est présenté sur la Figure 46.

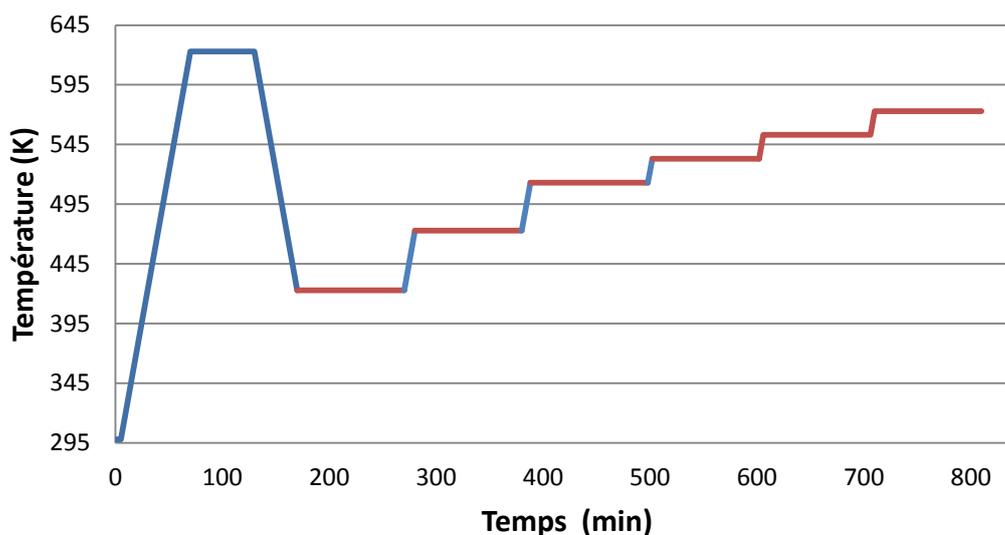


Figure 46 : Programme de températures des tests catalytiques. En bleu) sous He, palier de 60 min ; en rouge) Sous He/O₂/CH₃OH, palier de 100 min ; rampe de température à 5 K.min⁻¹.

Le balayage de la surface du catalyseur et du volume des lignes par un gaz neutre entraîne un défaut d'échantillonnage pour le premier point qui se manifeste par un bilan carbone faible (en dessous de 75%) pour cette première mesure. En conséquence, nous n'avons donc pas pris en compte les premiers points de mesure pour les températures citées (423 à 533 K). On peut néanmoins noter que ce paramètre n'a que peu d'influence sur la sélectivité des produits. En effet, les valeurs mesurées sont très proches des résultats des tests catalytiques de 5RA200M.

Pour le catalyseur 20RA200M, nous identifions, comme pour 5RA200M, trois régimes de réaction.

Un régime « basse température », à 423 K, dominé par la fonction acide des oxorhénates, et qui permet la production de 100% de DME, malgré un taux de conversion faible de moins de 3%.

Un « régime intermédiaire » entre 473 et 533 K, dans lequel les fonctions redox du catalyseur commencent à agir, alors que dans le catalyseur 5RA200M elles commencent à agir à partir de 513 K. Ce dernier résultat est en accord avec les analyses en RPT, qui montrent la réductibilité accrue des catalyseurs à forte teneur. On détecte comme produit de réaction le DMM majoritaire et environ 40% de FM. On note également une production modérée de DME en décroissance continue au cours de la réaction. Le taux de conversion du méthanol passe progressivement de 6 à 10% entre 473 et 533 K.

Un régime « haute température », entre 543 et 573 K identique à celui relevé sur le catalyseur 5RA200M, avec le DMM et le MF très largement majoritaires, avec un taux de conversion du méthanol qui varie entre 15 et 20%.

Enfin, entre 543 et 573 K, nous observons une légère chute du taux de conversion du méthanol, et comme pour 5RA200M, nous attribuons cette perte de réactivité à la désorption par sublimation de Re_2O_7 , effective dès 523 K (118)(124)(49). Notons que la perte d'activité du 20RA200M est enregistrée dès 543 K alors que sur 5RA200M, on ne la distinguait qu'après 1 h de réaction à 573 K.

Cette première série de tests catalytiques montre que les différences structurales suggérée par l'absorption UV-vis et la RPT ne sont pas retranscrite dans l'activité catalytique mesurée. Dans les deux cas, on relève deux régimes de réaction distincts avec un régime de transition qui correspond à l'activation des fonctions oxydo-réductrices du catalyseur. Ce régime de transition commence à plus basse température sur le catalyseur le plus chargé en rhénium, en accord avec les températures de réduction observées grâce à la RPT.

3.3 Catalyseurs synthétisés par voie sol-gel

L'étude des catalyseurs xRA200M nous a montré que la teneur en rhénium n'a qu'une influence marginale sur leur activité en oxydation ménagée du méthanol. Dans cette partie, nous évaluons de la même manière l'activité des catalyseurs xRSi_SGs en fonction de leur teneur en rhénium.

3.3.1 Conditions opératoires

Les conditions opératoires ont été conservées pour faciliter la comparaison des tests catalytiques en fonction des méthodes de synthèse. Les tests catalytiques ont été réalisés dans les conditions suivantes : mélange réactionnel He/O₂/CH₃OH : 86,5/10/3,5 (% mol), une masse de catalyseur égale à 50 mg et une GHSV = 30 000 mL.h⁻¹.g_{cat}⁻¹ pour un débit total de 25 mL.min⁻¹. Après l'étape d'activation, la température du four est amenée à température de réaction et le mélange réactionnel est introduit dans le réacteur. Entre chaque température de réaction, le catalyseur est maintenu en contact avec le mélange réactif, et les échantillonnages sont effectués toutes les 20 min, pendant 1h40 de réaction environ.

3.3.2 Activités catalytiques des catalyseurs 2.24 ; 10.5 ; 14.9 ; 25.5 et 36.8RSi_SGs

Pour des températures inférieures à 533 K, les tests catalytiques effectués sur cet échantillon de silice ont révélé un taux de conversion nul lors de la réaction de conversion du méthanol. A 533 K nous avons relevé une très faible activité, visible sur la

Figure 47 :

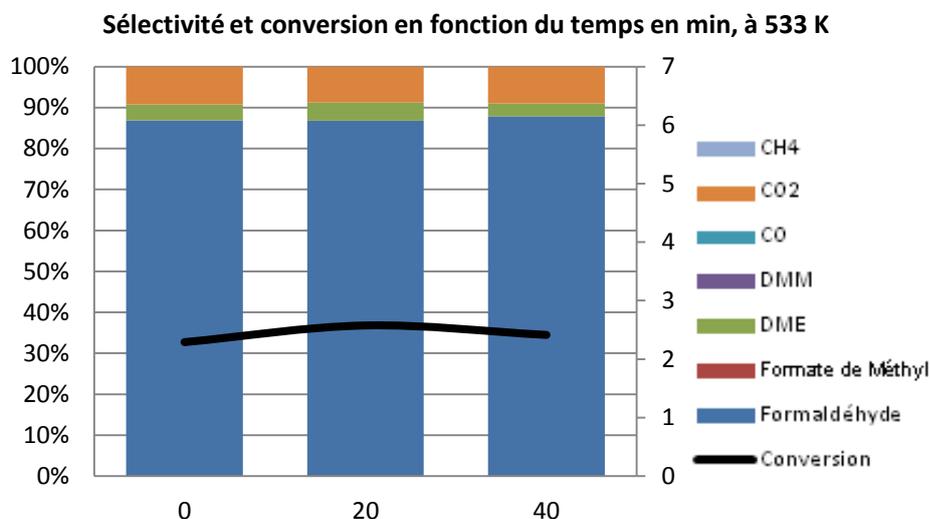
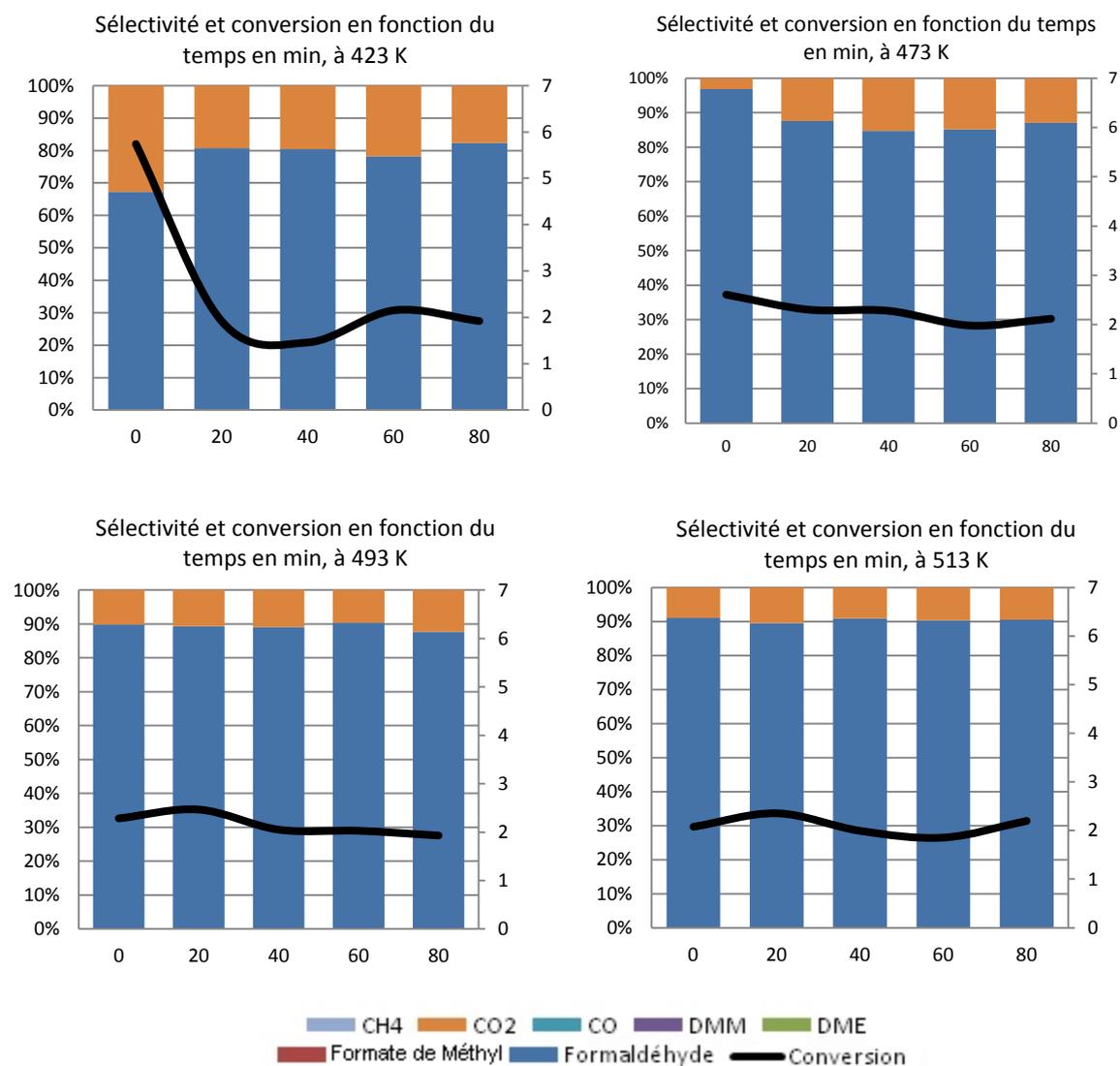


Figure 47 : Sélectivité (à gauche) et taux de conversion du méthanol (à droite) en fonction du temps et de la température de réaction, sur Si_SGs acide.

Avec un taux de conversion du méthanol qui n'excède pas 2.5 %, nous en avons conclu que la silice synthétisée par voie sol-gel a une activité marginale, essentiellement en oxydation ménagée.

3.3.2.1 Activités catalytiques de 2.24RSi_SGs

Les sélectivités et taux de conversion du méthanol pour le catalyseur 2.24RSi_SGs sont présentés sur les figures suivantes :



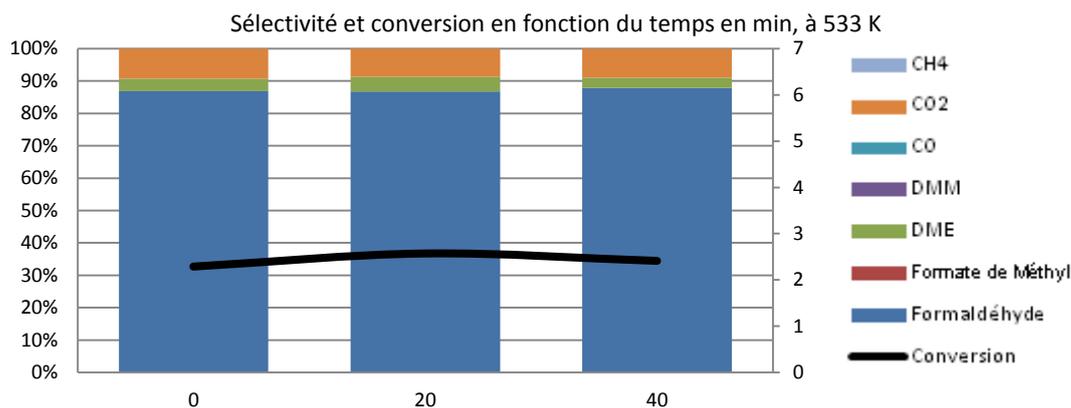


Figure 48 : Sélectivité (à gauche) et taux de conversion du méthanol (à droite) en fonction du temps et de la température de réaction, sur 2.4RSi_SGs.

Sur l'échantillon 2.4RSi_SGs, on s'aperçoit très vite que l'activité est très faible. En effet quelle que soit la température de réaction, le taux de conversion reste à environ 2%. La réactivité de cet échantillon est très proche de celle de la silice pure, suggérant que les oxorhénates présents dans ce catalyseur n'ont aucune influence sur l'activité catalytique du solide. Nous relierons l'absence d'activité redox additionnelle par rapport à la silice pure à la faible réductibilité du rhénium dans ce catalyseur. En revanche, l'absence d'activité acide supplémentaire est plus surprenante.

3.3.2.2 Activités catalytiques de 10.5RSi_SGs

Les sélectivités et taux de conversion du méthanol pour le catalyseur 10.5RSi_SGs sont présentés sur les figures suivantes :

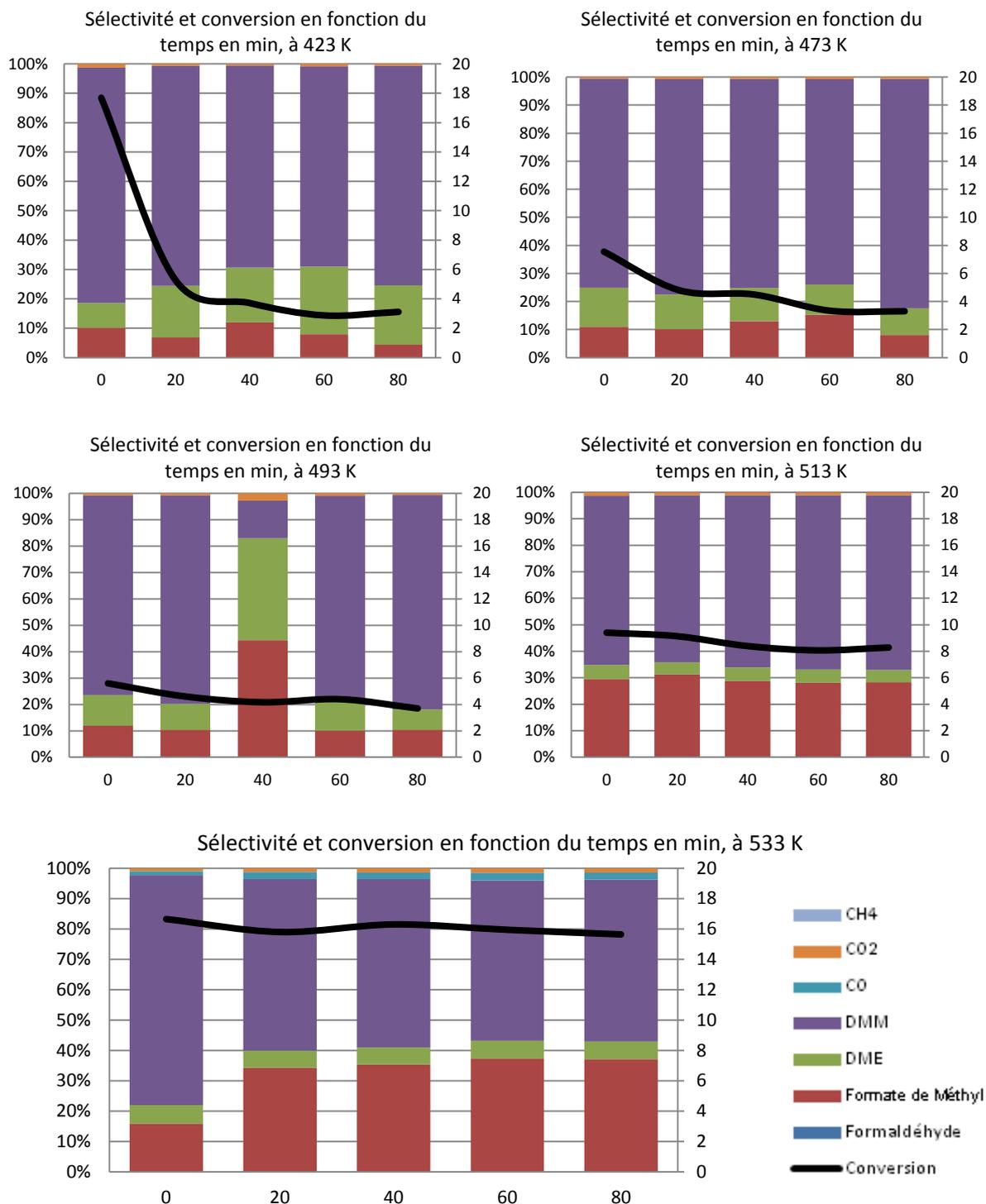


Figure 49 : Sélectivité (à gauche) et taux de conversion du méthanol (à droite) en fonction du temps et de la température de réaction, sur 10.5RSi_SGs.

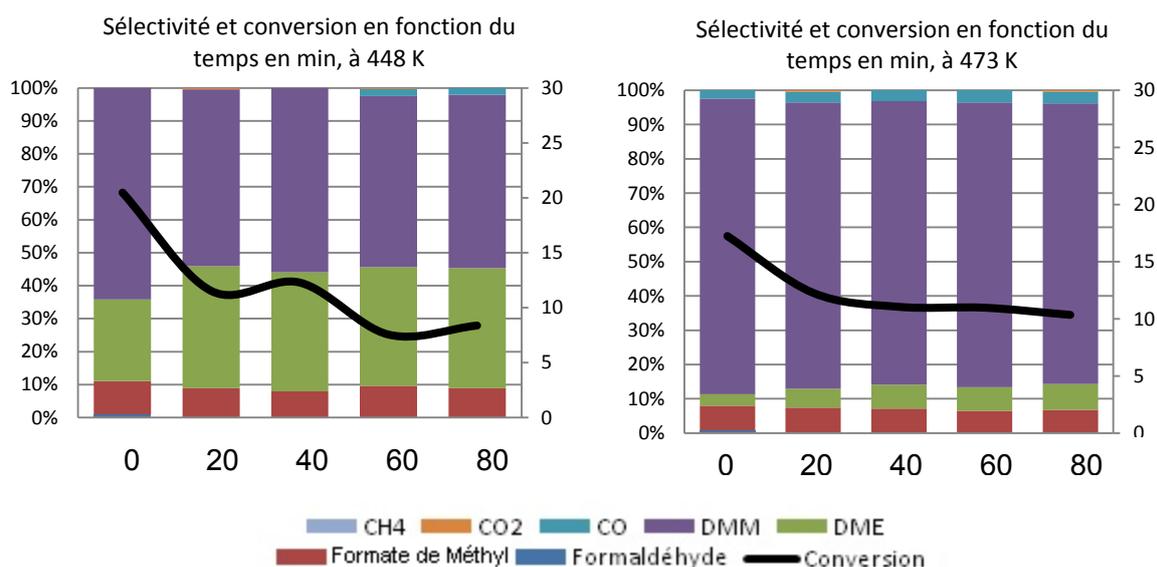
Comme pour les catalyseurs xRA200M, le taux de conversion du méthanol augmente avec la température de réaction ; Après 1h40 de réaction on passe de 3.5% de taux de conversion à 423 K à environ 16% à 533 K. Les trois produits majoritaires de réaction demeurent le DMM, le FM et le DME. Ces trois produits de condensation attestent de la présence de fonctions acides à la surface du catalyseur 10.5RSi_SGs.

En revanche, contrairement aux catalyseurs xRA200M, on ne distingue pas, pour ce catalyseur, de régimes de réaction distincts. Quelle que soit la température de réaction entre 423 et 493 K, le produit majoritairement formé est toujours le DMM, viennent ensuite par ordre d'importance le DME et le FM. Au-delà de 513 K, le DMM reste largement majoritaire mais la sélectivité en FM devient supérieure à celle de DME. On se retrouve alors dans le même schéma de productivité que sur les catalyseurs xRA200M avec l'établissement d'un équilibre entre les sélectivités du DMM (53 %) et du FM (37 %).

Cette réactivité traduit la présence de fonctions acides fortes qui entraînent la formation exclusive de produits de condensation. Notons que le catalyseur 10.5RSi_SGs se réduit sous H₂ entre 573 et 623 K, comme nous l'avons vu lors de la RPT alors que sous méthanol, ses fonctions redox sont effectives à 423 K.

3.3.2.3 Activités catalytiques de 14.9RSi_SGs

Les sélectivités et taux de conversion du méthanol pour le catalyseur 14.9RSi_SGs sont présentés sur les figures suivantes :



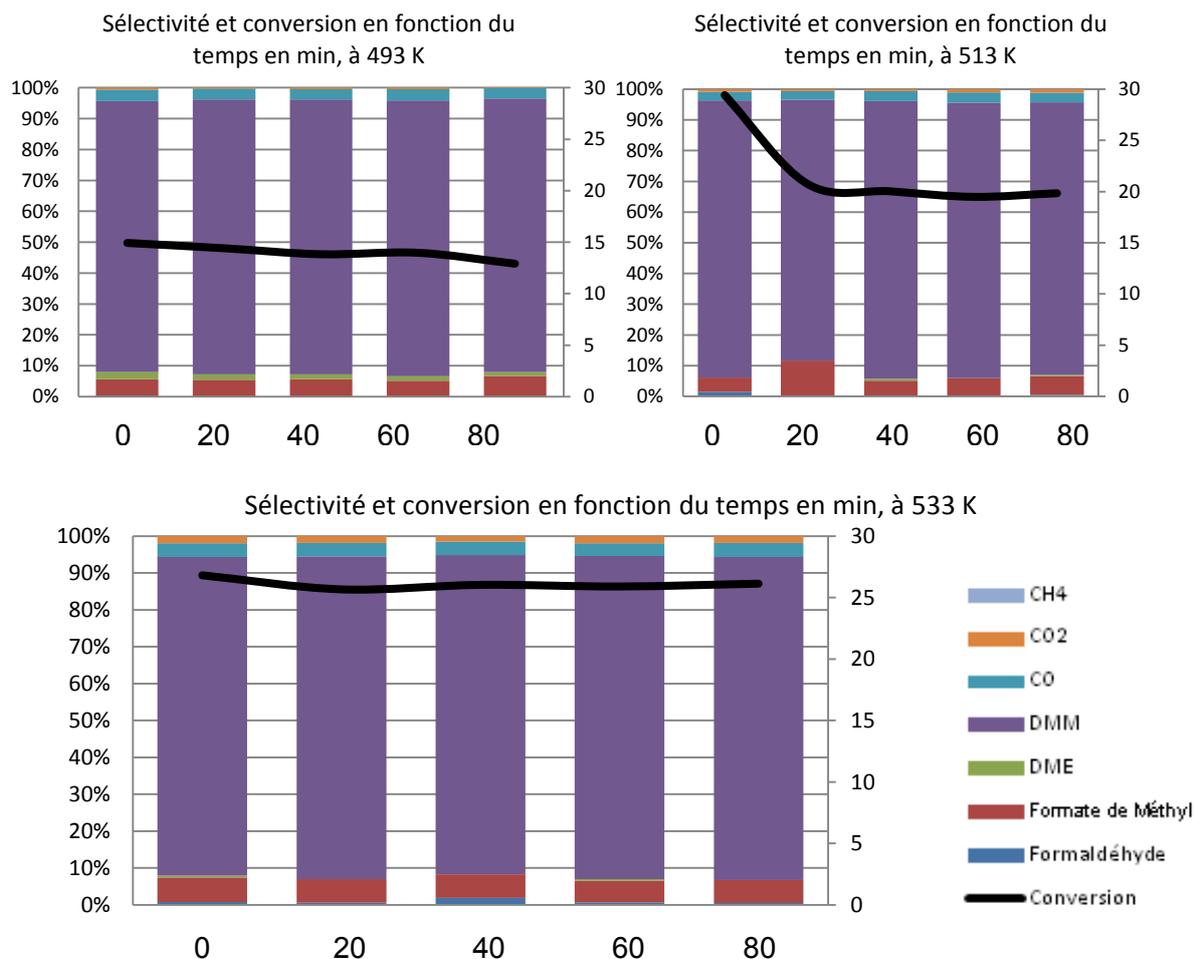


Figure 50 : Sélectivité (à gauche) et taux de conversion du méthanol (à droite) en fonction du temps et de la température de réaction, sur 14.9RSi_SGs, en réacteur tubulaire.

On constate tout d'abord que le taux de conversion du méthanol a encore augmenté par rapport aux catalyseurs précédemment analysés. On passe ainsi d'environ 10% de taux de conversion à 448 K à 26% à 533 K après 1h20 de réaction.

Concernant la sélectivité, le DMM est toujours le produit majoritaire quel que soit la durée ou la température de réaction et sa production devient très largement prédominante. La sélectivité en FM reste toujours inférieure à 10 % et la sélectivité en DME décroît rapidement avec la température au profit du DMM. En effet, la sélectivité, proche de 36 % à 448 K diminue rapidement au point d'être inférieure à 2 % à 493 K.

Ce catalyseur est sélectif à près de 90 % en DMM avec un taux de conversion de 26 % à 533 K après 1h20 de réaction. Les performances de 14.9RSi_SGsen conversion directe du méthanol en DMM sont tout à fait remarquables par rapport aux résultats trouvés dans la littérature (paragraphe 1.3.3).

3.3.2.4 Activités catalytiques de 18.8RSi_SGs et de 36.8RSi_SGs

Les sélectivités et taux de conversion du méthanol pour le catalyseur 18.8RSi_SGs sont présentés sur les figures suivantes :

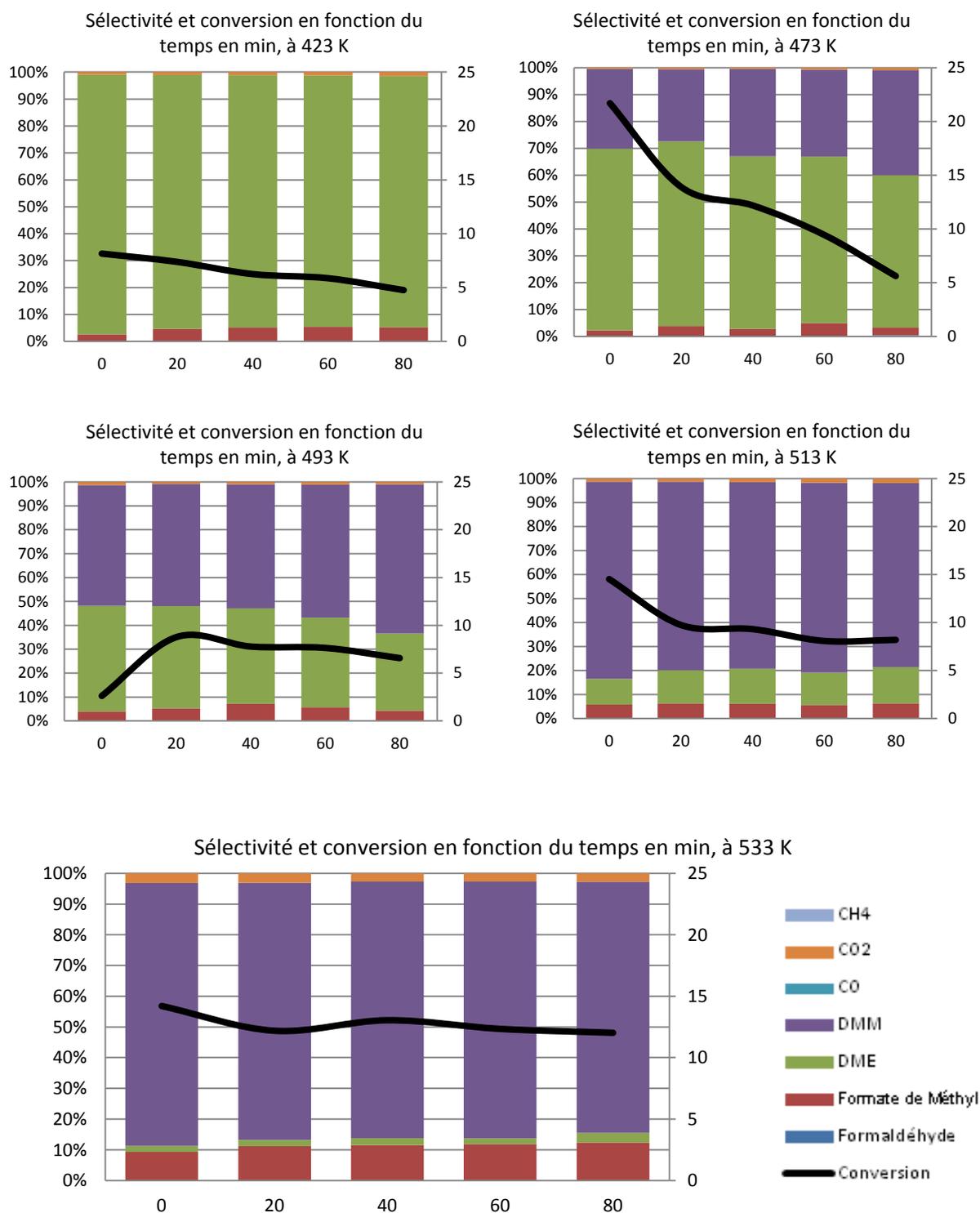


Figure 51 : Sélectivité (à gauche) et taux de conversion du méthanol (à droite) en fonction du temps et de la température de réaction, sur 18.8RSi_SGs.

Le catalyseur 18.8RSi_SGs, bien qu'ayant une teneur en rhénium près de deux fois plus élevée que celle du 14.9RSi_SGs (19.4 % massique contre 11.1), on constate cependant que, le taux de conversion est inférieur à celui que l'on observe sur le catalyseur précédent. On passe de 5% de taux de conversion à 423 K, à environ 12% à 533 K, après 1h20 de réaction. De façon générale le rendement en produit d'oxydation ménagée a chuté de plus de 50%.

De plus, on observe de nombreux changements dans les sélectivités enregistrées. Aux températures les plus basses (423 et 483 K), le produit majoritaire est dorénavant le DME. A 423 K, il est produit à près de 93%, avec environ 7% de FM. Le DMM n'apparaît progressivement qu'à partir de 493 K, au détriment du DME. Avec l'augmentation de la température de réaction, on observe l'augmentation de la sélectivité en produits nécessitant l'action de fonctions oxydo-réductrices, le DMM et le MF, qui prennent le pas sur la sélectivité en DME. On passe ainsi de 93% de sélectivité en DME à 423 K, à environ 3% à 533 K, après 1h20 de réaction.

Ce comportement catalytique se retrouve aussi sur le catalyseur 36.8RSi_SGs, dont on peut voir les résultats sur les figures suivantes :

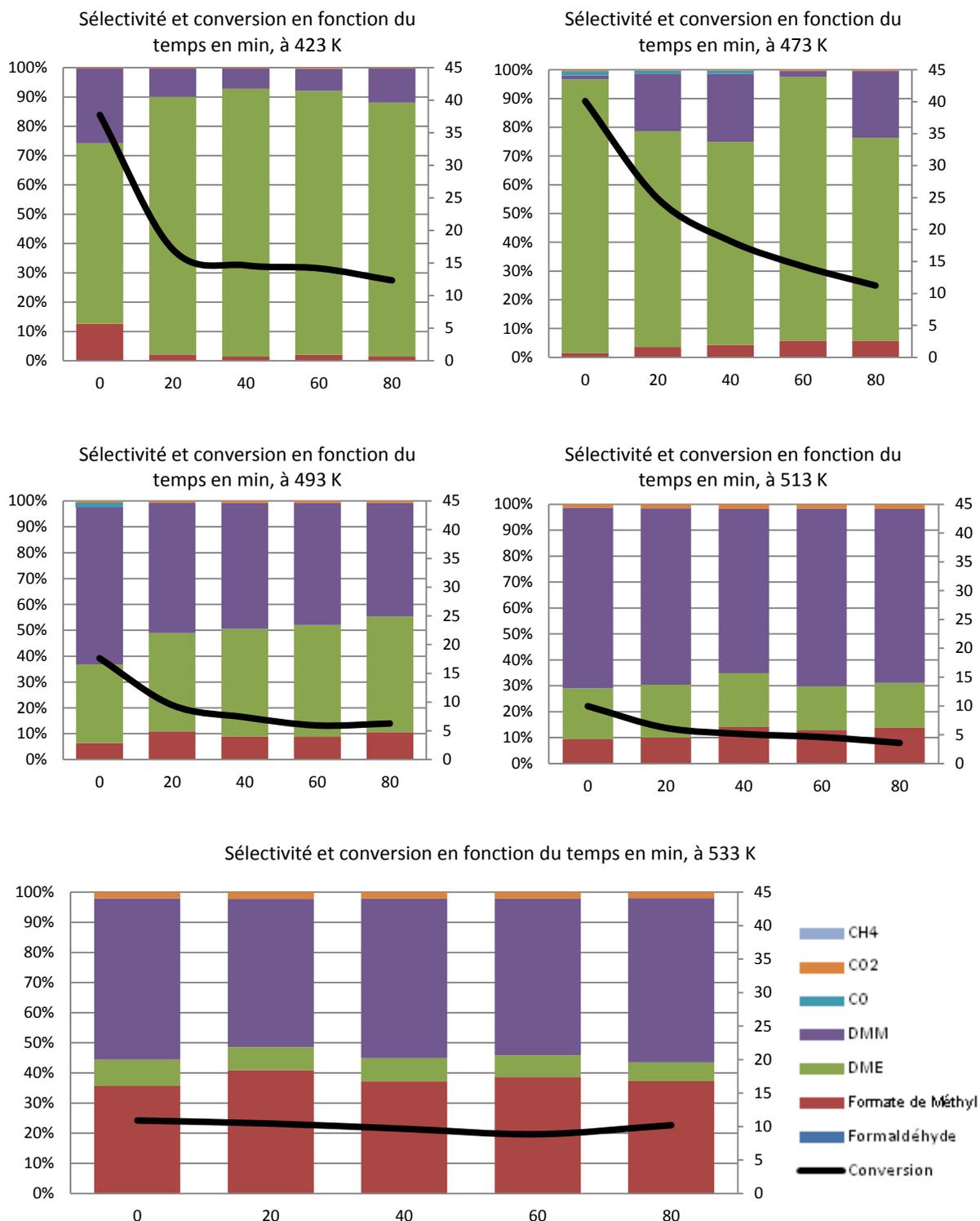


Figure 52 : Sélectivité (à gauche) et taux de conversion du méthanol (à droite) en fonction du temps et de la température de réaction, sur 36.8RSi_SGs.

La tendance observée avec le catalyseur 18.8RSi_SGs se confirme, on observe de nouveau une chute du taux de conversion alors que la teneur en rhénium est supérieure. En ce qui concerne les sélectivités, les résultats sont quasiment identiques aux résultats obtenus sur 18.8RSi_SGs, aux différences près que l'on observe des quantités mineures (environ 10%) de DMM dès 423 K et que la sélectivité de FM à 533 K est un peu plus importante (37%) que sur 18.8RSi_SGs, où elle n'était que de 12% après 1h40 de réaction.

3.3.2.5 Discussion sur les catalyseurs xRSi_SGs

LA teneur en rhénium a modifié de façon drastique la conversion des catalyseurs. En-dessous de 10.5% massiques en rhénium l'activité enregistrée est faible (2% de taux de conversion du méthanol) et ne forme que du formaldéhyde en majeure partie. Mais au-dessus de 10.5% massiques, la formation de produits d'oxydation (DMM et FM) deviennent majoritaires, et ce quelque soit la teneur en rhénium. On observe notamment le catalyseur 14.9RSi_SGs pour lequel la balance entre les fonctions redox/acides, est idéale pour la formation de DMM. Cette balance tourne à l'avantage des fonctions acides dans le cas des deux catalyseurs les plus chargés en rhénium, étant donné qu'à basse température de réaction, entre 423 et 473 K, on observe la formation majoritaire de DME sur ces catalyseurs. Pour ces mêmes catalyseurs, l'activité catalytique à 533 K est très semblable à ce qui avait été rapporté pour les catalyseurs xRA200M.

Dans le cas des catalyseurs obtenus par voie sol-gel, la variation quantitative est qualitative de l'activité catalytique avec la teneur en rhénium est tout à fait remarquable. Par exemple, le taux de conversion augmente avec la teneur jusqu'à une valeur limite avant de chuter lorsque la quantité de rhénium ajoutée augmente (Figure 53). Dans notre cas, la teneur correspondante à ce maximum de conversion est d'environ 11 % massique (teneur réelle de 14.9RSi_SGs après analyse ICP-AES).

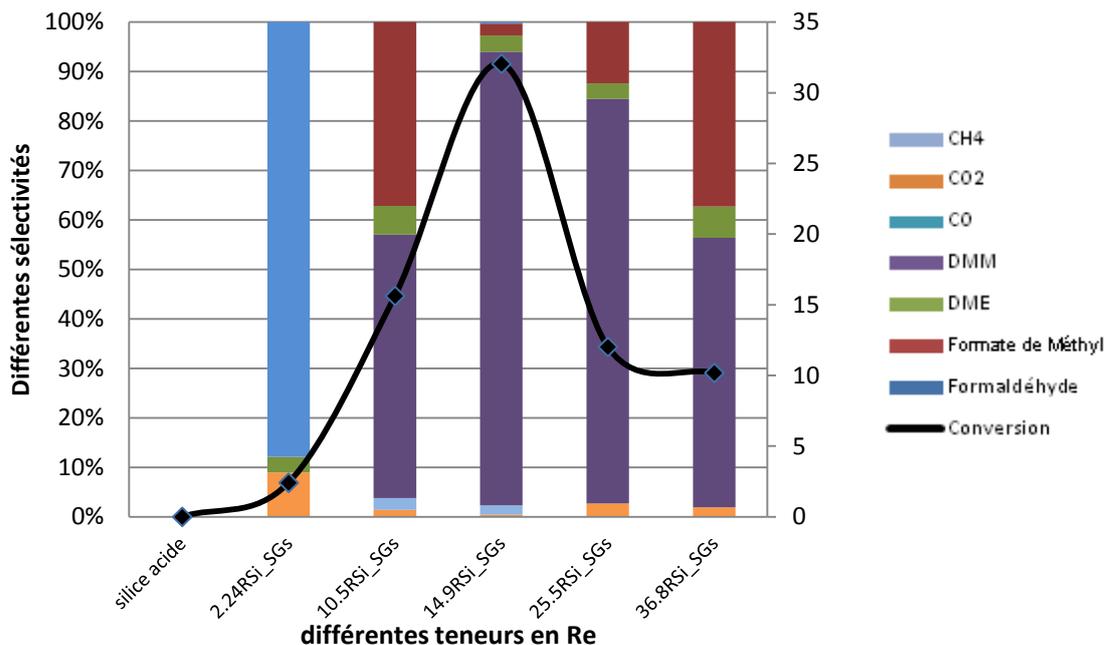


Figure 53 : Sélectivité (à gauche) et taux de conversion du méthanol (à droite) à 533 K, après 1h40 de réaction, en fonction de la teneur en rhénium.

Yuan et Iwasawa (63) ont constaté cette même dépendance à la teneur en rhénium sur des catalyseurs $\text{Re}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ avec différentes teneurs allant de 0 à 10% massique (Figure 54).

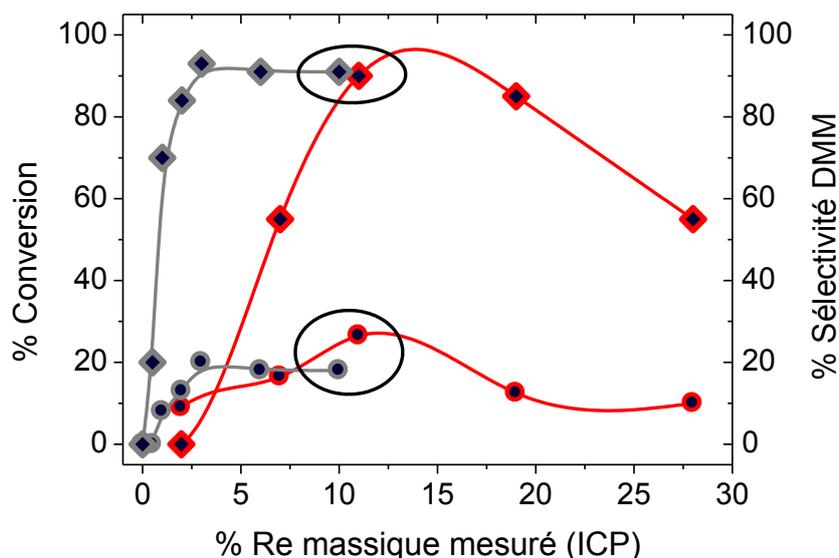


Figure 54 : Variation du taux de conversion du méthanol et de la sélectivité en DMM en fonction de la teneur en rhénium dans les catalyseurs $\text{Re}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (en NOIR) et dans les catalyseurs xRSi_SGs (en ROUGE). O, taux de conversion du méthanol ; ◇, sélectivité en DMM.

3.4 Analyse détaillée de 14.9RSi_SGs

Nos résultats mettent en lumière le catalyseur 14.9RSi_SGs pour des performances dans la conversion directe du méthanol en DMM. Dans la suite, nous affinons la description de ces performances catalytiques par des tests complémentaires de stabilité et de cyclage, entre autres.

Dans un premier temps nous avons étudié sa stabilité dans le temps en effectuant un test catalytique de longue durée, sachant que, d'après les résultats obtenus plus haut (paragraphe 3.3.2.3), au bout de 1h20 de réaction nous atteignons 20% de taux de conversion du méthanol et 89% de taux de sélectivité en DMM à 533 K.

3.4.1 Stabilité du catalyseur 14.9RaSi_SGs

Pour effectuer ce test, nous avons utilisé les conditions de réaction suivantes :

Dans un réacteur tubulaire, 50 mg de catalyseur ont subi une première phase d'activation sous hélium pur à 673 K pendant 1 h (rampe de température 10 K.min⁻¹). Après cette phase, une fois redescendu à température de réaction (513 K), nous avons introduit le mélange réactionnel He/O₂/CH₃OH (83.6/11.7/4.7 % mol) (GHSV = 25680 mL.h⁻¹.g_{cat}⁻¹). Notons de légères modifications des paramètres de réaction (par rapport au paragraphe 3.2.1) notamment dues à la difficulté de régulation de la quantité de vapeur de méthanol introduite dans le réacteur. Des prélèvements du milieu réactionnel ont été ensuite analysés par μ GC toutes les 20 minutes, et ce, pendant 13 h. Le bilan carbone moyen mesuré a été de 91%. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 55.

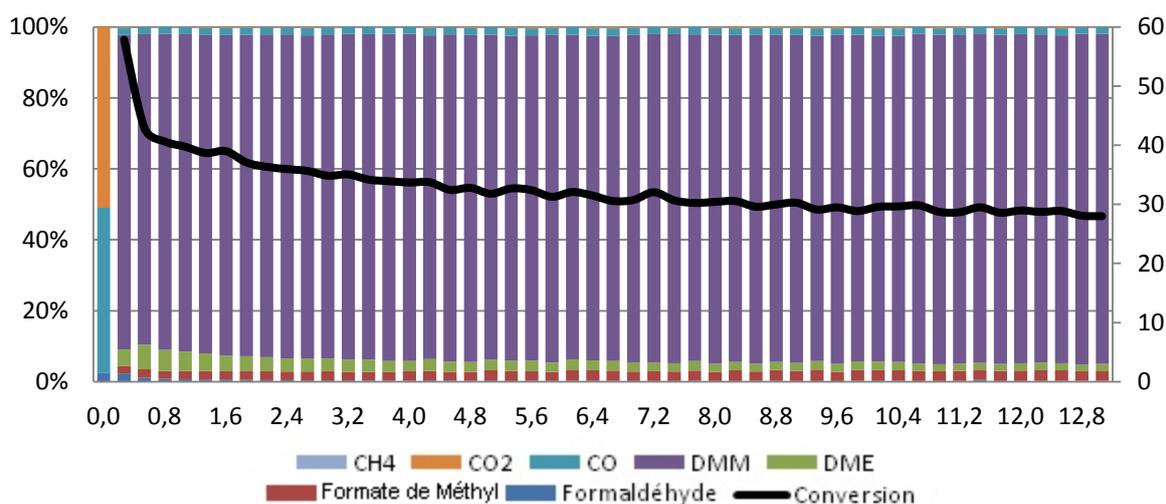


Figure 55 : Sélectivité (à gauche) et taux de conversion du méthanol (à droite) en fonction du temps en h lors d'un test de longue durée, à 513 K.

Comme attendu, les sélectivités mesurées ne diffèrent pas de celles déjà relevées auparavant. Le DMM est toujours largement majoritaire avec près de 92 % de sélectivité tout au long du test. Viennent ensuite le FM, le DME et le CO à moins de 10 %. Le rapport entre la capacité d'oxydation et l'acidité du catalyseur reste constant même après 13 h de test et malgré la baisse du taux de conversion.

Le taux de conversion du méthanol, très élevé en début de test (58 %), chute très rapidement pour atteindre environ 30 % au bout de 8 h de réaction. Il continue encore de baisser pendant le reste du test. Cette baisse est principalement due à deux phénomènes :

Tout d'abord, la mise en place de l'état stationnaire après environ un peu plus d'heure de réaction, et ensuite la perte progressive d'oxorhénate suite à l'hydratation du catalyseur. Cette hydratation peut avoir deux origines distinctes :

- La première source d'hydratation vient de la réaction d'oxydation ménagée du méthanol elle-même (Figure 1). L'eau est un produit secondaire issu de la transformation du méthanol, et plus on avance dans les étapes d'oxydation et de condensation, plus les quantités d'eau formées sont importantes. On peut notamment le constater sur la Figure 56, qui représente la quantité d'eau formée et le taux de conversion du méthanol, au cours du test longue durée. Au début du test, il n'y a pas d'eau dans le milieu, étant donné que le catalyseur vient de subir une étape d'activation sous hélium pur à 673 K pendant une heure. On ne commence à en déceler qu'à partir du deuxième point de mesure. A ce moment là, le taux de conversion, anecdotique car loin du régime stationnaire, est très important. Au fil du test on peut alors noter que l'évolution des quantités d'eau formées suit scrupuleusement celle du taux de conversion.

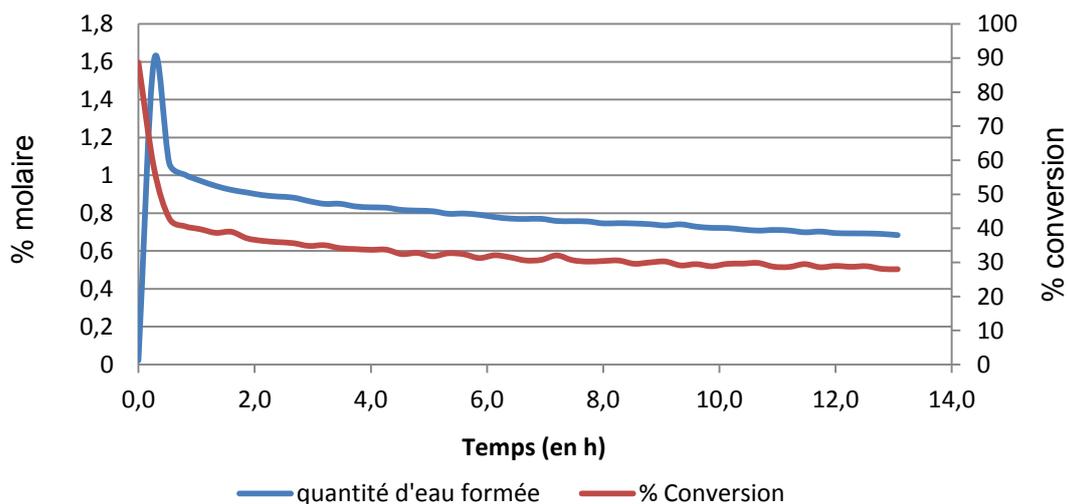


Figure 56 : Evolution de la quantité d'eau formée (à gauche) et du taux de conversion du méthanol (à droite) en fonction du temps, lors du test catalytique longue durée sur le catalyseur 14.9RSi_SGs.

- La deuxième source d'hydratation du catalyseur vient de sa remise à l'air ; Les oxorhénates supportés sont très hygroscopiques et désorbent d'autant plus facilement qu'ils sont hydratés et qu'on les soumet à des programmes de température, ce qui est le cas lors des cycles catalytiques. Pour illustrer cette hypothèse, nous avons observé l'activité d'un échantillon du catalyseur 14.9RSi_SGs lors de cycles catalytiques consécutifs, ponctués de remise à l'air du catalyseur. Les résultats sont visibles sur la Figure 57. En se concentrant sur les taux de conversion du méthanol à 533 K, on se rend compte que l'on passe progressivement de 58 à 45 %, au fil des tests catalytiques.

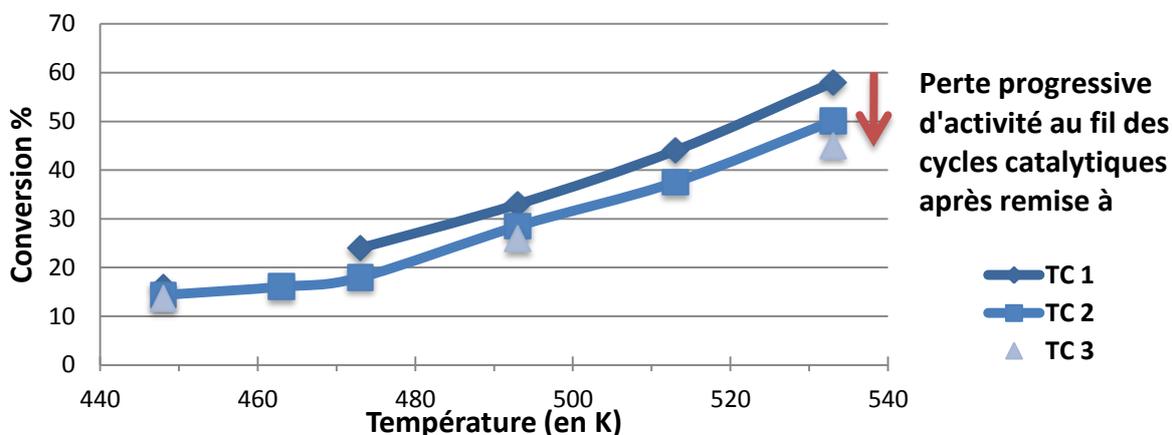


Figure 57 : Taux de conversion en fonction de la température de réaction, lors de l'oxydation ménagée du méthanol sur 14.9RSi_SGs. Différents cycles catalytiques consécutifs, après remise à l'air et hydratation.

La chute de taux de conversion du méthanol n'affecte que très peu les sélectivités en produit d'oxydation et de condensation, la perte de rhénium affecte donc aussi bien les sites acides, que les sites d'oxydoréduction.

L'effet de l'hydratation sur la structure de la phase active a aussi fait l'objet d'une étude par spectroscopie Raman, que nous verrons par la suite.

3.4.2 Réactivité du catalyseur 14.9RSi_SGs en fonction de la température

Pour réaliser de test, l'échantillon a soumis à un

- mélange réactionnel He/O₂/CH₃OH (83,0/11,2/5,8 %mol).
- Programme de température : chauffage de 298 à 533 K à raison de 1 K.min⁻¹.
- Un palier de 30 min a chaque a été respecté chaque 10 K pour permettre les prises de dix échantillons gazeux de produits réactionnels et leur analyse par μ GC chaque 3 min.

La Figure 58 présente les sélectivités et taux de conversion du méthanol, après 30 min de réaction à chaque température de réaction, entre 298 et 533 K.

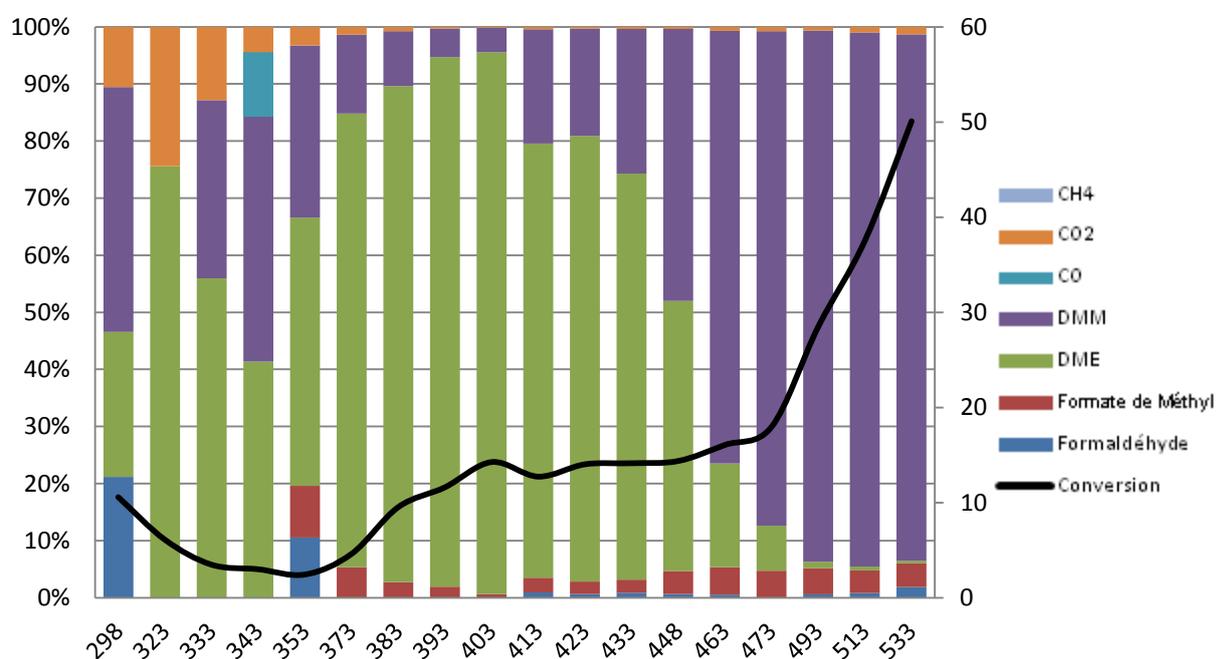


Figure 58 : Sélectivités (à gauche) et taux de conversion du méthanol (à droite), après 30 min de réaction sur le catalyseur 14.9RSi_SGs, en fonction de la température de réaction (en K).

Ce test nous permet de sonder la réactivité du catalyseur et de déterminer le type de site actif qui agit en fonction de la température de réaction.

A la vue de ces résultats, il est possible de compartimenter la réactivité de cet échantillon en 4 parties :

- De l'ambiante à 353 K, on observe une chute du taux de conversion du méthanol, qui passe d'environ 10,6 à 2,4 %. On peut cependant considérer que le taux de conversion à l'état stationnaire dans cette tranche de température est de 2,4%. En effet, les analyses à chaque température n'ont été faites que pendant 30 minutes. Cette durée n'a pas été suffisante pour atteindre l'état stationnaire lors des premières températures (298, 323 et 333 K). Il est possible d'étayer cette hypothèse en analysant la Figure 59 qui représente l'évolution du taux de conversion en fonction du temps aux températures précédemment citées (298, 323 et 333 K). A ces taux de conversion aussi faibles, la sélectivité observée est anecdotique, et à notre avis, ne représente pas vraiment la réactivité des fonctions présentes sur le catalyseur. Et c'est notamment pour cette raison que nous observons la formation de CO₂ en début d'expérience.

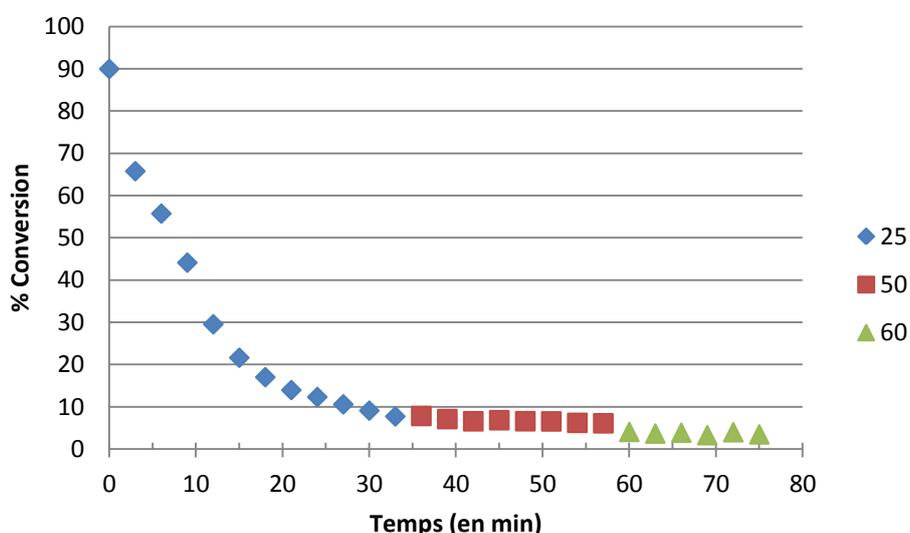


Figure 59 : Evolution du taux de conversion du méthanol en fonction du temps, à différentes températures de réaction sur catalyseur 14.9RSi_SGs, mélange réactionnel He/O₂/CH₃OH (83,0/11,2/5,8 %mol).

- Entre 353 et 403 K, on observe une première augmentation du taux de conversion qui passe de 2,4 à 14 %. Cette augmentation va de paire avec l'activité acide du catalyseur. En effet, la sélectivité en DME est à ce moment

maximale (94%). On peut donc dire que les fonctions acides sont activées à partir de 373 K.

- Entre 403 et 448 K, le taux de conversion reste quasiment constant à environ 14 %, par contre, la sélectivité en DME baisse au profit de celle en DMM. On observe progressivement un changement radical de réactivité. Le caractère oxydant du catalyseur devient prédominant.
- Entre 448 et 533 K, on observe de nouveau une augmentation du taux de conversion du méthanol qui passe de 14 à près de 51 %. Dans le même temps, la sélectivité en DMM devient largement majoritaire (94 %).

Si nous observons cette fois ci l'évolution de la sélectivité en produits d'oxydation ménagée en fonction du taux de conversion sur la Figure 60, on se rend compte encore mieux de la spécificité du catalyseur 14.9RSi_SGs.

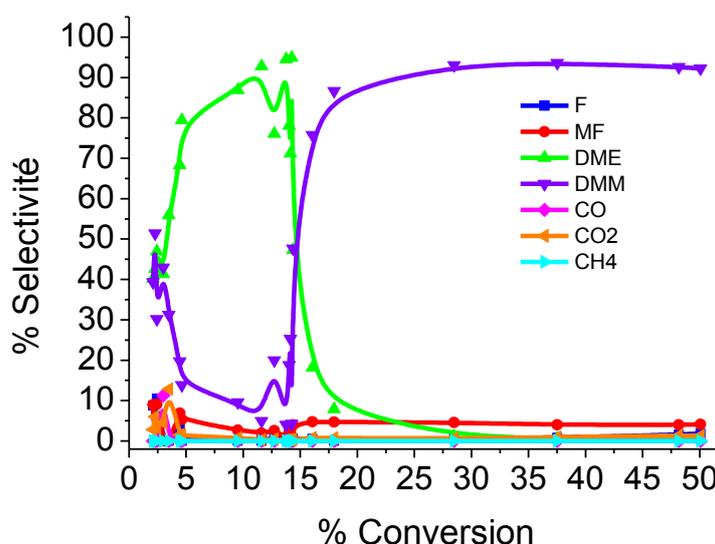


Figure 60 : Evolution de la sélectivité en fonction du taux de conversion lors de l'oxydation ménagée du méthanol sur 14.9RSi_SGs entre l'ambiante et 533 K.

A bas taux de conversion du méthanol (entre 0 et 15%) et en dessous de 448 K, ce catalyseur est très sélectif en DME (93 %) ce qui traduit l'activité quasi exclusive de ses fonctions acides (Re^{7+}). Alors qu'à haut taux de conversion du méthanol (>20%) et au-delà de 448 K, la sélectivité bascule du côté du DMM avec l'activation du couple oxydo-réducteur (Re^{6+} - $\text{Re}^{7+}/\text{Re}^{4+}$) (46).

Pour vérifier cette dernière hypothèse, nous avons utilisé la spectroscopie d'absorption de rayon X (XAS). Cette technique permet de déterminer, *in situ* et en conditions Operando, la géométrie locale autour d'un atome spécifique. En l'appliquant au

rhénium, il est alors possible de sonder ses différents degrés d'oxydation en utilisant ses seuils d'absorption d'énergie L_I et L_{III} . Les résultats sont présentés dans le chapitre suivant.

3.5 Conclusion

Comme attendu, les catalyseurs Re/SiO_2 synthétisé par voie sèche (xRA200M) n'ont pas montré d'activité remarquable pour l'oxydation ménagée du méthanol en DMM, sous flux réactionnel $\text{He}/\text{O}_2/\text{CH}_3\text{OH}$: 86,5/10/3,5 (% mol). Le support A200 a, tout de même, révélé une faible activité catalytique entre 533 et 573 K avec un maximum de taux de conversion du méthanol de 5% avec une sélectivité de près de 60% en DMM. Ces catalyseurs se sont révélés insensibles à la présence de différentes structures d'oxorhénates mise en évidence lors des TPR ou encore des analyses en spectroscopie d'absorption UV-vis. En effet, nous avons constaté un comportement catalytique semblable en trois phases quelque soit la teneur en rhénium de ces derniers :

- **Phase 1** : A basse température, (globalement entre 423 et 473 K) une activité basée sur les fonctions acides du catalyseur portées par les oxorhénates au degré d'oxydation VII, matérialisée par la production quasi unique de DME avec cependant de faible taux de conversions (entre 3 et 5%).
- **Phase 2** : Une période de transition (entre 473 et 533 K) avec l'activation des fonctions oxido-réductrices portées par le couple $\text{Re}^{6+}/\text{Re}^{4+}$, matérialisée par l'apparition progressive de DMM et de FM, avec des taux de conversion qui augmentent et passent globalement de 5 à 10%. Les fonctions acides sont quant à elles toujours en activité, étant donné la production de DME non nulle, mais sont nettement en retrait.
- **Phase 3** : un état stationnaire au-delà de 533 K, durant lequel le DMM et le FM sont produit à quantité quasi égale (50/50) les autres produits (DME, CO_2) étant présent à moins de 2%.

Concernant la voie de synthèse sol-gel, le support acide a aussi montré une très faible activité avec la formation très majoritaire de formaldéhyde (80%), mais à des taux de conversion de méthanol ne dépassant pas 2,5%. Pour les échantillons contenant du rhénium, contrairement aux catalyseurs xRA200M, on observe une sensibilité accrue du comportement catalytique à la structure de la phase active. En effet, les profils de réaction varient en fonction des différents teneurs en rhénium. A faible teneur en rhénium (2,0%), aucune activité liée aux oxorhénates n'est relevée, par contre dès 10.5%, on note une activité catalytique très proche de celle des catalyseurs xRA200M en **phase 3**. Nous relierons

ce faite à l'absence d'oxydes mixtes supposés dans les paragraphes 2.3.2.5 et 2.4.5.3, traitant des analyses en absorption UV_vis des catalyseurs après calcination et remise à l'air.

Dès qu'on note la présence de tels oxydes, à partir de 11,1% en rhénium, le rendement en DMM augmente rapidement et est majoritaire quelque soit la teneur ou la température de réaction, jusqu'à une certaine limite. En effet, Pour les catalyseurs à plus forte teneur (18.8 et 36.8RSi_SGs), on note un comportement catalytique plus proche des catalyseurs xRA200M en trois phases avec une prédominance de l'activité acide en-dessous de 473 K. Puis progressivement, la mise en place d'un état stationnaire avec deux produits majoritaires que sont le DMM et le FM.

Mais à la différence des catalyseurs xRA200M, nous avons isolé une teneur pour laquelle le rendement en DMM est maximal, en étudiant à 533K après 1h40 de réaction, le taux de conversion et la sélectivité en fonction de la teneur en rhénium, il s'agit du catalyseur 14.9RSi_SGs. Et comme nous l'avons montré, les catalyseurs synthétisés par voie sol-gel ont un comportement catalytique très sensible à la structures de la phase active. Le rapport entre, les quantités de Re^{VII} et celles d'oxydes de valence mixte supposées, doit jouer un rôle prédominant, étant donné qu'il a été montré par Yuan et Iwasawa (63) que le Re^{4+} est beaucoup moins sélectif que le Re^{6+} en DMM (64 contre 99%).

L'étude catalytique approfondie de ce catalyseur a montré une activité relativement stable sur plus de 12h de test catalytique à température modérée (513 K), avec une faible désactivation au cours du temps due à la perte d'oxorhénates. Cette perte est due à une hydratation continue du catalyseur au cours de la réaction, qui solvate une partie de la phase active et facilite son évaporation. Cette solvatation est aussi à l'origine de la perte de rhénium lors de cycle catalytique consécutifs, après chaque remise à l'air du catalyseur, du fait de son hygroscopie accrue. Enfin une étude en fonction de la température de réaction a confirmé une activité catalytique en trois phases et a permis de fixer la température d'activation des fonctions oxydo-réductrices, nécessaire pour la formation de DMM, à 448 K.

4 Chapitre 4 :
Etude du catalyseur 14.9RSi_SGs par
spectroscopies Raman et XANES
Operando

4.1 Introduction

Nous avons jusqu'à présent, présenté les résultats des caractérisations physico-chimiques des catalyseurs $\text{ReO}_x/\text{SiO}_2$ étudiés et de leur activité catalytique en oxydation ménagée du méthanol de manière séparée et indépendante. Nous avons ainsi mis en évidence le rôle de la teneur en rhénium sur la réductibilité des oxydes de rhénium supportés alors qu'en conditions ambiantes, tous les échantillons se caractérisent par la présence d'un film d'acide perrhénique aqueux en surface. Les performances catalytiques des catalyseurs obtenus à partir d'aerosil200 quant à elles, ne présentent pas de différences notables lorsque l'on fait varier la charge en rhénium alors que nous avons relevé une activité exceptionnelle pour une teneur particulière dans le cas des catalyseurs obtenus par préparation sol-gel.

Nous présentons dans cette partie une étude visant à comprendre les implications structure-réactivité dans le cas particulier du catalyseur 14.9RSi_SGs. A cette fin, nous avons sondé la structure et les propriétés électroniques de ce dernier au moyen des spectroscopies Raman et d'absorption X sous atmosphère et température contrôlées. Cette approche *in situ* permet de rendre compte de l'état de la phase active dans des conditions variables, et en particulier, de décrire les oxydes de rhénium au voisinage de la température de réaction. Il est possible, et souvent indispensable, de relier ces observations à des données de réactivité en temps réel en ajoutant au montage un analyseur en ligne. De cette manière, il sera possible à tout moment de l'expérience, de relier un état du catalyseur à une propriété réactionnelle. On parlera alors d'approche *Operando*.

Dans l'optique d'une telle étude, nous avons, à titre de comparaison, reproduit les tests catalytiques sur les catalyseurs 5RA200M et 20RA200M décrits précédemment dans la chambre environnementale qui nous servira pour les analyses Raman *Operando*. Cette cellule commercialisée par la société Harrick Scientific est très largement utilisée en association avec les spectroscopies d'absorption IR et UV en réflectance diffuse. Nous avons adapté un dôme plan à la cellule existante de manière à permettre l'analyse en mode micro-Raman.

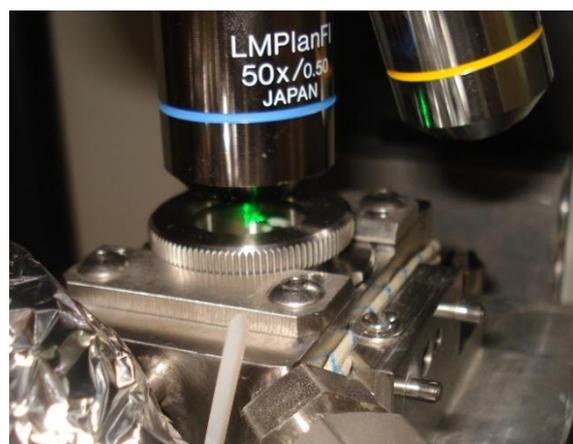


Figure 61: Chambre environnementale Harrick équipée du dôme pour micro-Raman

4.2 Etude préliminaire de la validité de la chambre environnementale Harrick® utilisée comme réacteur

L'objet de cette étude préliminaire était de vérifier que, dans des conditions de température et de temps de contact similaires, l'activité mesurée soit comparable à ce que nous avons relevé dans le réacteur tubulaire à lit fixe. La Figure 62 présente les résultats du test catalytique en oxydation ménagée du méthanol sur l'échantillon 5RA200M à 533 et 553 K. Notons que ces tests ont été réalisés avec le μ GC qui équipe le bâti *Operando*. Cette dernière est équipée de 3 colonnes, dont une OV-1 qui réduit le temps d'éluion du DMM et qui permet un échantillonnage des produits toutes les trois minutes (paragraphe 7.1.4.2).

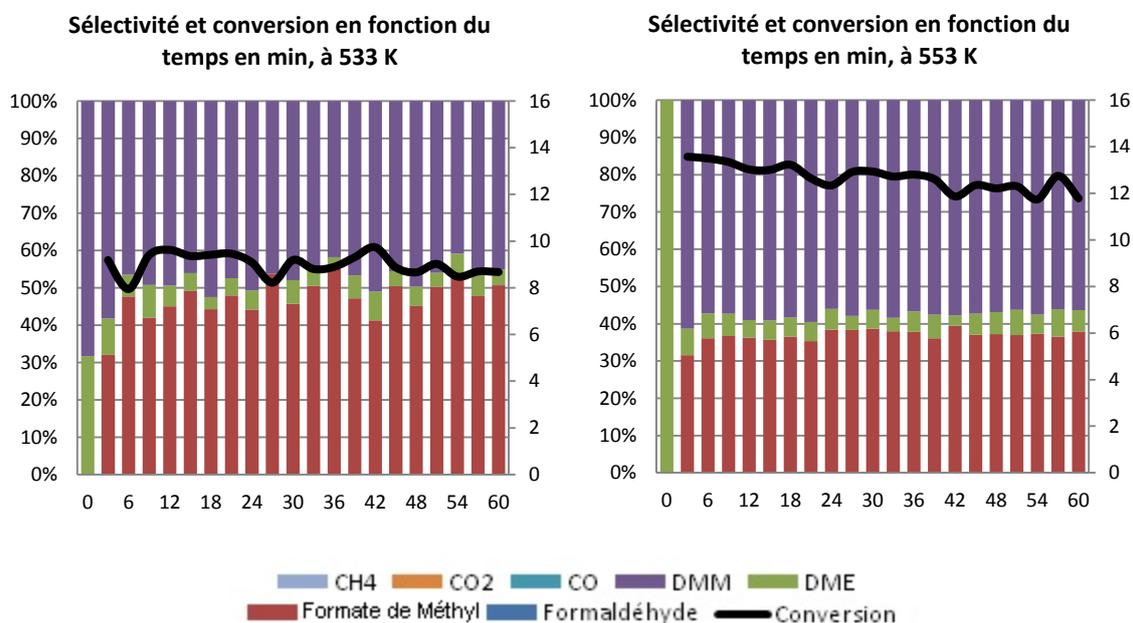


Figure 62 : Sélectivité (à gauche) et taux de conversion du méthanol (à droite) en fonction du temps et de la température de réaction, sur 5RA200M, dans la cellule Harrick®.

Ces résultats montrent que les sélectivités obtenues avec la cellule Harrick® lors de ces tests catalytiques de référence sont comparables à ceux obtenus en réacteur tubulaire. Les produits majoritaires sont le formiate de méthyle et le diméthoxyméthane en balance 49-49% à 533K et 55-42% à 553K, résultats en complet accord avec ce qui avait été obtenu dans le cadre des tests conventionnels. Les taux de conversion aussi sont très proches quelque soient le bâti et le réacteur utilisés : environ 6% avec la cellule Harrick contre 10% en réacteur tubulaire à lit fixe à 533 K et 12% au lieu de 14% à 553 K. Pour la réaction et les catalyseurs étudiés, nous en concluons donc qu'il sera possible de considérer les activités catalytiques mesurées avec le bâti *Operando* comme des données indicatives et pertinentes

de l'activité catalytique réelle. Nous avons complété ce test de la même manière avec 20RA200M et les résultats, présentés en Figure 63, confirme cette tendance.

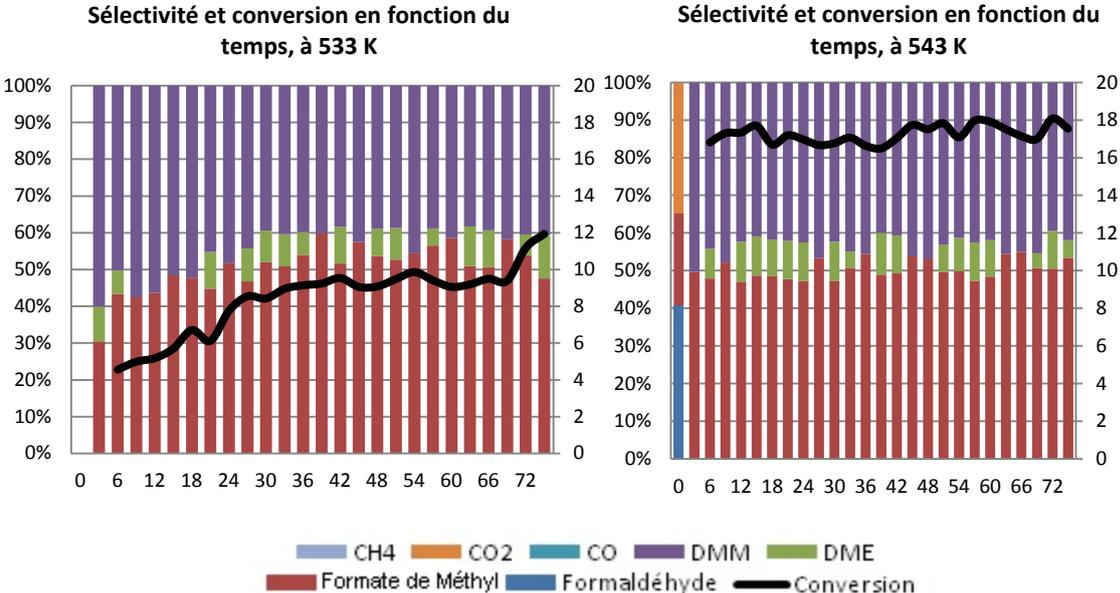


Figure 63 : Sélectivité (à gauche) et taux de conversion du méthanol (à droite) en fonction du temps et de la température de réaction, sur 20RA200M, dans la cellule Harrick®.

4.3 Etude du couple réactivité-structure du catalyseur 14.9RSi_SGs par spectroscopie Raman *Operando*

4.3.1 Etude *in situ* de l'activation du catalyseur

Nous avons soumis le solide 14.9RSi_SGs à un chauffage progressif depuis la température ambiante jusque 623 K sous un flux sec O₂/He (50/50) correspondant à un débit volumique total de 25 mL.min⁻¹. Deux évolutions majeures ont été observées lors de cette rampe, comme le montre la Figure 64.

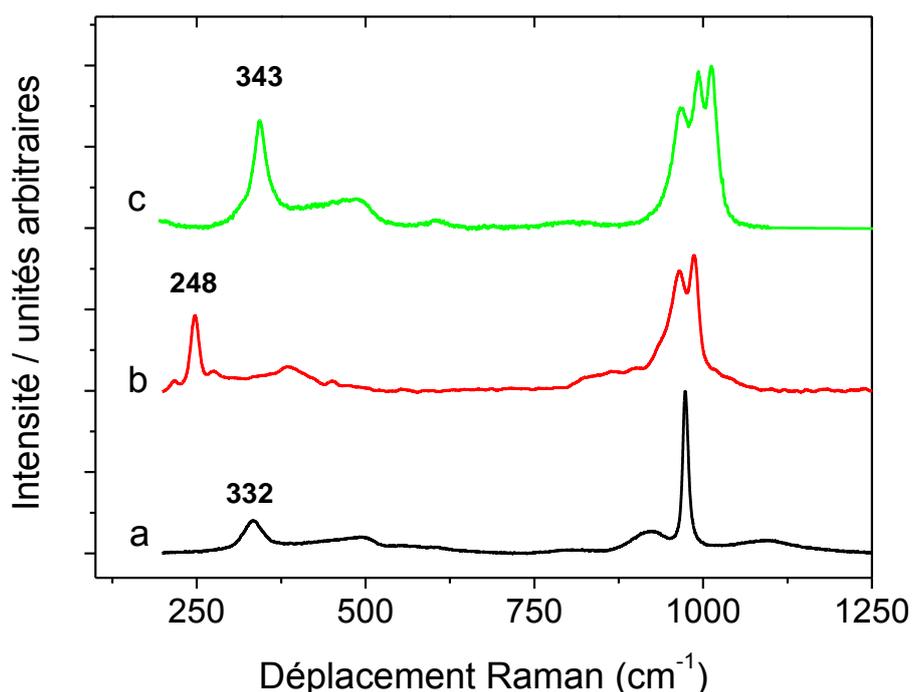


Figure 64: spectres Raman du catalyseur 14.9RSi_SGs enregistrés en conditions *in situ*; a) à température ambiante, avant le chauffage; b) dès 300K sous flux He/O₂ après 10 minutes sous le faisceau laser; c) à 623K sous flux He/O₂

Au cours de cette expérience, nous avons d'abord observé une structure probablement consécutive à une déshydratation partielle du catalyseur après une exposition prolongée accidentelle sous le faisceau d'excitation. Cette structure, représentée sur le spectre b) se caractérise par une bande en basse fréquence décalée à 248 cm⁻¹ et un doublet fin et intense à 965 et 987 cm⁻¹. On peut également y retrouver le spectre de l'acide perrhénique avec ses deux bandes caractéristiques à 920 et 970 cm⁻¹ notablement élargies, comme le montre la décomposition du spectre b) en courbes de Gauss proposée en Figure 65.

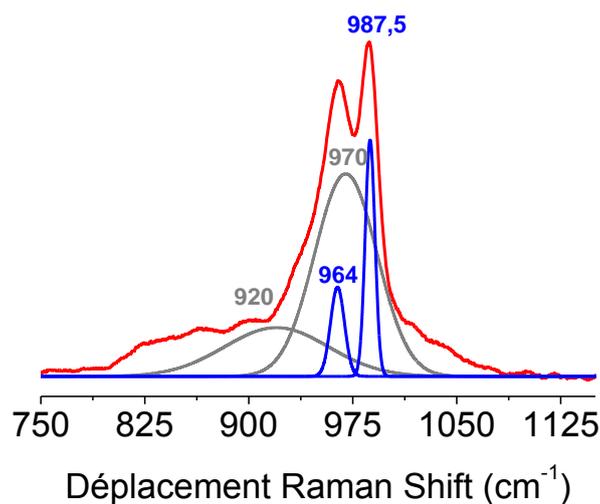


Figure 65 : Décomposition en courbes de Gauss du spectre Raman de 14.9RSi_SGs après exposition sous le faisceau laser, sous O₂/He à 300 K, de la zone 750-1125 cm⁻¹.

Il ne fait pas de doute que les bandes à 987 et 964 cm⁻¹ sont associées à l'élongation de Re=O, mais la structure dans laquelle se trouvent ses liaisons n'a fait l'objet d'aucune description dans la littérature, de même que la bande observée à 548 cm⁻¹ ne se réfère à aucune structure connue d'oxyde de rhénium. A la lueur des conditions dans lesquelles nous obtenons ce spectre, l'hypothèse la plus probable serait une structure trioxo terminale liée de manière relativement ordonnée avec des molécules d'eau.

La structure de la phase oxorhénate du catalyseur porté à 623 K sous flux est, elle aussi, très originale. En effet, on distingue très clairement un triplet de bandes entre 950 et 1100 cm⁻¹, qu'une décomposition possible présentée en Figure 66 permet de localiser à 967, 993 et 1012 cm⁻¹.

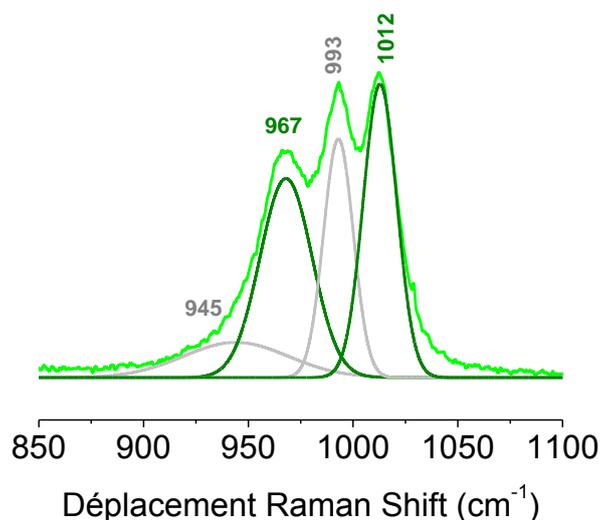


Figure 66 : Décomposition en courbes de Gauss du spectre Raman de 14.9RSi_SGs sous O₂/He à 623 K, de la zone 850-1100 cm⁻¹.

Il semble que dans ce cas également, on observe un mélange de deux entités vibrationnelles. La première donnerait lieu à des vibrations d'élongation symétrique $\nu_s(\text{Re}=\text{O})$ et antisymétrique $\nu_{\text{AS}}(\text{Re}=\text{O})$ observées à 1012 et 967 cm⁻¹, respectivement. La seconde structure serait assez semblable, avec un déplacement des fréquences vers les bas nombres d'onde. Encore une fois, il pourrait s'agir d'une structure partiellement hydratée bien définie.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons tenté d'hydrater de manière contrôlée le catalyseur après l'avoir au préalable chauffé sous flux jusqu'à 623K.

4.3.2 Effet de l'hydratation sur la structure des oxorhénates

Pour observer l'effet de l'hydratation sur la structure de la phase active par spectroscopie Raman, un échantillon de catalyseur 14.9RSi_SGs, fraîchement préparé a été chauffé *in situ* dans la chambre environnementale jusqu'à 673 K sous 20 mL.min⁻¹ d'oxygène pur pendant 6 h. Il a ensuite été ramené à température de réaction (448 K) sous hélium pur. Le catalyseur a ensuite été soumis à un flux d'hélium contenant une pression partielle de 610 Pa d'eau pendant 5 heures puis 1750 Pa pendant 3 heures. Des spectres Raman enregistrés tout au long de l'expérience sont présentés en Figure 67.

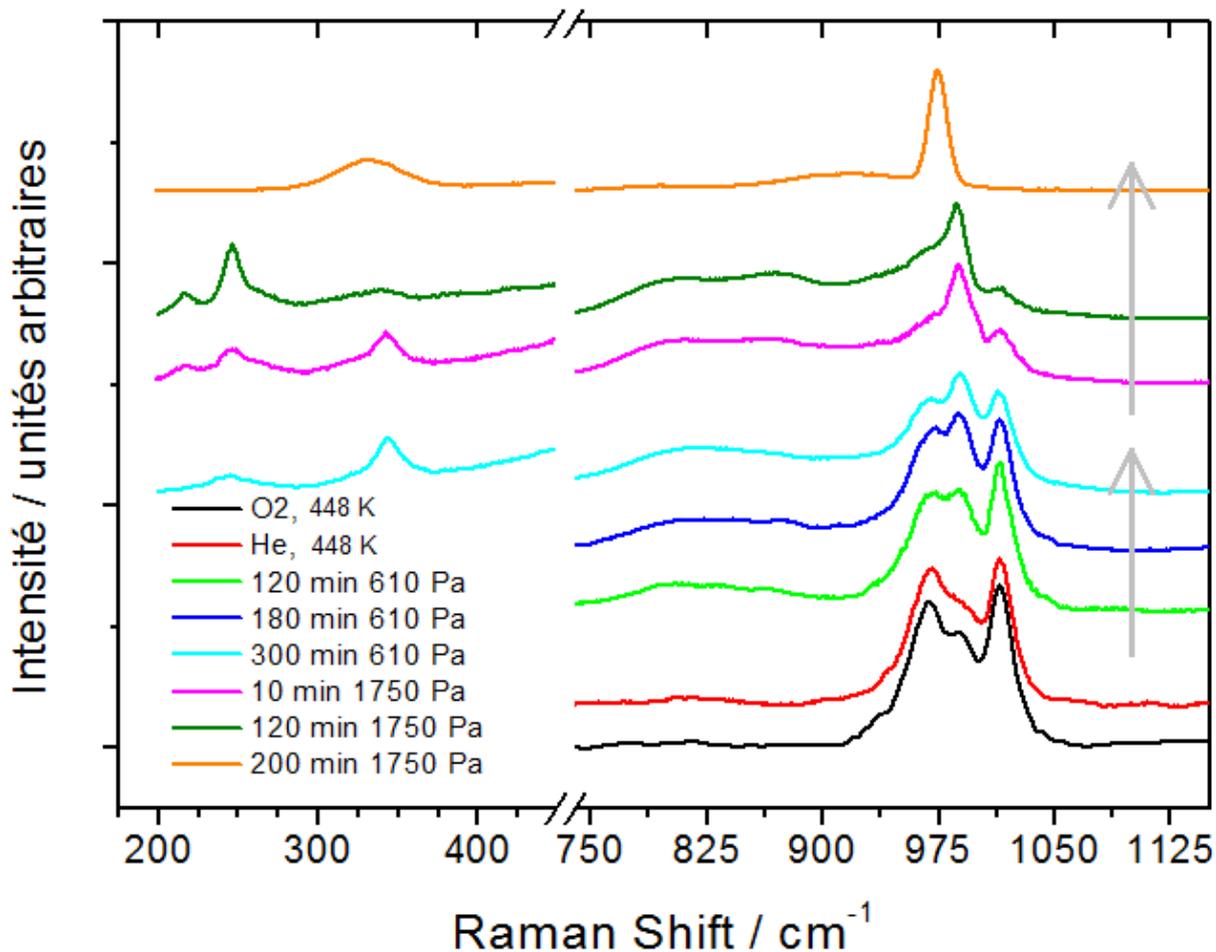


Figure 67: Spectres Raman enregistrés *in situ* lors de l'hydratation contrôlée du catalyseur 14.9RSi_SGs à 448K.

L'hydratation graduelle du catalyseur préalablement chauffé à 673K provoque des modifications progressives dans le spectre du catalyseur :

Dans un premier temps, on assiste à la diminution progressive et conjointe de l'intensité des bandes à 1012 et 967 cm^{-1} , préalablement attribuées aux vibrations $\nu_s(\text{Re}=\text{O})$ et antisymétrique $\nu_{AS}(\text{Re}=\text{O})$ en conditions déshydratée. Cette diminution se fait au profit de l'intensité de la bande localisée à 993 cm^{-1} dont l'intensité relative croît avec le degré d'hydratation du matériau. Après 10 minutes d'exposition à un flux contenant 1750 Pa d'eau, cette dernière structure est majoritaire et on assiste à la formation de la bande Raman basse fréquence à 248 cm^{-1} . Après deux heures de contact avec le flux contenant 1750 Pa d'eau, la bande basse fréquence à 343 cm^{-1} a complètement disparu et la bande étroite et intense observée à 993 cm^{-1} se déplace vers 988 cm^{-1} . Cette dernière structure évolue enfin assez rapidement en ions perrhélate en solution aqueuse caractérisés par les bandes de vibrations à 335, 920 et 970 cm^{-1} .

Grâce à cette expérience, nous pouvons affirmer que les structures observées sous le faisceau laser ou par chauffage progressif sous flux correspondent à des états hydratés bien définis. Dans le cas du rhénium, il est connu que Re_2O_7 , composé oxyde de référence peut former des complexes d'adduction avec l'eau pour donner l'adduit $\text{Re}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (125)(126). Nous avons, de la même manière, hydraté progressivement un échantillon d'oxyde Re_2O_7 au moyen d'un flux contenant 1300 Pa d'eau. Nous avons réussi à obtenir le spectre d'un composé cristallin et à enregistrer son spectre Raman caractéristique présenté en Figure 68. A notre connaissance, ce spectre, ici en rouge, n'a encore jamais été décrit dans la littérature. Nous l'avons attribué à l'adduit $\text{Re}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de manière non équivoque grâce à une étude parallèle par analyse et la modélisation du spectre EXAFS à basse température menée dans le cadre de l'ANR SAXO que nous ne présenterons pas en détail ici.

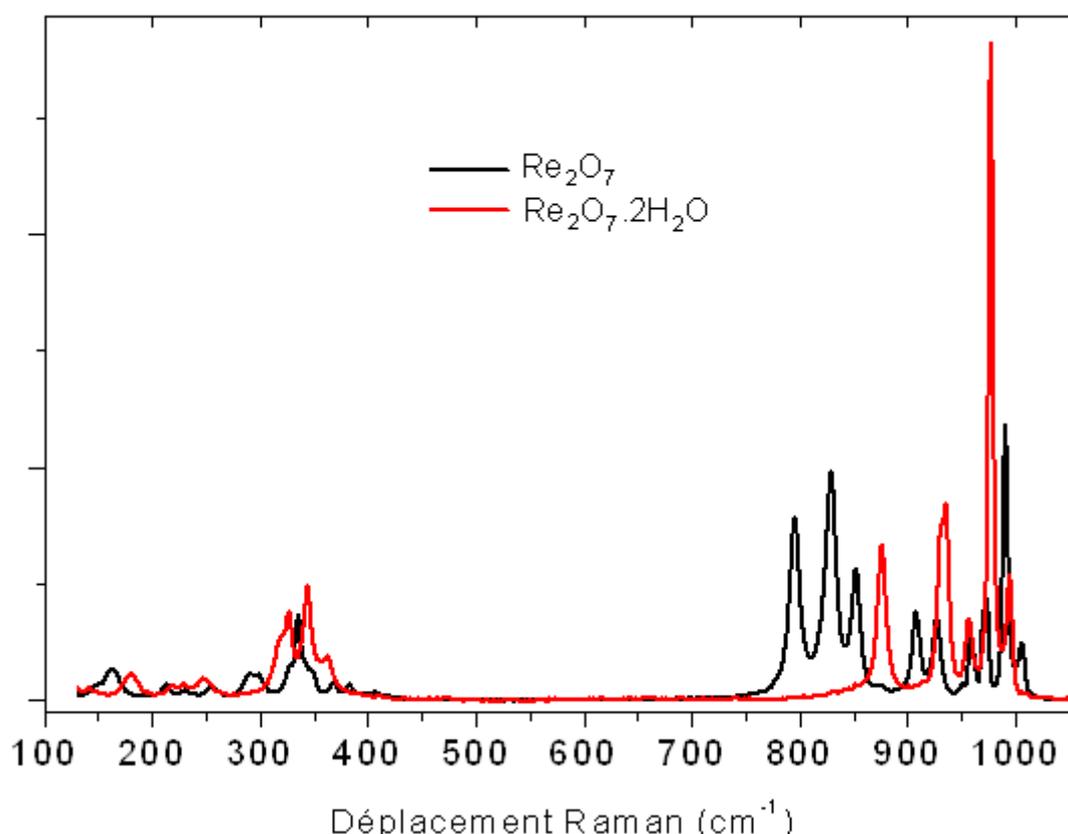


Figure 68 : Spectres Raman du composé Re_2O_7 et de son adduit hydraté $\text{Re}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

4.3.3 Etude de la conversion du méthanol par spectroscopie Raman Operando

Nous avons procédé au test *Operando* dans des conditions aussi proches que possibles des tests catalytiques conventionnels présentés dans la partie précédente. Les conditions de test se résument comme suit :

Un mélange réactionnel He/O₂/CH₃OH : 86,5/10/3,5 (% mol), a été envoyé sur une masse d'environ 50 mg et pour une GHSV = 30000 mL.h⁻¹.g_{cat}⁻¹ (débit total = 25 mL.min⁻¹). Les résultats de l'analyse des produits en ligne présentés en Figure 69 sont conformes à ce qui a été présenté précédemment : un niveau relativement élevé de conversion et une prédominance très nette de diméthoxyméthane dans les produits formés.

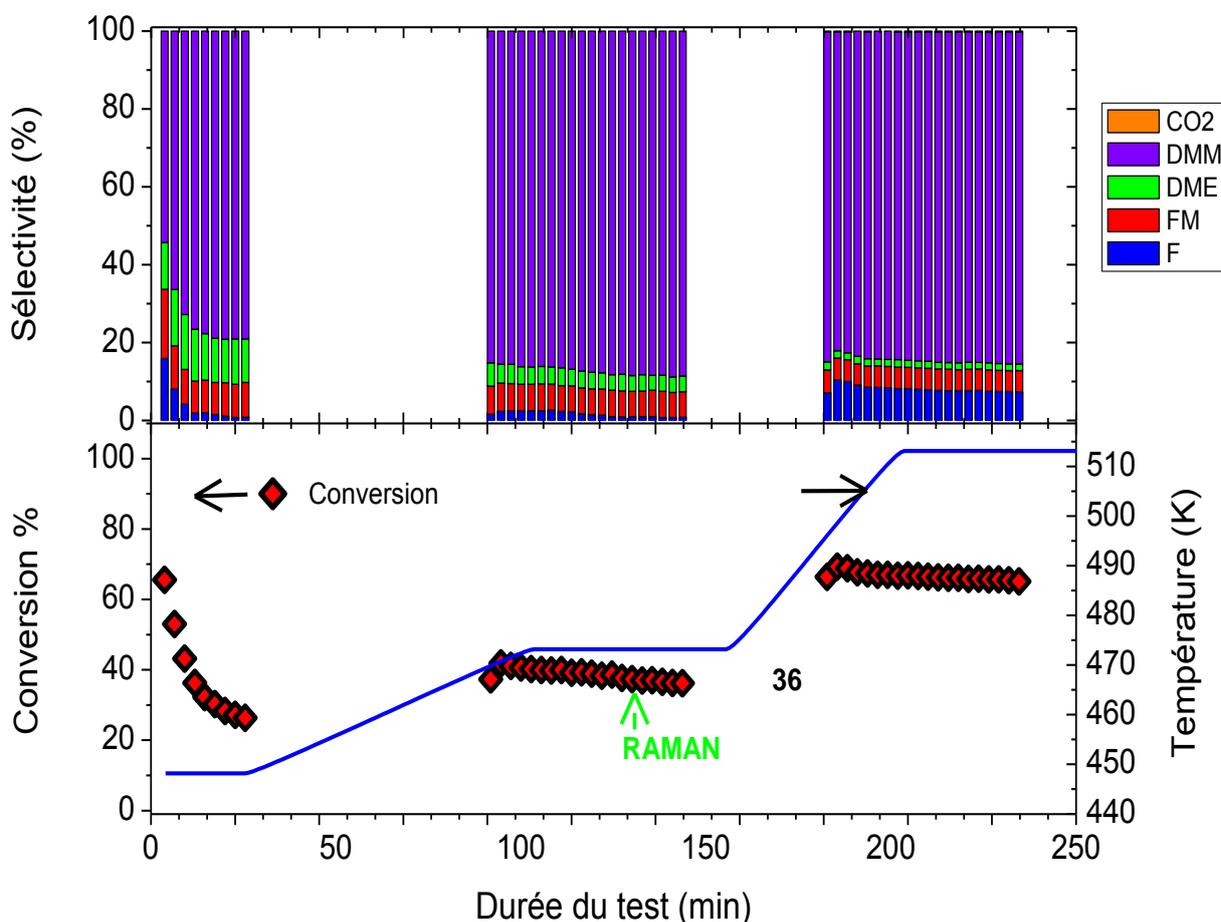


Figure 69

Nous présentons en Figure 70 les spectres enregistrés à 473K, température à laquelle la sélectivité en DMM est la plus élevée. Le spectre présenté ci-après a été enregistré après 45 minutes de réaction à cette température.

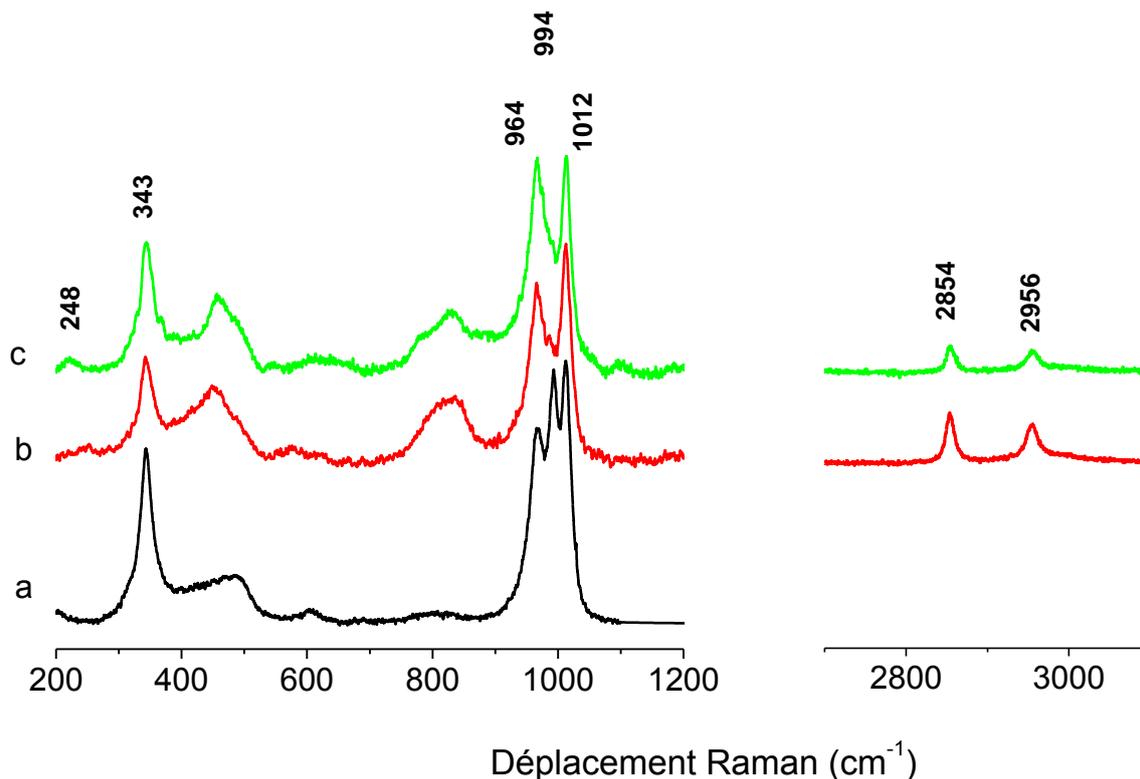


Figure 70 : Spectre Operando Raman du catalyseur 14.9RSi_SGs a) sous O₂ à 623 K avant introduction du méthanol, b) après 45 min sous CH₃OH/He/O₂ à 473 K, c) après réaction, et balayé sous O₂ pendant 10 min.

En conditions réactionnelles, la structure de la phase supportée est très nettement modifiée : L'intensité de la bande observée vers 994 cm⁻¹ diminue alors que l'intensité relative de la contribution vers 964 cm⁻¹ augmente. Nous avons vu plus haut que le mode observé à 964 cm⁻¹ était vraisemblablement la composante antisymétrique de la bande à 1012 cm⁻¹, mais la contribution de cette dernière n'évolue pas de manière parallèle. Il vient qu'une nouvelle contribution, indépendante des structures déjà observées, s'ajoute nécessairement au spectre total autour de 965 cm⁻¹. Cette dernière pourrait elle-même provenir d'un déplacement vers les basses fréquences de la bande initialement observée à 994 cm⁻¹ comme cela a déjà été observé pour d'autres oxydes supportés dans des conditions semblables.

Une modification notable de la bande large centrée vers 450 cm⁻¹ que nous avons précédemment attribué à la silice est également observée sous flux réactionnel CH₃OH/He/O₂ à 473K. Cette évolution peut traduire l'émergence de nouveaux modes de vibration qui viennent s'ajouter au spectre initial, ou à une modification sensible de la structure de la silice elle-même. Des expériences complémentaires semblent nécessaires pour comprendre l'origine de ce phénomène.

Une nouvelle contribution est également détectée vers 800 cm^{-1} probablement composée de plusieurs modes de vibration. Cette observation est comparable à ce qui avait déjà pu être observé par X. Sécordel en conditions anaérobies pour des oxydes de rhénium supportés sur anatase(105) et, plus généralement, sur des catalyseurs d'oxydation supportés comme les oxydes de molybdène(127).

On constate également l'émergence des modes de vibration de groupements alkyls CH_3 à 2854 et 2956 cm^{-1} , traduisant la présence de groupements méthoxy à la surface du catalyseur (128).

Après l'expérience, le catalyseur a été soumis, à 473 K , à un flux d'hélium pendant 10 minutes ($25\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) puis d'oxygène pur pendant 10 minutes ($25\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). Au cours du premier palier sous He, aucune modification spectrale n'est détectée, signifiant que les modifications énoncées plus haut ne sont pas réversibles lorsque l'on retire le méthanol du flux. De manière un peu plus surprenante, le palier sous O_2 ne suffit pas à régénérer la surface du catalyseur. En effet, le spectre Raman réalisé après cette seconde étape, présenté en Figure 70c reste très proche de celui qui avait été enregistré sous flux réactionnel, y compris dans la région de vibration des groupements CH_3 . Pour autant, le catalyseur est toujours très actif.

Des deux structures que nous avons identifiées précédemment, seule celle qui correspondait à un état partiellement hydraté se trouve modifiée sous flux. Cette observation est typique de ce catalyseur préparé par voie sol-gel et n'avait jamais été décrite dans la littérature. Ce résultat est associé à une productivité en DMM très nettement accrue au regard des catalyseurs conventionnels dont les xRA200M sont des représentants. Nous proposons donc que cette structure partiellement hydratée corresponde probablement à celle d'une phase active pour la production de méthylal. En comparant les profils de sélectivité obtenus sur les catalyseurs 20RA200M et 14.9RSi_SGs, et à la lueur de résultats de RPT, nous pouvons proposer que cette typicité structurale induit une modération de la fonction oxydoréductrice d'une partie du rhénium et permet d'obtenir le dosage idéal pour la production de DMM.

La partie suivante est consacrée à la description de l'état d'oxydation du rhénium par spectroscopie d'absorption X.

4.4 Etude de la réductibilité du catalyseur 14.9RSi_SGs par spectroscopie d'absorption X *in situ* et *Operando*

Depuis l'étape de synthèse jusqu'à la réaction elle-même, le rhénium contenu dans les catalyseurs étudiés se présente avec une grande variété de degrés d'oxydation. Concernant les catalyseurs xRA200M, le point de départ est du rhénium métal tamisé qui s'oxyde en surface au contact de l'air. Dans les matériaux calcinés, nous avons essentiellement obtenu du rhénium au degré d'oxydation +VII, avec, peut être, une petite part de rhénium +VI ou de degré d'oxydation inférieur dans le cas des catalyseurs les plus chargés. S'agissant des catalyseurs xRSi_SGs, nous partons d'un sol contenant de l'acide perrhénique (Re^{7+} , exclusivement) et nous aboutissons à des gels colorés après calcination, potentiellement associés à des degrés d'oxydation inférieurs ou égaux à +VI. Nous avons obtenu, par la quantification des pics de TPR, que la réduction des oxorhénates supportés sous hydrogène fait intervenir en moyenne 7 électrons, traduisant une réduction globale $\text{Re}^{7+} \rightarrow \text{Re}^0$. Pourtant, concrètement, aucune méthode *ex situ*, spectroscopie UV-vis ou XPS, ni *in situ*, spectroscopie Raman, ne nous a permis de déterminer de manière non équivoque une répartition précise des degrés d'oxydation du rhénium dans les catalyseurs. De même que nous n'avons pas encore décrit le comportement redox des entités oxorhénates en conditions réactionnelles, en présence de méthanol.

La spectroscopie d'absorption X sonde les niveaux électroniques des orbitales du rhénium. C'est une technique à la fois quantitative et qualitative à la condition que les spectres des oxydes de références soient bien compris. Dans ce qui suit, nous nous proposons d'étudier l'absorption X du catalyseur 14.9RSi_SGs au voisinage des seuils L_{III} et L_I en conditions *Operando*.

4.4.1 Spectres XANES des oxydes de rhénium de référence

Comme rappelé plus haut, et comme pour la spectroscopie XPS il est nécessaire, si l'on veut identifier les différents degrés d'oxydation présents en conditions *Operando*, d'identifier les caractéristiques des spectres d'oxydes de rhénium où ce dernier se trouve dans ses différents degrés d'oxydation. Il s'agit, en pratique, de déterminer leur énergie d'absorption et de qualifier le profil d'absorbance sur les premières oscillations au voisinage du seuil. Pour cela, nous avons enregistré les spectres des oxydes massiques de référence NH_4ReO_4 , ReO_3 et ReO_2 , ainsi que du rhénium métallique où le rhénium se trouve au degré d'oxydation +VII, +VI, +IV et 0, respectivement.

Les énergies des seuils d'absorption L_I et L_{III} ont été toutes les deux tabulées et systématiquement analysées car elles correspondent à des transitions qui obéissent à des règles de sélection différentes et fournissent donc des informations complémentaires. Les caractéristiques géométriques de ces oxydes de référence, la préparation des échantillons ainsi que les conditions d'enregistrement des spectres, peuvent être trouvées en annexe et dans la référence (129).

La Figure 71 présente les spectres d'absorption X au voisinage du seuil (XANES) obtenus sur ces différents oxydes de référence au seuil L_{III} .

D'après les règles de sélections dipolaires, l'absorption au seuil L_{III} est principalement due à la transition de photoélectrons du niveau de cœur $2p$ au niveau nd (avec $n = 5$ pour le rhénium), la transition vers le niveau $6s$ étant quantitativement très faible. A ce seuil d'absorption, l'état final sondé est localisé à la fois énergétiquement et spatialement, ce qui entraîne l'apparition d'un pic de transition très intense, que l'on appelle la raie blanche.

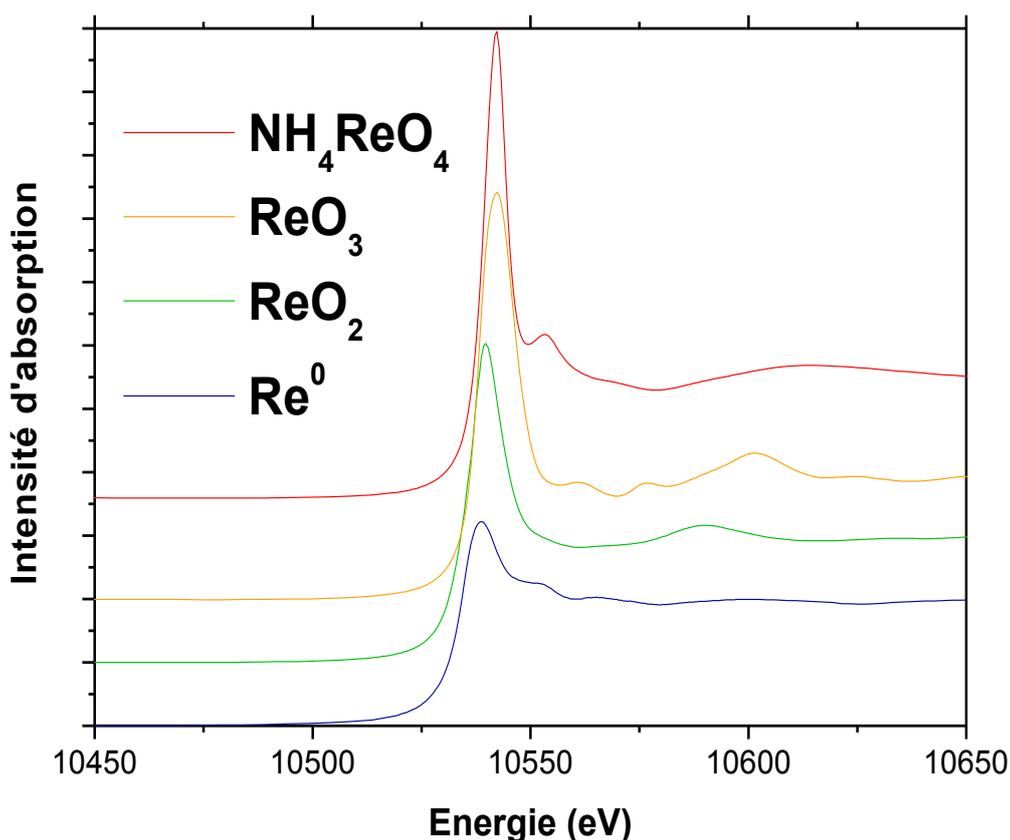


Figure 71 : Spectres d'absorption XANES des oxydes de référence au seuil L_{III} .

La largeur de la raie blanche est liée au niveau de localisation de l'orbitale et dépend beaucoup de l'espèce étudiée. Quand la localisation est suffisante, l'intensité de la raie blanche est directement proportionnelle au nombre de lacunes électroniques sur la bande

correspondante (10^{-n} où n représente le nombre d'électrons sur la couche $5d$). Il vient que plus le degré d'oxydation de l'élément étudié est élevé, plus la raie blanche est intense. La Figure 71 est en accord avec ce principe, en effet, l'intensité de la raie blanche est minimale dans le cas de Re^0 , et maximale pour $\text{NH}_4\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4$ avec des intensités intermédiaires pour ReO_3 et ReO_2 .

A l'inverse, au seuil L_1 du rhénium, la transition s'effectue principalement du niveau $2s$ vers le niveau $6p$, qui est délocalisé. On ne distingue donc pas de raie blanche. Par contre, comme le niveau $6p$ du rhénium est hautement lié à son environnement direct, le seuil L_1 est extrêmement sensible à la géométrie locale, et notamment celle de la première couche mais aussi de la seconde, de la troisième (et parfois même plus) couche d'atomes entourant le rhénium. Sonder un atome de rhénium à ce seuil permet donc d'analyser un rayon de 4 à 5 Å l'environnant. A l'instar du seuil L_{III} , ce seuil peut aussi être sensible à l'état d'oxydation de l'atome absorbant, mais de manière différente.

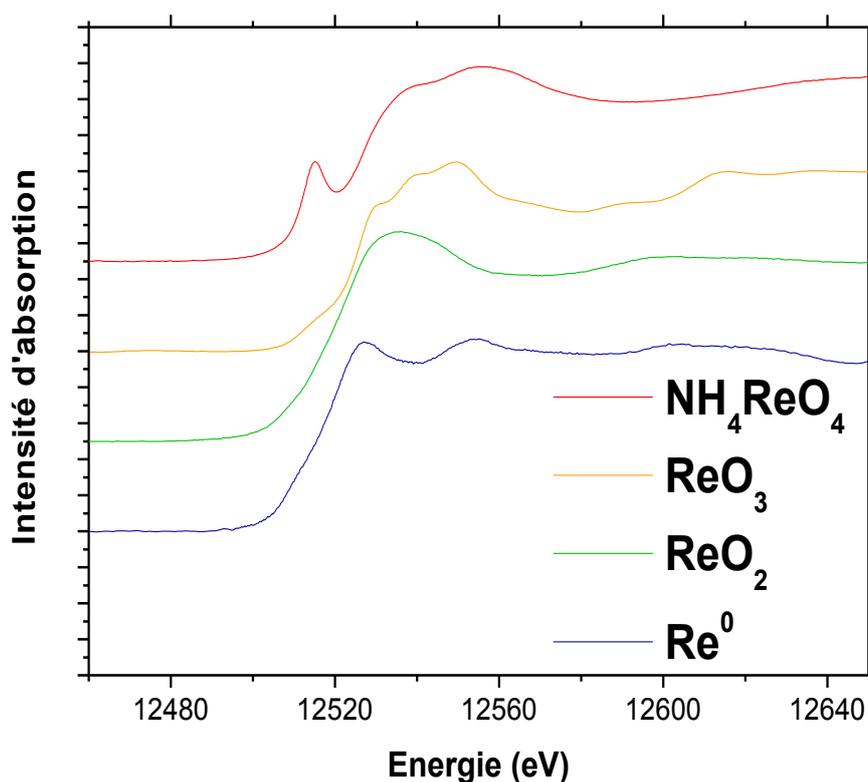


Figure 72 : Spectres d'absorption XANES des oxydes de référence au seuil L_1 .

En effet comme nous pouvons le constater sur la Figure 72, on peut noter un déplacement global vers les plus hautes énergies lorsque le degré d'oxydation augmente (voir Tableau 25). Cette observation s'explique par le fait que sous l'effet de l'oxydation le niveau d'énergie du cœur tend à diminuer. Au contraire, l'état final, qui est non localisé, n'est pas déplacé en énergie. Par conséquent, la transition entre les deux niveaux nécessite un

photon de plus haute énergie. On peut aussi noter à ce seuil, la présence d'un pré-pic important pour le NH_4ReO_4 , relatif à la géométrie tétraédrique et privée de centre de symétrie des oxorhénates au degré d'oxydation 7+.

Composé de référence du rhénium	degrés d'oxydation du rhénium	Energie au seuil L_I (eV)	Energie au seuil L_{III} (eV)
Re métallique	0	12519.3	10534.8
ReO_2	+IV	12523.8	10536.9
ReO_3	+VI	12526.3	10538.3
NH_4ReO_4	+VII	12526.8	10539.8

Tableau 25: Position des seuils d'énergie en fonction du degré d'oxydation du rhénium dans les composés massiques de référence.

4.4.2 Etude de la réductibilité du catalyseur 14.9RSi_SGs sous méthanol et des états électroniques du rhénium en conditions réactionnelles

Afin de sonder à la fois la réductibilité des oxorhénates, la ré-oxydation des espèces réduites, la spéciation des degrés d'oxydation du rhénium en conditions réactionnelles et l'influence de la température, nous avons mis au point un protocole expérimental faisant intervenir chacune de ces étapes. Ce dernier est présenté en Figure 73.

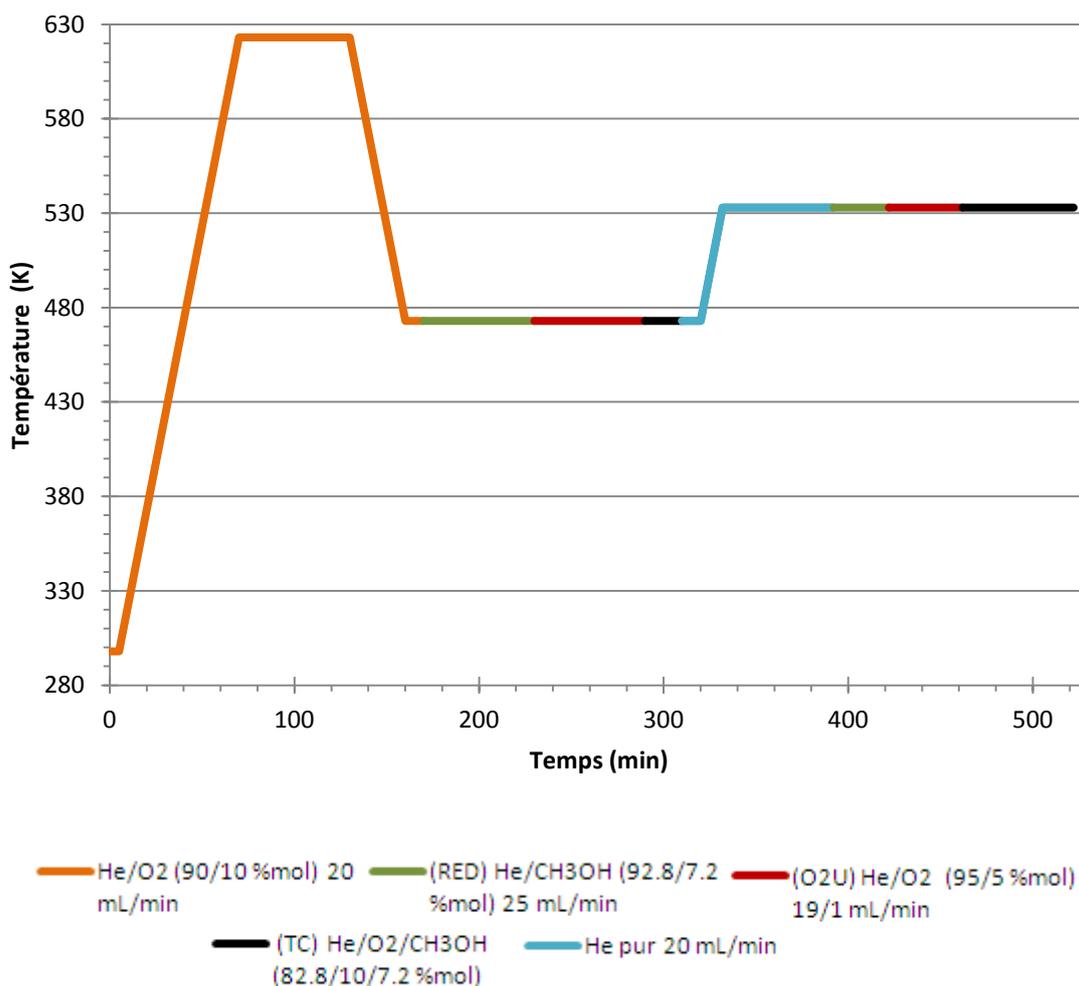


Figure 73 : Schéma réactionnel suivi lors des différents tests sur 14.9ReSi_SG.

Une masse de 50 mg de catalyseur 14.9RSi_SGs est tout d'abord soumise à un chauffage progressif sous He/O₂ jusque 623 K suivi d'un palier d'1 heure (rampe de température : 5 K.min⁻¹) afin de nous affranchir d'éventuelles évolutions qui auraient pu se produire lors de son stockage sous atmosphère, en particulier liées à l'interaction des oxorhénates supportés avec l'eau de l'air ambiant. L'échantillon est ensuite refroidi jusqu'à une première température de réaction (473K) sous hélium pur. Nous avons ensuite effectué trois expériences consécutives à deux températures de réaction 473 et 523 K :

- Une réduction (RED) sous He/CH₃OH (92.8/7.2 %mol), qui a pour objectif d'identifier et de quantifier les différents degrés d'oxydation qui interviennent au cours d'une réduction du catalyseur par le méthanol en absence d'oxygène
- Une régénération du catalyseur (O2U) sous flux d'oxygène à la même température. Dans ce cas, le flux précédent est remplacé par un mélange He/O₂ (95/5 %mol à 20 mL.min⁻¹) après une étape de rinçage de la surface et des lignes par 50 mL.min⁻¹ d'hélium pur
- Un test catalytique (TC) avec un mélange réactionnel He/O₂/CH₃OH : 82,8/10/7.2 (% mol) et une GHSV = 30000 mL.h⁻¹.g_{cat}⁻¹ (débit total = 25 mL.min⁻¹). Cette étape a pour but d'identifier et quantifier différents degrés d'oxydation en présence en conditions réelles de réaction. Dans ce cas, le mélange réactionnel contient de l'oxygène en excès et rend possible la ré-oxydation des oxorhénates et la régénération de la phase active.

Pour cette série d'expériences, le dispositif expérimental (réacteur, bâti d'introduction des réactifs) est différent, il sera donc nécessaire de comparer les taux de sélectivité et de conversion obtenus lors de la dernière étape aux valeurs obtenues lors du test catalytique en réacteur tubulaire à lit fixe.

Entre la 310^{ième} et la 400^{ième} minute, c'est-à-dire pendant la rampe entre les deux températures de réaction, nous avons envoyé sur l'échantillon un flux important d'hélium pur, afin de « balayer » la surface de l'échantillon de toute trace d'oxygène et de méthanol gazeux résiduels. Nous avons par la même occasion pris des spectres XANES aux deux seuils pour vérifier que le catalyseur était revenu à son état initial, c'est-à-dire celui qui était observé à la 170^{ième} minute.

Tout au long de ces expériences, des spectres XANES du catalyseur ont été enregistrés simultanément aux trois seuils L_{I-III} du rhénium en mode Quick-EXAFS. Nous pouvons voir un exemple de spectre obtenu durant ces expériences sur la Figure 74.

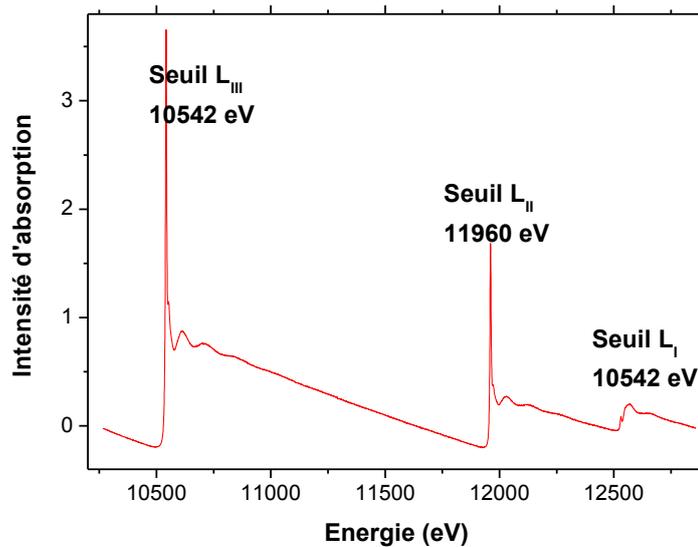


Figure 74 : Spectre Operando Q-EXAFS du catalyseur 14.9RSi_SGs à t_0 .

L'intensité d'absorption d'une espèce est directement proportionnelle à la quantité de cette espèce selon la loi de Beer Lambert. Grâce à un travail préalable d'interprétation des spectres des oxydes de rhénium de référence, il est donc possible d'identifier et de quantifier les composantes d'un mélange de plusieurs degrés d'oxydation du rhénium. Pour ce faire, il est également indispensable de formuler une hypothèse de départ tangible. Notre démarche consiste à minimiser l'écart entre le spectre expérimental et une combinaison linéaire de n spectres d'oxydes de référence. Nous pourrions ainsi :

- Modéliser le signal expérimental d'absorption brut du catalyseur
- Déterminer la répartition des états d'oxydation du rhénium lors des différentes étapes
- Quantifier les différents types d'oxorhénates
- Déterminer les cinétiques de réaction en fonction de la température
- Confronter les résultats obtenus aux hypothèses issus de l'analyse des tests catalytiques.

4.4.2.1 Réduction de 14.9RSi_SGs sous He/CH₃OH

Le point de départ de cette analyse est le prétraitement à 623 K. Nous l'avons suivie par spectroscopie XANES et les résultats sont visibles sur la figure suivante.

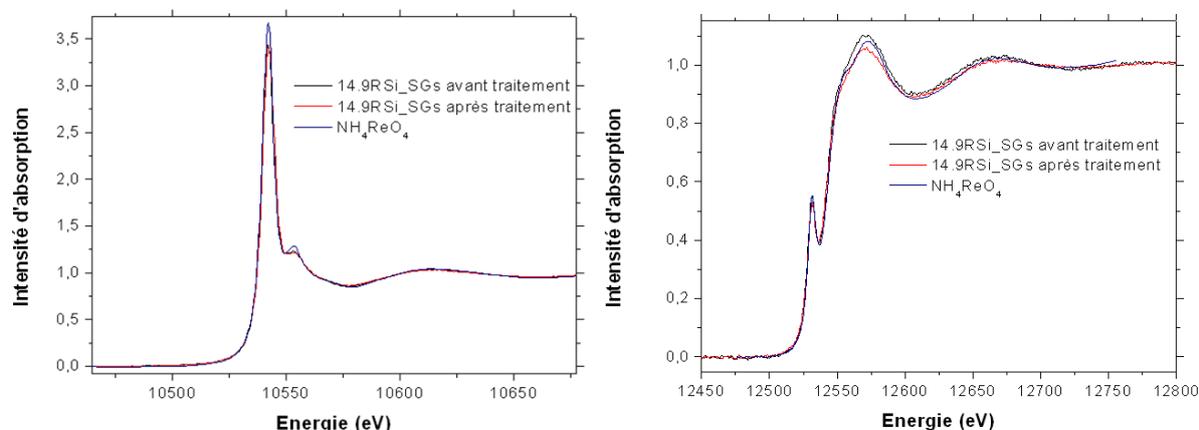


Figure 75 : Spectres XANES seuils L_{III} et L_I du Re lors de la calcination de 14.9RSi_SGs.

La Figure 75 permet de comparer l'état d'oxydation du catalyseur en début et en fin de calcination à celui du rhénium dans le composé NH₄ReO₄. On se rend bien compte qu'avant comme après calcination, le catalyseur est en très grande majorité oxydé au degré d'oxydation +VII du rhénium, que ce soit au seuil L_I ou L_{III} les spectres sont quasiment identiques. Ce résultat est en accord avec les résultats obtenus en caractérisation grâce à la spectroscopie XPS (*paragraphe 2.4.5.4.2*), si l'on tient compte du caractère réduction de cette technique de spectroscopie.

Partant de ce constat, nous avons débuté les séries d'expérience par la réduction à 473 K (170^{ième} minute) et à 533 K (392^{ième} minute) sous He/CH₃OH (92.8/7.2 %mol). Nous avons, par la même occasion, débuté les séries d'enregistrements de spectres XANES aux seuils L_{III} et L_I, qui sont visibles sur la Figure 76.

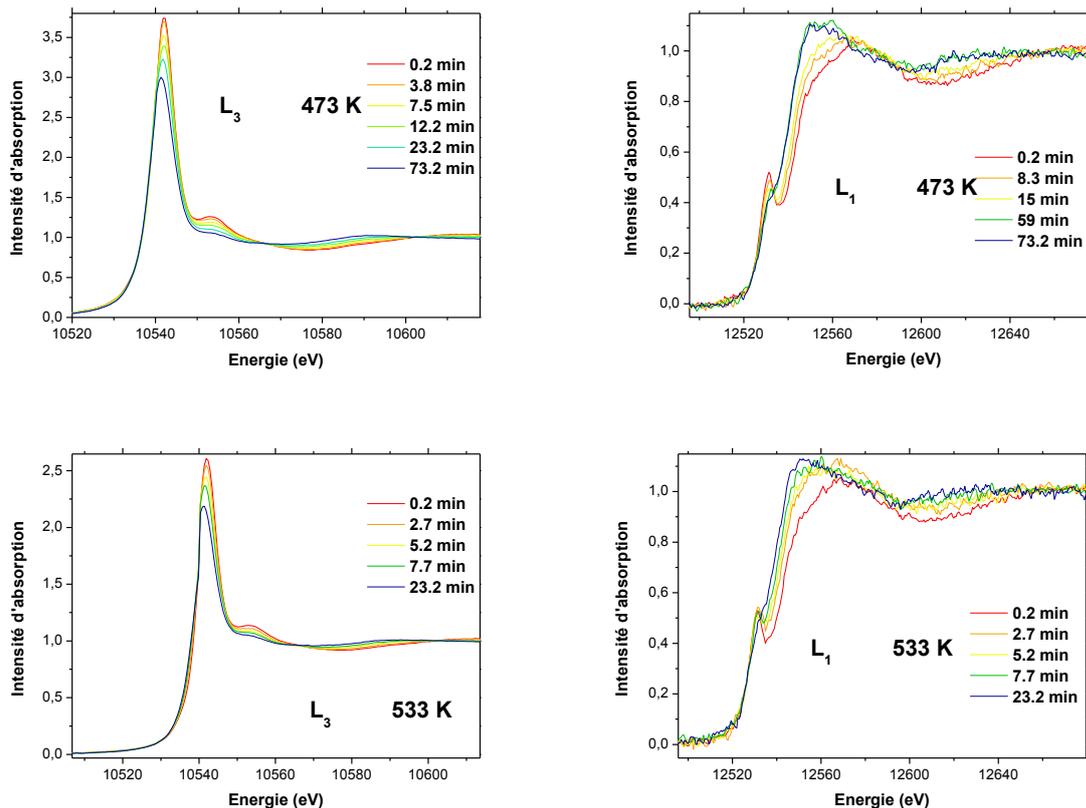


Figure 76 : Spectres d'absorption XANES aux seuils L_{III} (à gauche) et L_I (à droite) du rhénium, issus de la réduction du catalyseur 14.9ReSi_SGs sous He/ CH_3OH , à 473 K (en haut) et 533 K (en bas).

A première vue, que ce soit au seuil L_I ou L_{III} , les évolutions des spectres d'absorption au cours des étapes de réduction sont très semblables pour les deux températures étudiées. En effet, on observe pour le seuil L_{III} une diminution progressive de l'intensité de la raie blanche, avec une modification progressive du profil des spectres dans les 300 eV suivants le seuil : le premier épaulement devient moins intense et la forme est légèrement modifiée. Cette évolution s'accompagne de points isobastiques qui attestent d'une évolution impliquant essentiellement deux espèces. L'état initial, comme nous l'avons précisé plus haut, est majoritairement caractérisé par la présence de Re^{7+} , au cours de cette étape de réduction, nous pouvons supposer que la phase oxorhénate va évoluer vers un degré d'oxydation moindre, à priori unique.

Concernant le seuil L_I , nous formulons logiquement les mêmes hypothèses que pour le seuil L_{III} , par l'observation d'une disparition progressive du pré-pic juste avant le seuil d'énergie L_I , et un déplacement de ce seuil vers les plus basses énergies.

Pour déterminer le degré d'oxydation du rhénium dans le catalyseur 14.9RSi_SGs lors de ces réductions, nous avons effectué des combinaisons linéaires des spectres des composés de référence du rhénium vus précédemment, afin de modéliser les spectres bruts issus du catalyseur. Le résultat final est obtenu au moyen d'un algorithme itératif visant à minimiser l'écart entre le spectre simulé et le spectre expérimental. De plus, comme l'analyse par spectroscopie XANES est résolue en temps, nous avons pu analyser également l'évolution du degré d'oxydation en fonction du temps pour chaque température de réaction.

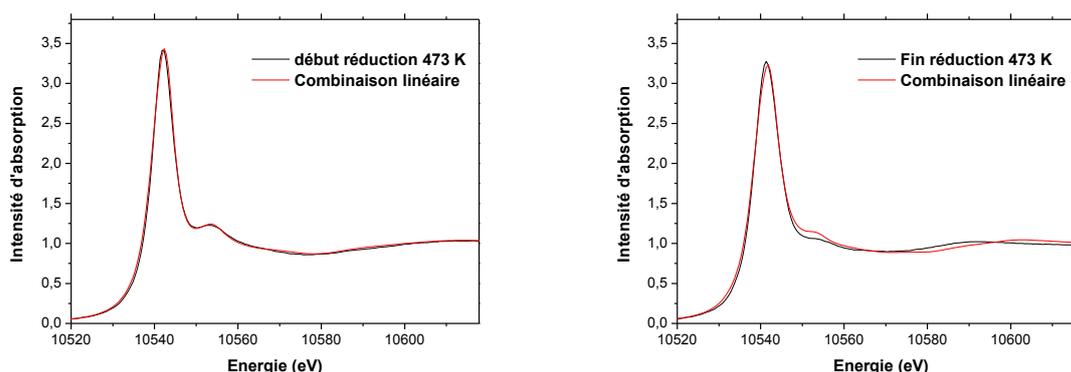


Figure 77 : Combinaison linéaire de spectres de composés de référence, obtenues pour les spectres en début (à gauche) et en fin (à droite) de réduction à 473 K, sur le catalyseur 14.9RSi_SGs au seuil L_{III} du rhénium.

La modélisation des spectres bruts au seuil L_{III} du rhénium est plus difficile qu'il n'y paraît, à cause de l'intensité de la raie blanche. En effet, quelle que soit la combinaison initiale implémentée, le poids de la raie blanche est tel que les itérations successives favorisent la reproduction de l'intensité de cette dernière au dépend de la forme du signal après seuil, comme la Figure 77 le met en évidence. La conséquence de ce biais est visible sur la représentation temporelle des degrés d'oxydation en présence au cours de l'étape de réduction présentée en Figure 78.

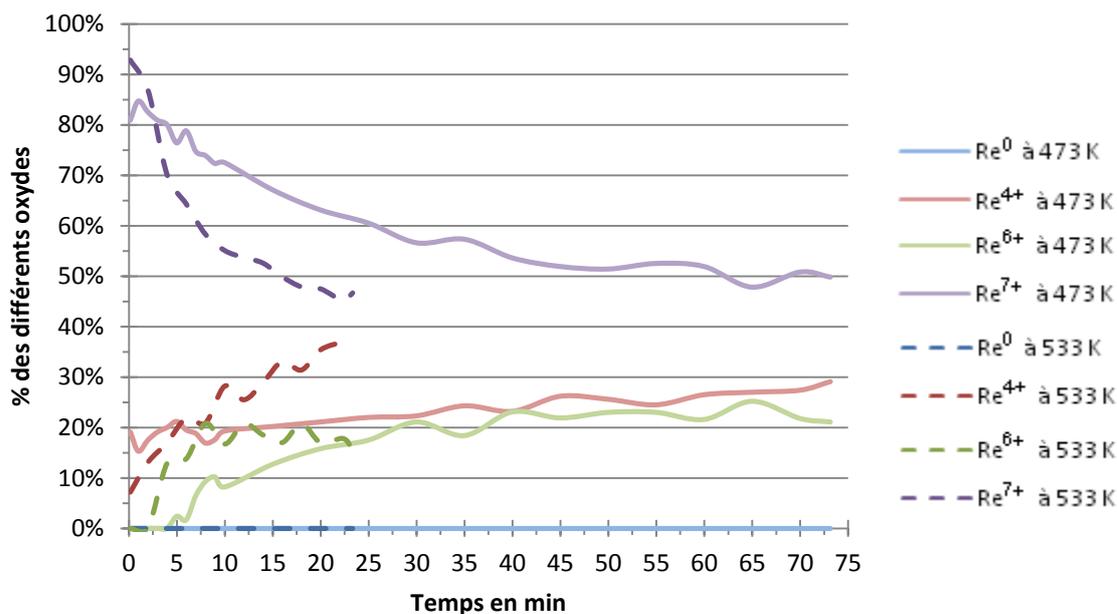


Figure 78 : Cinétique de réduction du catalyseur 14.9RSi_SGs à 473 (traits pleins) et 533 K (pointillés) sous He/CH₃OH par modélisation du seuil L_{III} du Re.

La cinétique de l'évolution des degrés d'oxydation du rhenium telle que nous l'obtenons par décomposition du spectre total, présentée en Figure 78 indique qu'à 473K, l'état initial se compose à plus de 80% de Re⁷⁺ avec une contribution minoritaire -et assez peu probable en réalité- de Re⁴⁺. La population relative de rhenium au degré d'oxydation +VII décroît graduellement jusqu'à 50% au profit de l'espèce Re⁶⁺, alors que la concentration en Re⁴⁺ évolue très peu, confirmant que sa contribution est probablement liée à un artefact.

L'évolution se stabilise au bout de 60 minutes environ et le mélange final se compose, d'après notre modélisation, de 50% de Re⁷⁺, 20% de Re⁶⁺ et 30% de Re⁴⁺.

A 533K, l'évolution est différente, le Re⁷⁺ décroît rapidement au profit de l'espèce Re⁴⁺ alors que l'espèce Re⁶⁺ apparaît après quelques minutes et se stabilise rapidement à une valeur proche de 20%. Remarquons que cette valeur est identique à ce qui a été observé à 473K. Une stabilisation de la spéciation est présumée vers 30 minutes avec un état final qui se caractérise par des valeurs estimées à 40% de Re⁴⁺, 40% de Re⁷⁺ et 20% de Re⁶⁺.

La contribution du rhenium au degré d'oxydation +VI, nécessaire à l'obtention d'un signal simulé conforme au spectre expérimental pose problème dans la mesure où elle est en désaccord avec la présence de points isobastiques sur la Figure 76. Il vient que notre modélisation n'est pas parfaitement compatible avec les hypothèses formulées. Avant de poursuivre plus avant notre analyse, nous présentons dans la suite une étude semblable en

considérant le seuil L_I . Il est attendu que ce dernier devrait être beaucoup plus sensible étant donnée la présence d'un pré-pic pour le degré d'oxydation +VII du rhénium et des profils de spectre très différents dans les 100 premiers eV après le seuil, en fonction des oxydes (Figure 72). Des exemples de modélisation du signal brut en début et en fin de réduction aux deux températures de réaction, sont visibles sur la Figure 79.

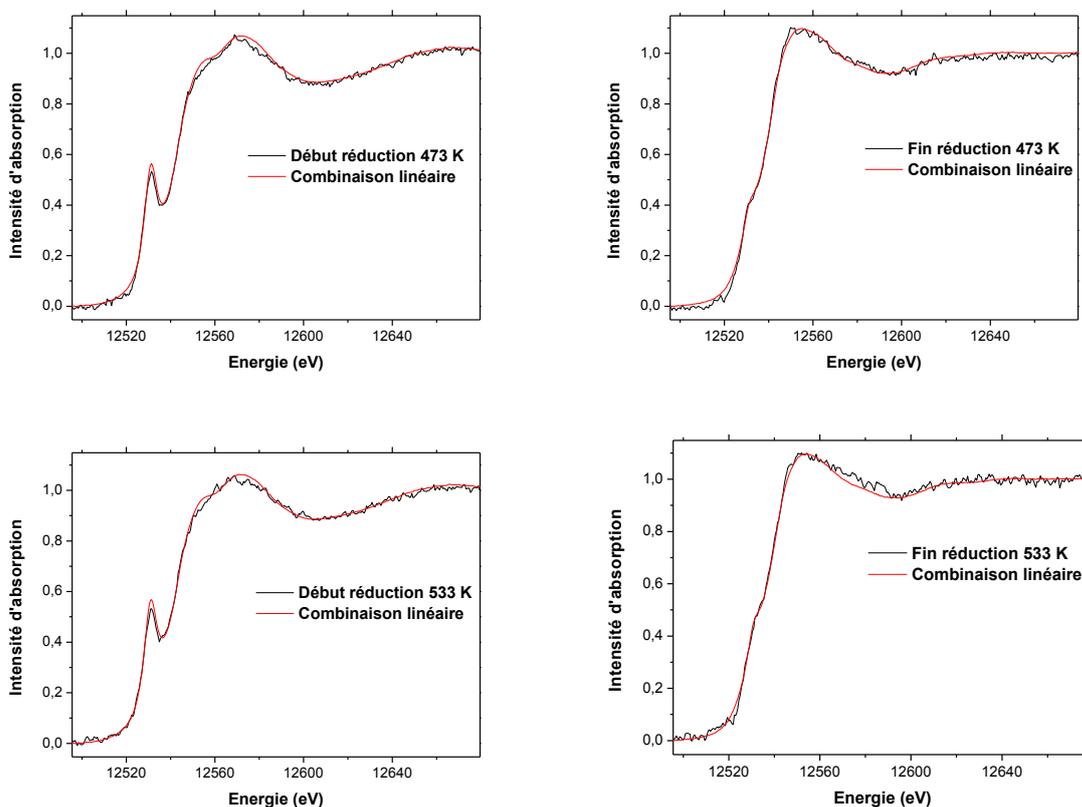


Figure 79 : Combinaisons linéaires de spectres de composés de référence, obtenues pour les spectres en début (à gauche) et en fin (à droite) de réduction à 473 K (en haut) et à 533 K (en bas), sur le catalyseur 14.9RSi_SGs au seuil L_I du rhénium.

Contrairement aux modélisations au seuil L_{III} , les résultats obtenus aux seuils L_I sont beaucoup plus fidèles aux spectres bruts issus du catalyseur. L'analyse résolue en temps des quantités en différents degrés d'oxydation du rhénium dans le catalyseur, est présentée sur la Figure 80.

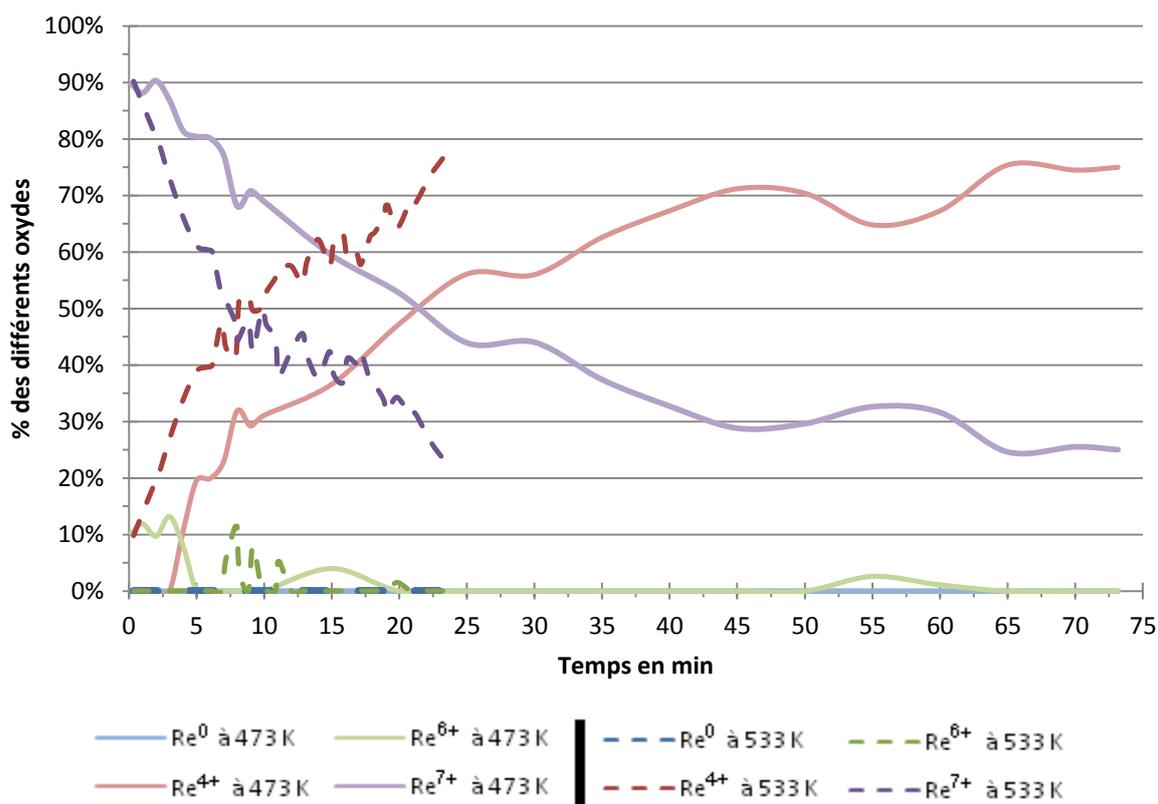


Figure 80 : Cinétique de réduction du catalyseur 14.9RSi_SGs à 473 et 533 K sous He/CH₃OH Modélisation du seuil L_I du Re.

Dans le cas présent, la modélisation du mélange de degrés d'oxydation du rhenium par décomposition du spectre XANES au seuil L_I semble plus conforme à la réalité. Tout d'abord, on remarque, que ce soit à 473 ou 533 K l'évolution en miroir des degrés d'oxydation +VII et +IV. En effet, pour les deux températures, l'état initial se caractérise par un catalyseur oxydé qui présente 90% de Re⁷⁺. A l'introduction du flux de méthanol et en absence d'oxygène, on observe une réduction rapide en Re⁴⁺ et l'état final se caractérise par une coexistence entre les deux espèces avec une répartition Re⁴⁺/Re⁷⁺ égale à 75/25. Comme pour le seuil L_{III}, cette réduction est bien sûr d'autant plus rapide que la température de réaction est importante. Si l'on prend comme temps de référence le temps de demi-réaction (temps nécessaire pour avoir un rapport de quantité 50/50 entre le Re⁷⁺ et le Re⁴⁺), on se rend compte qu'il est d'environ 22 minutes à 473 K alors qu'il n'est que de 7 minutes à 533 K. A 473 K, en début de réaction, on note tout de même la présence de Re⁶⁺ à hauteur d'environ 10% pendant les 5 premières minutes. Notons que nous sommes juste après le traitement thermique, cela confirmerait donc un équilibre Re⁷⁺/Re⁶⁺ (90/10) après ce traitement, déjà montré par les analyses XPS sur ce catalyseur. On s'aperçoit aussi que durant les 5 premières minutes de la réduction à cette température, la quantité de Re⁷⁺ reste globalement stable alors que celle de Re⁴⁺ augmente au dépend de celle de Re⁶⁺. Cette

observation pourrait corroborer l'existence d'un équilibre de type $\text{Re}^{7+} \rightleftharpoons \text{Re}^{6+} \rightarrow \text{Re}^{4+}$ sous flux de méthanol en absence d'oxygène.

Cette hypothèse est en accord avec les travaux d'Iwasawa (63), le couple oxydo-réducteur $\text{Re}^{6+}/\text{Re}^{7+} \leftrightarrow \text{Re}^{4+}$ serait prépondérant dans l'oxydation ménagée du méthanol. Nous avons tenté de lier cette hypothèse aux produits de réaction en les analysant en continu grâce à la μGC . Les résultats sont présentés sur la figure suivante.

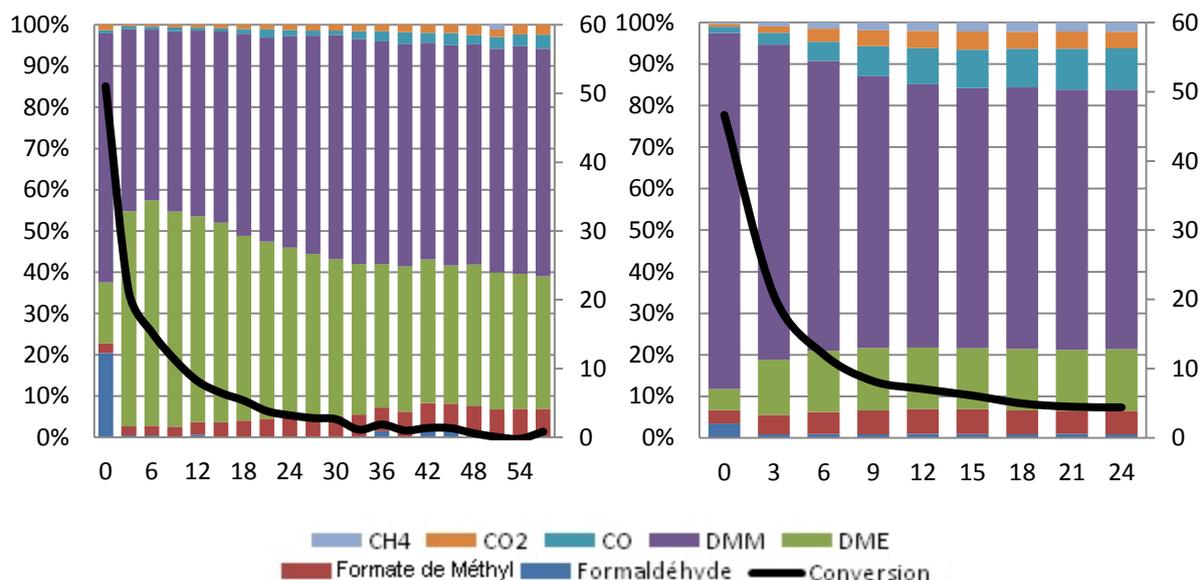


Figure 81 : Sélectivité et taux de conversion du méthanol en fonction du temps, à 473 K (à gauche) et à 533 K (à droite), lors de la réduction sous He/CH₃OH sur le catalyseur 14.9RSi_SGs.

On constate tout d'abord que, quelle que soit la température de réaction, en l'absence d'oxygène dans le flux de réactif (mélange He/CH₃OH (92.8/7.2 %mol)), le taux de conversion du méthanol décroît très rapidement jusqu'à s'annuler à la fin du palier. Durant les 3 premières minutes de la réaction, on assiste à l'établissement de l'état stationnaire. On peut aussi noter en comparant la Figure 80 et la Figure 81 que quelle que soit la température de réaction, le taux de conversion du méthanol se stabilise relativement autour de 5% dès que le rapport $\text{Re}^{7+}/\text{Re}^{4+}$ passe en dessous de 1. La décroissance du taux de conversion suit la diminution de la population de Re^{7+} . L'absence de conversion traduit également le fait qu'une part du rhénium au degré d'oxydation +VII ne peut être réduit dans ces conditions. Il est aussi raisonnable de penser que l'apparition de coke (l'échantillon s'assombrit nettement durant ces réactions) pourrait empêcher l'accès aux sites actifs.

Concernant les sélectivités observées, on constate une différenciation notable en fonction de la température. En effet, à 473 K l'état final se caractérise par une coexistence

de deux produits majoritaires à part quasi identique : le DME et le DMM alors qu'à 533 K, le DMM est nettement prépondérant.

Suite aux réductions effectuées sous mélange He/CH₃OH (92.8/7.2 %mol) à 473 et 533 K, nous avons étudié la ré-oxydation du catalyseur sous He/O₂ (19/1 mL.min⁻¹). Nous avons volontairement diminué de moitié le débit habituel d'oxygène dans le flux pour faciliter l'étude de ce phénomène en le ralentissant. Les résultats sont visibles dans le paragraphe suivant.

4.4.2.2 Ré-oxydation du catalyseur 14.9RSi_SGs sous He/O₂

De la même manière que précédemment (Figure 79), nous avons enregistré les spectres XANES du seuil L₁ en continu et à intervalle régulier. Nous avons ensuite modélisé les spectres bruts avec des combinaisons linéaires des spectres d'oxydes massiques de référence, pour en déduire la cinétique de ré-oxydation que voici ci-dessous.

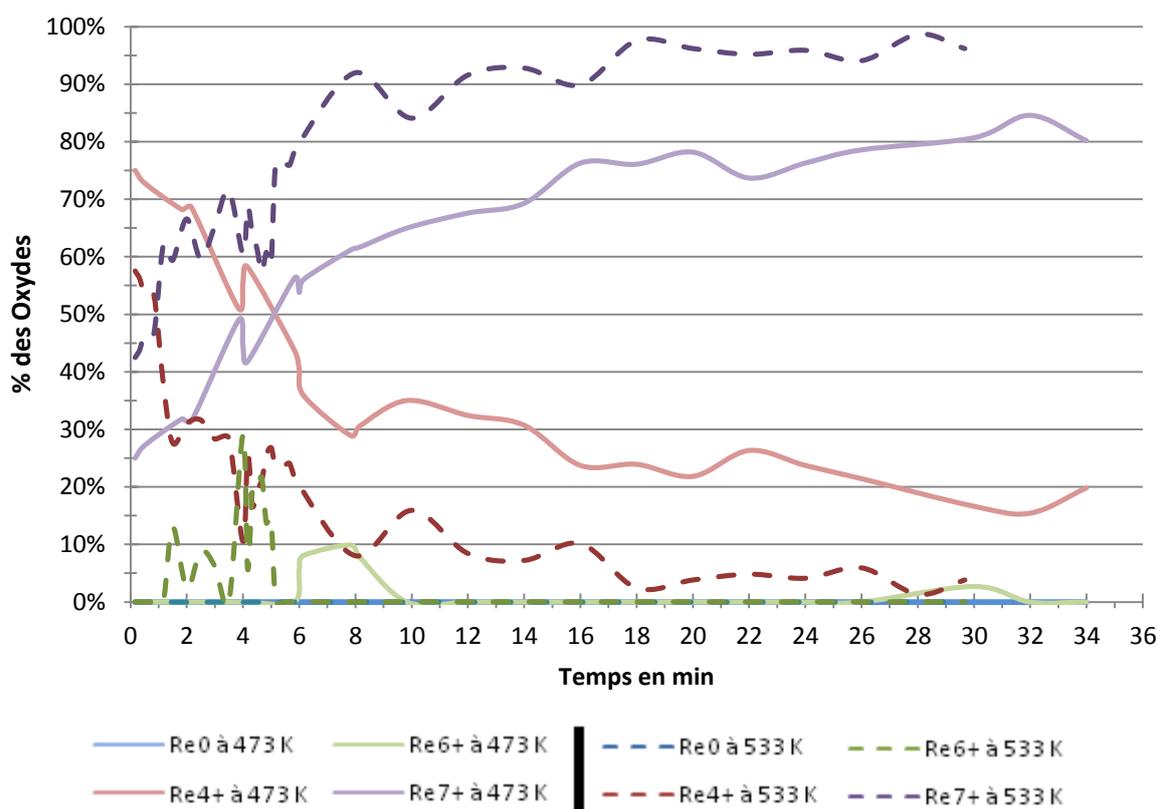


Figure 82 : Cinétique de ré-oxydation du catalyseur 14.9RSi_SGs à 473 et 533 K sous He/O₂ Modélisation du seuil L₁ du Re.

Sous l'effet du changement de mélange pour un flux He/O₂ (19/1 mL.min⁻¹), le catalyseur se ré-oxyde plus ou moins rapidement selon la température de réaction. Pour les deux températures étudiées, cette réoxydation est plus rapide que la réduction qui a

précédé. En effet, à 473 K, à partir de l'état final de la réduction précédente (un mélange $\text{Re}^{4+}/\text{Re}^{7+}$ à 75/25 %), nous obtenons un état final composé d'un rapport $\text{Re}^{4+}/\text{Re}^{7+}$ à 20/80 %, avec un temps de demi-réaction de 7 minutes environ.

A 533 K par contre, l'état initial de la ré-oxydation diffère de l'état final de la réduction, il est plus oxydé. Le rapport $\text{Re}^{4+}/\text{Re}^{7+}$ est de 52/48 % au lieu de 78/22 %. Nous attribuons ce fait à un défaut de manipulation qui a provoqué une introduction non souhaitée d'oxygène dans le lit catalytique avant la prise de spectres XANES en début d'expérience. Si nous ne pouvons accéder à l'état initial, nous pouvons néanmoins observer qu'à cette température, la ré-oxydation est complète alors que ce n'était pas le cas à 473K. En effet, le rapport final $\text{Re}^{4+}/\text{Re}^{7+}$ est de 2/98 % à 533 K au lieu de 20/80 à 473 K. Nous attribuons le surplus de Re^{7+} obtenu après cyclage redox sous méthanol à une mobilité accrue des oxydes de rhénium, grâce à l'agitation thermique supérieure à 533 K, entraînant une augmentation des sites exposés et réactifs. A l'inverse, nous attribuons l'impossibilité de réoxyder complètement le catalyseur à 473 K à l'accumulation de méthanol n'ayant pas réagi à la surface du catalyseur et à un certain empoisonnement de la phase active. Notons qu'il a suffi d'augmenter progressivement la température pour recouvrer une surface disponible.

Enfin, nous pouvons noter que si au moment de la réduction sous $\text{He}/\text{CH}_3\text{OH}$, le Re^{6+} s'il est présent, se réduit en priorité avant le Re^{7+} en Re^{4+} , lors de la ré-oxydation, le passage entre le Re^{4+} et le Re^{7+} est direct. Les seules présences de Re^{6+} que nous voyons dans l'étude résolue en temps sur la Figure 82 sont attribuées à des artefacts de modélisation. Cette hypothèse est confirmée par la présence de point isobastiques sur la Figure 83, que ce soit à 473 ou 533 K.

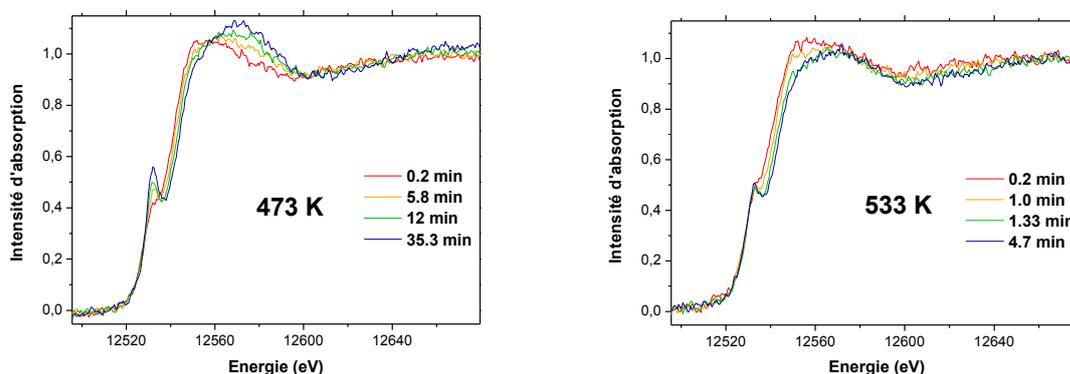


Figure 83 : Spectres d'absorption XANEX aux seuils L_1 du rhénium, issus de la ré-oxydation du catalyseur 14.9RSi_SGs sous He/O_2 , à 473 K (à gauche) et 533 K (à droite).

Enfin, nous avons réalisé des tests catalytiques classiques afin de confirmer d'une part, la régénération rapide des oxorhénates et Re^{7+} au cours du test lorsque l'oxygène est

en excès dans le mélange réactionnel et d'autre part, la validité de la cellule de spectroscopie XAS employée. Comme pour la cellule Harrick, il était nécessaire de s'assurer qu'elle ne serait pas à l'origine d'éventuels écarts dans le taux de conversion du méthanol et/ou le taux de sélectivité en produits d'oxydation, lors de nos expériences.

4.4.2.3 Tests catalytiques de 14.9RSi_SGs sous He/CH₃OH/O₂ dans la cellule de spectroscopie XAS.

Nous avons, en accord avec le schéma réactionnel Figure 73, réalisé des tests catalytiques à 473 et 533 K. Pour ces expériences, nous avons utilisé un mélange réactionnel He/O₂/CH₃OH : 82,8/10/7.2 (% mol) et une GHSV = 30000 mL.h⁻¹.g_{cat}⁻¹ (débit total = 25 mL.min⁻¹). Les résultats sont visibles sur la Figure 84.

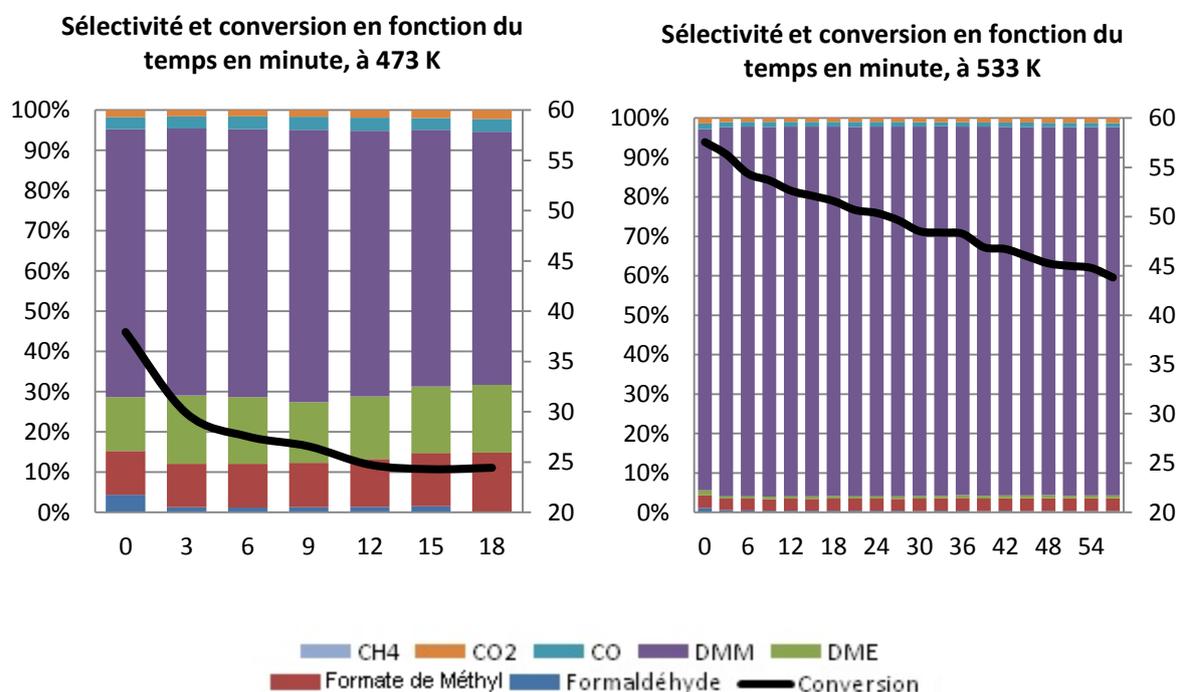


Figure 84 : Sélectivité (à gauche) et taux de conversion du méthanol (à droite) en fonction du temps et de la température de réaction, sur 14.9RSi_SGs, en cellule de spectroscopie XAS.

En comparant les résultats issus du réacteur tubulaire (Figure 50) à ceux issus de la cellule de spectroscopie XAS, nous pouvons remarquer que, les sélectivités en produits d'oxydation que nous observons de part et d'autre sont comparables est presque qu'identiques, et ce aux deux températures de réaction. En revanche, concernant le taux de conversion, on est beaucoup plus performant dans la cellule de spectroscopie XAS, car nous avons une GHSV différente dans les deux cas. Cette différence est attribuée au design de cette cellule qui est somme toute différent de celui des réacteurs tubulaires. Le changement

du volume mort du réacteur entraîne sûrement une modification du temps de séjour des réactifs à l'origine des différents taux de conversion observés.

4.5 Conclusion

L'étude Operando par spectroscopie Raman du catalyseur 14.9RSi_SGs nous a permis de mettre en évidence, dans un premier temps, la présence d'une structure non observée auparavant dans la littérature. En partant d'observations attendues - dès remise à l'air, le catalyseur s'hydrate en on ne distingue que le spectre relatif à l'ion ReO_4^- . Nous sommes arrivés, en chauffant progressivement sous O_2/He (50/50) jusqu'à 623 K, à isoler une structure à 3 bandes autour de 1000 cm^{-1} .

Cette structure selon nous, renferme vraisemblablement les vibrations symétriques et antisymétriques de tri-oxorhénates complètement déshydratés et partiellement hydratés. Cette hypothèse a été vérifiée quand nous avons étudié l'hydratation progressive du catalyseur. Nous avons montré que l'ajout d'eau au milieu faisait disparaître de façon progressive, les bandes relatives aux tri-oxorhénates déshydratés à 1012 et 967 cm^{-1} au profit de celles relatives aux tri-oxorhénates partiellement hydratés à 993 et 945 cm^{-1} . L'hydratation partielle augmentant de façon progressive, on observe logiquement un déplacement vers de plus bas nombres d'onde de ces bandes, qui passent alors respectivement à 988 et 920 cm^{-1} . On note enfin la formation d'un film aqueux en surface de catalyseur, quand l'hydratation est trop importante, qui solvate complètement les oxorhénates et entraîne la formation d'ions ReO_4^- .

Nous en déduisons donc la formation effective d'adduits $\text{ReO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ au cours de la synthèse des catalyseurs Re/SiO_2 par voie sol-gel. L'étude en conditions réactionnelles par spectroscopie Raman – c'est-à-dire sous flux $\text{He}/\text{O}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ – a ensuite permis de montrer que seules les bandes relatives à ces adduits étaient affecté lors de l'oxydation ménagée du méthanol en DMM (sélectivité 80%) et au haut taux de conversion (36%). Nous en avons donc déduit que ces adduits constituent la phase active des catalyseurs. En comparant les profils de sélectivité obtenus sur les catalyseurs 20RA200M et 14.9RSi_SGs, et à la lueur de résultats de RPT, nous pouvons proposer que cette typicité structurale induit une modération de la fonction oxydoréductrice d'une partie du rhénium et permet d'obtenir le dosage idéal pour la production de DMM.

Enfin, l'étude par spectroscopie d'absorption de rayon X en condition *in situ* nous a permis de déterminer l'état d'oxydation du rhénium lors de différents test catalytiques. Nous avons ainsi pu étudier la réduction du catalyseur 14.9RSi_SGs sous flux $\text{He}/\text{CH}_3\text{OH}$, ainsi

que sa réoxydation en remplaçant le méthanol par l'oxygène. A la lumière de ces expériences nous en avons déduit qu'il existe belle et bien un équilibre de type $\text{Re}^{7+} \rightleftharpoons \text{Re}^{6+} \rightarrow \text{Re}^{4+}$ sous flux de méthanol en absence d'oxygène. Cet équilibre est à la base de la conversion du méthanol en DMM, et une fois que le rapport de quantité $\text{Re}^{7+}/\text{Re}^{4+}$ passe en-dessous de 1, le taux de conversion du méthanol chute en dessous de 5%. Cependant, en présence d'oxygène dans le flux réactionnel, le rhénium est constamment réoxydé au degré 7+ sans passer par le degré 6+, ce qui permet à la réaction de continuer.

5 Conclusion générale

Ce manuscrit présente une étude consacrée à la préparation et à la caractérisation de catalyseurs bifonctionnels à base de rhénium supporté sur silice pour la conversion directe du méthanol en diméthoxyméthane (DMM).

Cette étude est motivée par la recherche d'une meilleure compréhension de la phase oxorhénate. En effet, qu'ils soient massiques ou supportés, les oxydes de rhénium détiennent à la fois –au moins- une fonction oxydo-réductrice pour l'oxydation sélective du méthanol en formaldéhyde et au moins une fonction acide nécessaire à l'acétalisation du formaldéhyde par deux molécules de méthanol.

Cette thèse fait suite aux travaux de Xavier Sécordel portant sur des systèmes $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ et $\text{ReO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ avec l'ambition d'affiner notre compréhension du rôle du support. Au cours de sa thèse, Xavier Sécordel a également mis à point une voie de préparation par voie sèche que nous avons mise à profit pour la préparation de catalyseurs à base de rhénium supporté sur silice. Cette synthèse présente la particularité de ne pas faire intervenir de solution d'imprégnation. Au contraire, elle utilise la volatilité des oxydes de rhénium et met en œuvre une redispersion oxydante à partir d'un mélange mécanique de rhénium métal et de support. En s'appuyant sur une comparaison systématique de la fraction de rhénium qu'il est possible de fixer sur le support pendant cette synthèse nous avons montré que le paramètre le plus influent est la surface spécifique du support. Après remise à l'air, le phénomène le plus marquant est la différence de degré d'hydratation de la phase supportée en fonction du support. En effet, la phase oxorhénate se trouve immédiatement complètement hydratée pour former un film d'acide perrhénique à la surface de la silice alors que l'on n'observa pas une telle solvatation sur TiO_2 .

Les catalyseurs ReO_x supportés sur aerosil200 préparés selon cette technique se sont avérés tout à fait conformes aux données bibliographiques quant à leur structure et leurs performances catalytiques. En particulier, la réactivité bifonctionnelle spécifique des oxydes de rhénium n'est pas observée, puisque les produits de réaction sont, à part égales, le formiate de méthyle et le méthylal. Nous avons montré le rôle actif des oxorhénates dans l'hydratation des catalyseurs supportés sur silice, cette hydratation est d'ailleurs responsable de la structure purement ReO_4^- tétraédrique de ces derniers dès qu'ils sont au contact de l'air. Nous avons proposé l'hypothèse de l'existence de quelques entités partiellement réduites, sans pouvoir en apporter de preuve définitive. En revanche, les différents profils et températures de réduction sous hydrogène observés lors de la réduction programmée en température sont une indication ferme qu'au-delà de 400K, il existe des structures différentes selon la charge en rhénium qui impliquent des réductibilités variables et entraînent nécessairement des tendances différentes pour ce qui concerne leur activité en oxydation

d'alcool. Nous avons observé que ce n'est pas le cas, aucune spécificité liée à la teneur n'a en effet été mise en évidence lors des tests catalytiques. Nous avons relié cet effet à l'extrême volatilité des oxydes de rhénium solvatés, et proposé que ce phénomène fait des catalyseurs classiques supportés sur silice des catalyseurs peu performants au regard des matériaux $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$.

Nous avons, dans un second temps, tenté de corroborer cette proposition en préparant des catalyseurs $\text{ReO}_x/\text{SiO}_2$ actifs en conversion directe du méthanol en DMM. Pour cela, nous avons mis au point une méthode de synthèse basée sur la gélification d'un sol de silice contenant de l'acide perrhénique. Ce procédé de synthèse « one pot » ouvre la possibilité à de nouvelles interactions entre les groupements oxorhénates et la silice, une texturation particulière de la silice en raison de la forte acidité de l'acide perrhénique. Par ailleurs, cette préparation en présence d'excès d'eau est un bon point de départ à l'étude de l'interaction des entités oxorhénates avec l'eau. Cette méthode a été également développée en vue d'augmenter significativement la charge en rhénium afin de palier à la volatilité des oxorhénates à partir de 523 K. Ainsi, nous avons préparé des catalyseurs xRSi_SGs dont la teneur massique en rhénium est supérieure à 28%, contre 10 % pour les catalyseurs « classiques ».

En conditions ambiantes, ces nouveaux catalyseurs présentent une structure identique aux matériaux supportés sur aérosil, des anions ReO_4^- solvatés dans un film aqueux en surface du catalyseur. En conditions *in situ*, nous avons pu observer de nouvelles structures que nous avons attribué à des entités complètement déshydratées de type SiORe(=O)_3 et des espèces hydratées non solvatées dont la structure la plus plausible contient un complexe d'adduction, $\text{Re}_x\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ où l'eau joue le rôle de ligand. Ces nouveaux catalyseurs sont d'autant plus colorés que leur charge en rhénium est élevée, ce qui nous amène à proposer la présence de quelques entités où le rhénium se trouve dans un état partiellement réduit. Encore une fois nous ne pouvons pas apporter de preuve complètement irréfutable à cette proposition, ni quantifier ces espèces réduites.

La réductibilité de ces catalyseurs obtenus par voie sol-gel suit les tendances déjà observées pour les catalyseurs conventionnels : la teneur en rhénium conditionne la température et le profil de réduction sous hydrogène, traduisant l'existence de structures distinctes directement conditionnées par le taux de couverture en rhénium. Pour ces matériaux, nous avons montré qu'au moins 84% du rhénium est accessible par l'hydrogène. En revanche, la texture de ces matériaux n'est pas analysable par adsorption et désorption d'azote, indiquant une nano-texturation.

Les catalyseurs sol-gel que nous avons mis au point présentent des activités catalytiques extrêmement intéressantes. En effet, leur activité est liée à la teneur en rhénium, ce qui nous permet de corrélérer les différences structurales postulées plus haut et l'activité catalytique des phases supportées. A basse température, le produit majoritaire est toujours le DME. Dans ce cas, la fonction oxydoréductrice des oxorhénates n'est pas encore activée, soit parce que les structures basse teneur sont très peu réductibles, soit parce que la température de réaction se trouve en deçà de la température de réduction du rhénium dans le catalyseur considéré. Il vient que la phase oxorhénate où le rhénium se trouve au degré d'oxydation +VII possède une acidité suffisamment forte pour déshydrater le méthanol en diméthyléther. Nous avons identifié une teneur pour laquelle le catalyseur préparé par voie sol-gel présente une très bonne activité catalytique, avec un taux de conversion de 32% pour une sélectivité en DMM de près de 92%, ce qui le place au même niveau que les catalyseurs FeMoO_x qui font actuellement l'objet de recherches dans le laboratoire et font partie des meilleurs catalyseurs de la littérature.

Afin de comprendre l'origine de cette très bonne activité, nous avons démarré une étude par spectroscopies Raman et XAS en mode *in situ* et *Operando* et montré, entre autres, que la structure d'adduit $\text{Re}_x\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ mentionnée plus haut est probablement une phase active dans la conversion directe du méthanol en diméthoxyméthane. Le couple redox mis en œuvre dans cette réaction est très vraisemblablement le couple $\text{Re}^{6+}/\text{Re}^{4+}$ alors que sous hydrogène, on assiste à une réduction du Re^{7+} vers le Re métal. Ces premiers résultats demandent à être confortés et complétés dans l'avenir, par exemple avec une étude semblable de catalyseurs de différents teneurs, des analyses *Operando* au voisinage des températures les plus marquantes ou encore des études cinétiques en faisant varier le temps de contact. Enfin, la préparation par voie sol-gel que nous décrivons ouvre la voie à une nouvelle famille de catalyseurs supportés sur silice pure ou modifiée.

6 Bibliographie

1. Société Française de Chimie. *Site web sfc*. [En ligne] sfc. <http://www.sfc.fr/>.
2. **Lunsford, J H.** 2000, *Catalysis Today*, Vol. 63, p. 165.
3. **Ai, M.** 1978, *Journal of Catalysis*, Vol. 54, p. 426.
4. **Lee, S.** [éd.] CRC Press. *Methanol Synthesis Technology*. 1990.
5. **Weissermel, K et Arpe, H J.** [éd.] Université De Boeck. *Chimie Organique Industrielle*.
6. **Tatibouët, J M, Germain, J E et Acad, C R.** [éd.] SC Paris. 1979, Vol. 289 C, p. 301.
7. **Olah, G H, Goeppert, A et Surya Prakash, G K.** [éd.] Wiley-VCH. 2006.
8. **Galindo Cifre, P et Badr, O.** 2007, *Energy Conversion Management*, Vol. 48, p. 519.
9. **Lee, K Y.** 2008, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 160, p. 94.
10. **Bilgin, A et Sezer, I.** 2008, *Energy Fuels*, Vol. 160, p. 94.
11. **Weast, R C.** *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. s.l. : CRC Press, 1985.
12. **Yanju, W, et al.** 2008, *Energy Fuels*, Vol. 22, p. 1254.
13. **Meyers, J P et Maynard, H L.** 2002, *Journal of Power Sources*, Vol. 109, p. 76.
14. **Kerres, J A.** 2001, *Journal of Membr. Sci.*, Vol. 185, p. 3.
15. **Kamarudin, S K.** 2007, *Journal of Power Sources*, Vol. 163, p. 743.
16. **Bahrami, Hafez et Faghri, Amir.** 2010, *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 157, p. 1762.
17. **Broussely, M et Archdale, G.** 2004, *Journal of Power Sources*, Vol. 136, p. 386.
18. **Cowey, K, et al.** 2004, *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, Vol. 8, p. 367.
19. **Tatibouët, J M.** 1997, *Applied Catalysis A*, Vol. 148, p. 213.
20. **Lui, Y C, Griffin, G L et Chan, S S.** 1984, SC Paris, Vol. 54, p. 426.
21. **Tatibouët, J M et Acad, C R.** 1984, SC Paris, Vol. 298, p. 339.
22. **Elmi, A S, et al.** 1989, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 28, p. 387.
23. **Busca, G.** 1989, *Journal of Molecular Catalysis*, Vol. 50, p. 241.
24. **Ai, M.** 1978, *Journal of Catalysis*, Vol. 54, p. 426.
25. **Amphlett, J C, et al.** 1994, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 19(2), pp. 131-137.
26. **Brabec, M J.** Aldehydes and acetals. [auteur du livre] F E Clayton. *Patty's industrial hygiene and toxicology*. 4. New York : John Wiley and Sons, 1994, Vol. 2, p. 283.
27. **Doucet, C, et al.** EP pat. 1914293, 2008.
28. **Mars, P et Van Krevelen, D W.** 1954, *Chemical Engineering Sciences*, Vol. 3, p. 41.
29. **Busca, G.** 1996, *Catalysis Today*, Vol. 27, p. 457.
30. **Chung, J S, Miranda, R et Bennett, C O.** 1988, *Journal of Catalysis*, Vol. 114, p. 398.
31. **Busca, G, et al.** 1987, *Journal of American Chemical Society*, Vol. 109, p. 5197.
32. **Lui, Y C, et al.** 1985, *Journal of Catalysis*, Vol. 94, p. 108.

33. **Pemicone, N, et al.** 1969, Journal of Catalysis, Vol. 14, p. 293.
34. **Yang, T J et Lunsford, J H.** 1987, Journal of Catalysis, Vol. 103, p. 55.
35. **Carrizosa, I, Munuera, G et Castanar, S.** 1977, Journal of Catalysis, Vol. 49, p. 265.
36. **Busca, G, Elmi, A S et Forzatti, P.** 1987, Journal of Physical Chemistry, Vol. 91, p. 5263.
37. **Vergnon, P et Tatibouët, J M.** 1980, Bulletin de la Societe Chimique de France, Vol. 11-12, p. 455.
38. **Chauvin, C, et al.** 1990, Journal of Catalysis, Vol. 121, p. 56.
39. **Parera, J M et Figoli, N S.** 1969, Journal of Catalysis, Vol. 14, p. 303.
40. **Badlani, Mohit et Wachs, E I.** 3-4, 2001, Catalysis Letters, Vol. 75, p. 137.
41. **Davidson, Anne, Morin, Bernard et Che, Michel.** 1993, A. Physicochemical and Engineerin Aspects, Vol. 72, p. 245.
42. **Wachs, E I, et al.** 2003, Catalysis today, Vol. 78, p. 13.
43. **Knözinger, H et Taglaver, E.** s.l. : RSC publications, 1993, Catalysis, Vol. 13.
44. **Hu, Hangchun et Wachs, Israel E.** 1995, Journal of Physical Chemistry, Vol. 99, pp. 10911-10922.
45. **Pushkar, Yu N, et al.** 1-2, 2000, Applied Surface Science, Vol. 167, p. 69.
46. **Sécordel, Xavier.** *Elaboration et étude structurale in situ de catalyseurssupportés à base de rhénium. Application à l'oxydation ménagée du méthanol en diméthoxyméthane.* Lille : USTL, 2009.
47. **Briand, Laura E, Hirt, Andrew M et Wachs, Israel E.** 2001, Journal Of Catalysis, Vol. 202, p. 268.
48. **Gomay, J, et al.** 5, 2010, Revue IFP Energies nouvelles, Vol. 65, p. 303.
49. **Yuan, Y, Shido, T et Iwasawa, Y.** 2000, Chemical Communication, pp. 1421-1422.
50. **Okal, J, et al.** s.l. : Elsevier, 2003, Journal of Catalysis, Vol. 219, pp. 362-371.
51. **Xu, Mingting, Goodman, Wayne et Bhattacharyya, Alak.** 1997, Applied Catalysis A General, Vol. 149, p. 303.
52. **Kim, T et Wachs, E I.** 2008, Journal of Catalysis, Vol. 255, p. 197.
53. **Fournier, M, Aouissi, A et Rocchiccioli-Deltcheff, C.** 1994, Chem. Comm., Vol. 307.
54. **Rocchiccioli-Deltcheff, C, et al.** 1996, Journal of Catalysis, Vol. 164, p. 26.
55. **Rocchiccioli-Deltcheff, C, et al.** 1996, Journal of Molecular Catalysis A, Vol. 114, p. 331.
56. **Liu, H et Iglesia, E.** 2003, Journalof Physical Chemistry B, Vol. 107, p. 10840.
57. **Lui, H et Iglesia, Enrique.** 2004, Journal of Catalysis, Vol. 203, p. 161.
58. **Lui, H et Iglesia, Enrique.** 2005, Journal of Physical Chemistry B, Vol. 109, p. 2155.
59. **Fu, Y et Shen, J.** 2007, Chemical Communication, p. 2172.
60. **Sun, Qing, et al.** 2008, Applied Catalysis A : General, Vol. 334, p. 26.

61. **Yuan, Y, et al.** 2000, *Chemical Letters*, Vol. 674.
62. **Yuan, Y, et al.** 2000, *Journal of Catalysis*, Vol. 195, p. 51.
63. **Yuan, Y et Iwasawa, Y.** 4 Janvier 2002, *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 106, pp. 4441-4449.
64. **Yuan, Y, et al.** 2003, *Top. Catal.*, Vol. 22, p. 9.
65. **Vuurman, M A, et al.** 1992, *Journal of Molecular Catalysis*, Vol. 76, p. 263.
66. **Wachs, Israel E, et al.** *Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis* . 1992, Vol. A, p. 543.
67. **Chen, Y et Wachs, Israel E.** 2003, *Journal of Catalysis*, Vol. 217, p. 468.
68. **Deo, G et Wachs, Israel E.** 1991, *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 95, p. 5889.
69. **Wang, L et Hall, W K.** 1983, *Journal of Catalysis*, Vol. 82, p. 177.
70. **Hardcastle, F D, et al.** 1988, *Journal of Molecular Catalysis*, Vol. 46, p. 15.
71. **Kerkhof, J M, Moulijn, J A et Thomas, R.** 1979, *Journal of Catalysis*, Vol. 56, p. 279.
72. **Olsthoorn, A A et Boelhouwer, C.** 1976, *Journal of Catalysis*, Vol. 44, p. 197.
73. **Wachs, Israel E et Segawa, K.** *Characterization of Catalytic Materials*. 1992, pp. 69-88.
74. **Wachs, Israel E.** 2005, *Catalysis Today*, Vol. 100, p. 79.
75. **Wachs, Israel E.** 1996, *Catalysis Today*, Vol. 27, p. 437.
76. **De Boer, M, et al.** 1991, *Catalysis Letters*, Vol. 11, p. 227.
77. **Jehng, J M et Wachs, Israel E.** 1991, *Chemical Materials*, Vol. 3, p. 100.
78. **Davydov, A.** [éd.] N T Sheppard. *Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces*. 2003.
79. **Haber, J.** Crystallography of Catalysts Types. [éd.] M Boudart et J R Anderson. *Catalysts : Science and Technology*. 1981, Vol. 2, pp. 13-95.
80. **Wachs, Israel E.** Molecular Structures of Surface Metal Oxide Species: Nature of Catalytic Active Sites in Mixed Metal Oxides. [éd.] J L Fierro et H Heinemann. *Metal Oxides: Chemistry and Applications*. 2005.
81. **Wachs, Israel E.** Juin 1995, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 105, pp. 143-149.
82. **Knozinger, H.** [éd.] D D Eley, H Pines et P B Weisz. New York : Academic Press, 1976, *Advances in catalysis*, Vol. 25.
83. **Lee, Edward L et Wachs, Israel E.** Janvier 2008, *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 112, pp. 6487-6498.
84. **Edreva-Kardjieva, R M et Andreev, A A.** 1986, *Journal of Catalysis*, Vol. 97, p. 321.
85. **Gaillard, C, et al.** Juillet 2001, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 299, pp. 43-52.
86. **Okal, J, Tylus, W et Kepinski, L.** juin 2004, *Journal of Catalysis*, Vol. 225, pp. 498-509.
88. **Okal, J.** 2005, *Applied Catalysis A*, Vol. 287, pp. 214-220.
89. **Ellison, A., et al.** 1986, *Journal of Molecular Catalysis*, Vol. 36, p. 67.

90. **Edreva-Kardjieva, R. M. et Andreev, A. A.** 1986, *Journal of Catalysis*, Vol. 97, p. 321.
91. **Chen, Y. et Wachs, I. E.** 2003, *Journal of catalysis*, Vol. 217, p. 468.
92. **Hardcastle, F. D., et al.** 1988, *Journal of Molecular Catalysis*, Vol. 46, p. 15.
93. **Wang, L. et Hall, W. K.** 1980, *Journal of Catalysis*, Vol. 66, p. 251.
94. **Wang, L. et Hall, W. K.** 1982, *Journal of Catalysis*, Vol. 77, p. 232.
95. **Viswanadham, N., Shido, T. et Iwasawa, Y.** 2001, *Applied Catalysis A*, Vol. 219, p. 223.
96. **Kusakari, T., Sasaki, T. et Iwasawa, Y.** 2004, *Chemical Communication*, pp. 992-993.
97. **Balcar, H., et al.** 2004, *catalysis letters*, Vol. 97, p. 25.
98. **Hamtil, R., et al.** 2006, *Applied Catalysis A*, Vol. 302, p. 193.
99. **Okal, J., Kepinski, L. et Krajczyk, L.** 1997, *Applied Catalysis A*, Vol. 162, p. 161.
100. **Okal, J., et al.** 1999, *Journal of Catalysis*, Vol. 188, p. 140.
101. **Xie, Y. et Tang, Q.** 1990, *Advances in Catalysis*, Vol. 37, p. 1.
102. **Sécordel, X, et al.** 10, Octobre 2011, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 184, pp. 2806 - 2811.
103. **Lee, Edward L et Wachs, Israel E.** Janvier 2008, *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 112, pp. 6487-6498.
104. **Lee, Edwards L et Wachs, Israel E.** juillet 2007, *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 111, pp. 14410-14425.
105. **Sécordel, Xavier, et al.** [éd.] ELSEVIER. 2010, *Catalysis Today*, Vol. 155, pp. 177-183.
106. **EVONIK Industries.** [En ligne] Online Publications. <http://www.aerosil.com/>.
107. **Berrier, Elise.** *Elaboration par voie sol-gel et étude structurale de verres en silice destinés à la fabrication de fibres microstructurées.* USTL. Lille : s.n., 2005. Thèse.
108. **Brinker, C J, et al.** 1988, *Journal of Non-Cryst. Solids*, Vol. 99, p. 418.
109. **McMillan, P.** 1984, *American Mineralogist*, Vol. 69, p. 622.
110. **Galeener, F L et Mikkelsen, J C.** 1981, *Journal of Physical Review B*, Vol. 23, p. 5527.
111. **Galeener, F L et Geissberger, A E.** 1983, *Journal of Physical Review B*, Vol. 27, p. 6199.
112. **Morrow, B A et Macfarlan, A J.** 1990, *Journal of Non-Cryst. Solids*, Vol. 120, p. 61.
113. **Uchino, T, Tokuda, Y et Yoko, T.** 1998, *Physical Review B*, Vol. 58, p. 5322.
114. **Vansant, E F, Voort, P V et Vrancken, K C.** 1995, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 93, pp. V-VII.
115. **Peng, Liu, et al.** 2009, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 334, pp. 112-115.
116. **Amossov, A V et Rybaltovsky, A O.** 1994, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 179, pp. 75-83.
117. **Stoyanova, M, et al.** 2008, *Applied Catalysis A*, Vol. 340, p. 242.
118. **Vagili, M, et al.** 1981, *Journal of Chemical Society*, Vol. 77, p. 1871.

119. **Kotov, S V, et al.** 2006, *Kinetic Catalysis*, Vol. 47, p. 460.
120. **Bailey, N, et al.** 1960, *Journal of Chemical Society*, Vol. 290.
121. **Wendlandt, W et Hecht, H G.** *Reflectance Spectroscopie*. [éd.] Wiley John. s.l. : Interscience Publishers, 1966.
122. **Andreini, A, Xiaoding, Xu et Mol, J C.** 1986, *Journal of molecular catalysis*, Vol. 27, p. 31.
123. **Umbarkar, J S et Kotbagi, T.** 2009, *Journal of Molecular Catalysis A*, Vol. 310, pp. 150-158.
124. **Kotov, S V, et al.** 2006, *Kinetic Catalysis*, Vol. 47, p. 460.
125. **Herrmann, W A, et al.** 19, 1995, *Inorg. Chem.*, Vol. 34, p. 4701.
126. **Romao, C C, Kühn, F E et Herrmann, W A.** 1997, *Chem. Rev.*, Vol. 97, p. 3197.
127. **Sécordel, X et Berrier, E.** *Harrick Scientific Products*. 701204.
128. **Jehng, J -M, et al.** 1996, *Catal. Today*, Vol. 28, pp. 335-350.
129. **Tougerti, Asma, et al.** novembre 2010.
130. **Jaubert, J N et Schuffenecker, L.** pression de vapeur saturante des composés organiques - online publications. *techniques ingénieures*. [En ligne] <http://www.techniquesingenieur.fr/>.
131. **Weckhuysen, M.** *In-Situ Spectroscopy Of Catalysts*. s.l. : ASP, 2004.
132. **Brunauer, S, et al.** 1940, *Journal of American Chemical Society*, Vol. 62, p. 1723.
133. **Boer, J H.** the structure and properties of porous materials. Butterworths, 1958.
134. **Brunauer, S, Emmet, P H et Teller, E.** 1938, *Journal Of American Chemical Society*, Vol. 60, p. 309.
135. **Barrett, P, Joyner, L G et Halenda, P P.** 1951, *Journal of american chemical society*, Vol. 73, p. 373.
136. **Busca, G.** 1996, *Catalysis Today*, Vol. 27, p. 457.
137. **Knozinger, H et Ratnasamy, P.** 1978, *Catalysis Reviews, Science and Engineering*, Vol. 17, p. 31.
138. **Okal, J.** 2005, *Applied Catalysis A*, Vol. 287, p. 214.
139. **Vuurman, M A, Stufkens, D J et Oskam, A.** 1992, *Journal of Molecular Catalysis*, Vol. 76, p. 263.
140. **Kim, D S et Wachs, Israel E.** 2004, *Journal of Catalysis*, Vol. 226, p. 88.
141. **Jolivet, Jean-Pierre.** *DE la solution à l'oxyde*. [éd.] EDP Sciences. s.l. : CNRS Editions, 1994. p. 122. Vol. . ISBN 2 7296 0526 6.
142. **Guiton, T A et Pantano, C G.** 1993, *Colloids Surfaces A : Physicochemistry Engeneering Aspects*, Vol. 74, pp. 33-46.
143. **Boccuzi, F, et al.** 13 janvier 1999, *Journal of Catalysis*, Vol. 184, pp. 316-326.
144. **Vagili, M, et al.** 1981, *Journal Of Chemical Society*, Vol. 77, p. 1871.

145. **Lojewska, J, et al.** 2008, *Catalysis Communications*, Vol. 9, p. 1833.

7 ANNEXES

7.1 Le montage expérimental

7.1.1 Descriptif du montage

Un schéma élémentaire du montage expérimental est présenté Figure 85. 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 348 K 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+).

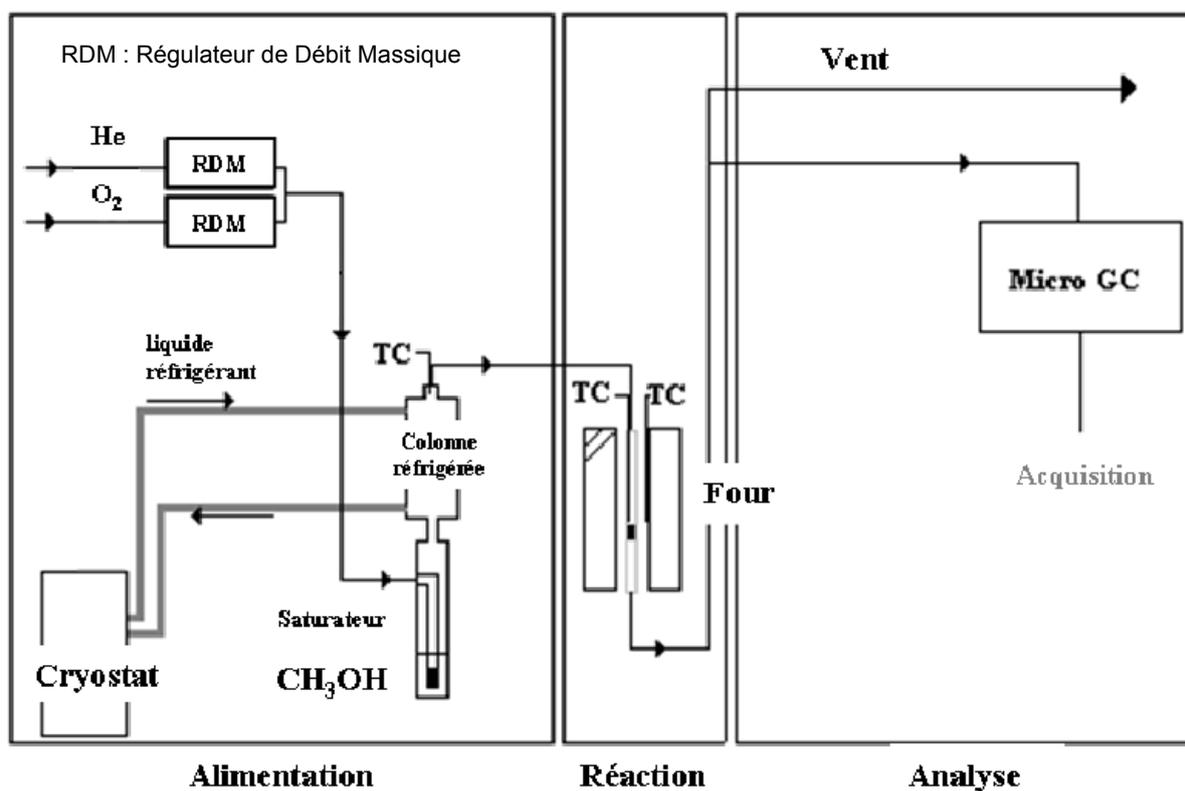


Figure 85 : Schéma du montage expérimental de test catalytique.

7.1.2 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 273 K 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 86. La température en tête de condenseur, très dépendante de la température du laboratoire, était typiquement ajustée à 277±0,5 K.

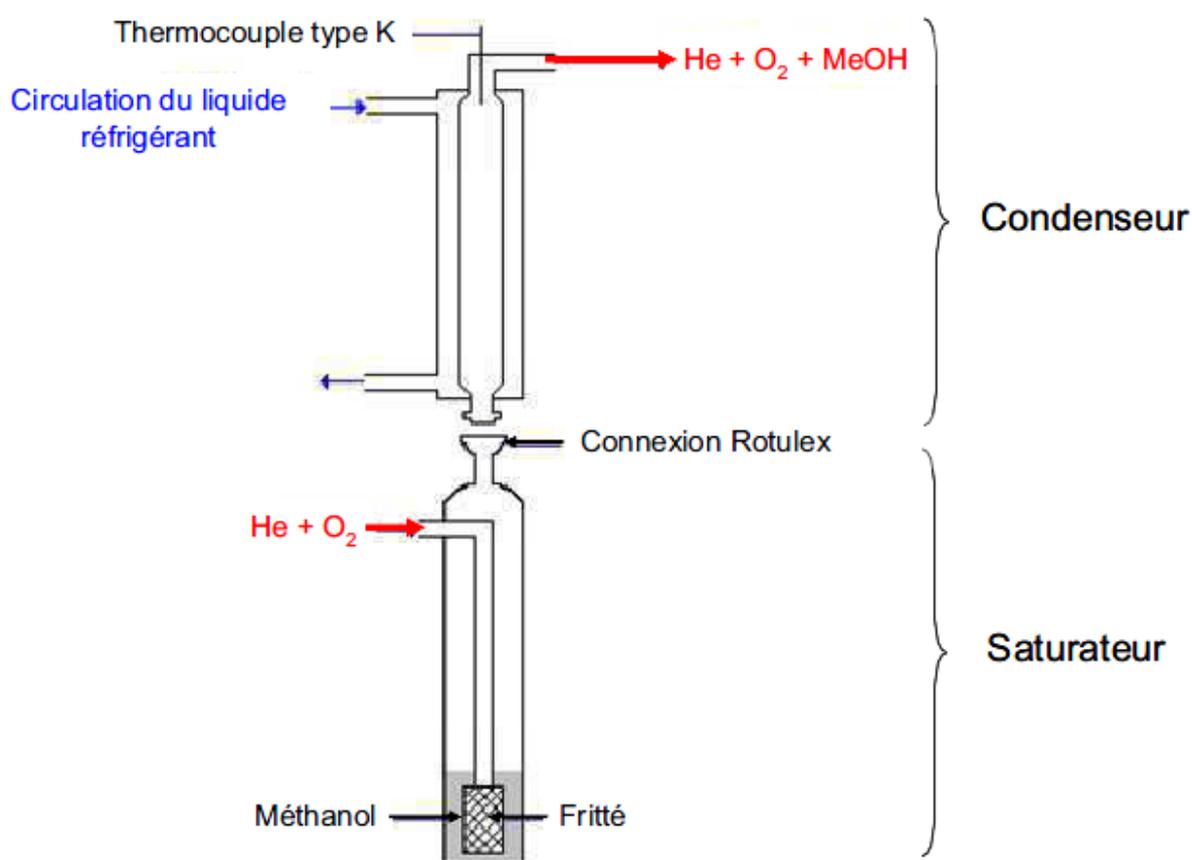


Figure 86 : Schéma du dispositif saturateur-condenseur de la partie « alimentation » du montage réactionnel.

La température requise pour atteindre la pression partielle de méthanol désirée est calculée en utilisant l'Équation 18 obtenue par intégration de l'équation de Clapeyron (130).

$$\ln(P) = A + \frac{B}{T} + C \ln(T) + D \cdot T^E$$

Équation 18 : Equation de Clapeyron(130).

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

7.1.3 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 87. 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.

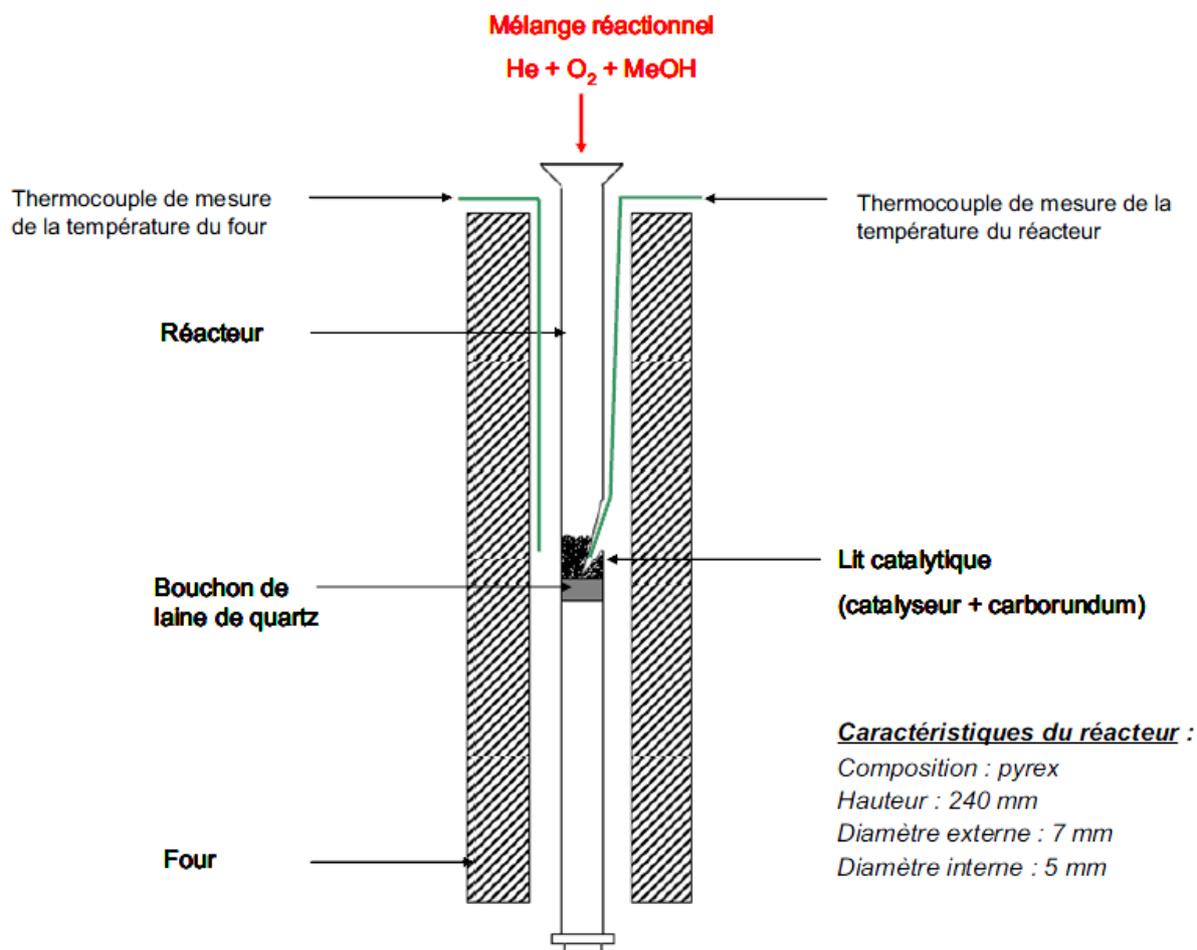


Figure 87 : Schéma du dispositif réacteur tubulaire-four de la partie « réaction » du montage réactionnel.

7.1.4 Partie « analyse »

7.1.4.1 Micro-chromatographe à 2 colonnes

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 88. L'échantillon de gaz est introduit dans les injecteurs chauffés à 373 K. Sur la voie A, les produits sont, en premier lieu, séparés par une précolonne de type plot U chauffée à 373 K. 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 (F, DME, méthanol, FM, DMM, CO₂, H₂O) sont « back flushés » : il se produit une inversion du

sens du gaz vecteur (He), pendant quelques secondes, qui redirige ces composés vers les événements. 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.

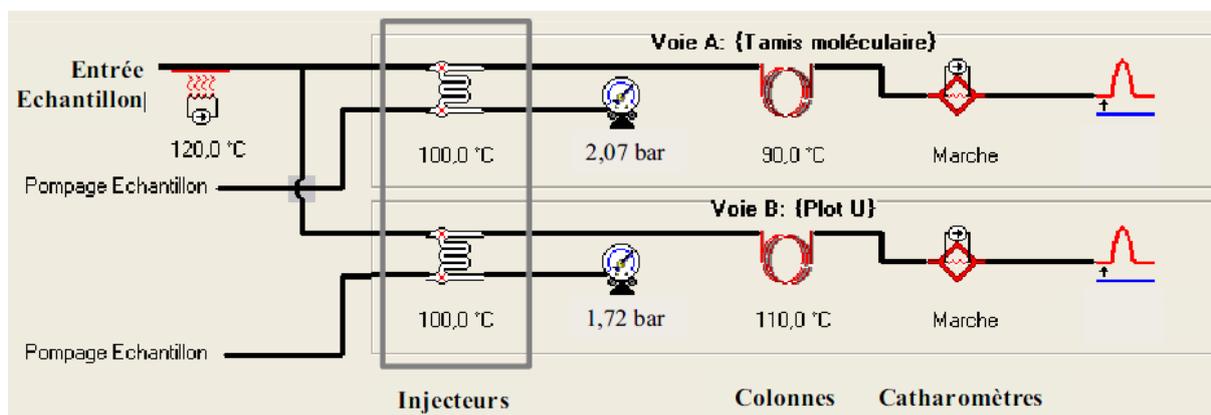


Figure 88 : Schéma du montage du micro-chromatographe.

Deux méthodes d'analyse des gaz ont été mises au point: une méthode pour l'analyse du mélange $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2/\text{He}$ 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 26.

Type de colonne	Analyse du mélange réactionnel		Analyse du mélange en sortie du réacteur	
	Tamis moléculaire	Plot U	Tamis moléculaire	Plot U
Température de la colonne (K)	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	-	8	-

Tableau 26 : Conditions d'analyse du mélange réactionnel et du mélange en sortie de réacteur.

7.1.4.2 Micro-chromatographe à 3 colonnes

Ce micro-chromatographe à 3 colonnes est aussi de marque Agilent et a les mêmes caractéristiques de fonctionnement que le précédent, à la différence près qu'il a trois colonnes d'analyse au lieu de deux, que l'on peut voir sur la Figure 89 .

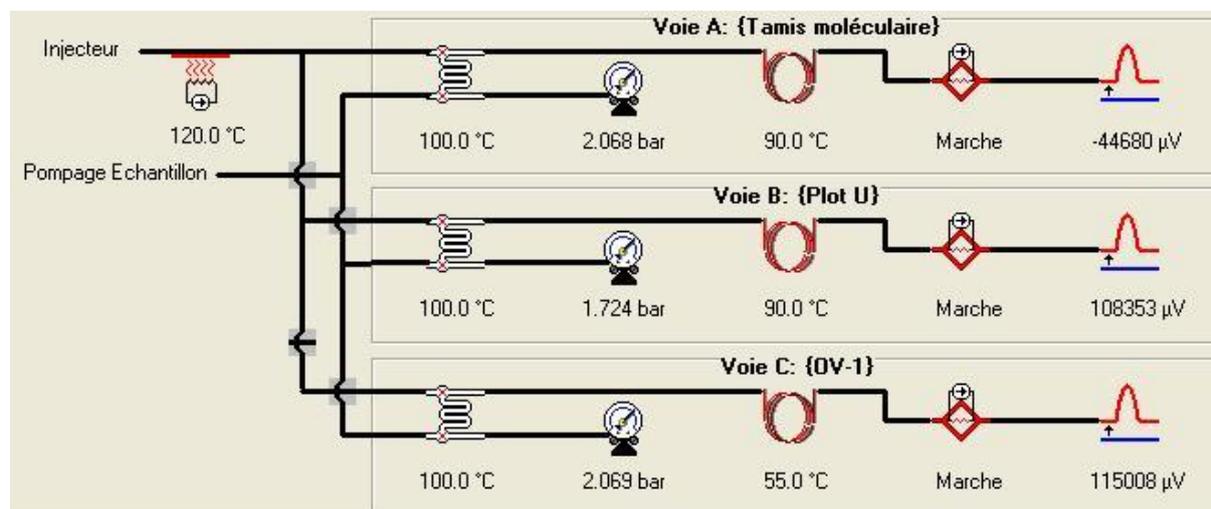


Figure 89 : Schéma du montage du microchromatographe.

Deux méthodes d'analyse des gaz ont été mises au point: une méthode pour l'analyse du mélange $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2/\text{He}$ 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 27.

Type de colonne	Analyse du mélange réactionnel			Analyse du mélange en sortie du réacteur		
	Tamis moléculaire	Plot U	OV-1	Tamis moléculaire	Plot U	OV-1
Température de la colonne (K)	363	363	328	363	363	328
Pression de la colonne (bar)	2.068	1.724	2.068	2.068	1.724	2.068
Durée d'analyse (s)	110	110	110	110	110	110
Durée de back flush (s)	9	3	-	9	3	-

Tableau 27 : Conditions d'analyse du mélange réactionnel et du mélange en sortie de réacteur.

7.2 Conditions d'un test catalytique

Les catalyseurs xRA200M ont été évalués dans une gamme de température de 423 à 573 K, tandis que les catalyseurs xRSi_SGs ont été testés jusqu'à 533 K. Les conditions suivantes ont été suivies :

GHSV = 30000 mL.h⁻¹.g_{cat}⁻¹ (GHSV : Gaz Hour Space Velocity) et un mélange réactionnel He/O₂/CH₃OH : 86,5/10/3,5 (% mol) à 1 atm, ce qui correspond à des débits proches de 18 NmL.min⁻¹ d'hélium, 2 NmL.min⁻¹ d'oxygène et 1 NmL.min⁻¹ de méthanol. Pour atteindre 3,5 %mol de méthanol dans le mélange réactionnel, la température en tête de condenseur a été maintenue à 277 K (± 0,5 K). Une masse de catalyseur proche de 50 mg (± 0,1 mg) est pesée précisément, puis mélangée à 100 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 623 K pendant 1 h (montée à 5 K.min⁻¹) sous un flux de 20 mL.min⁻¹ d'hélium , afin de le déshydrater. La température du four redescend alors à température de réaction sous flux d'hélium. 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 90.

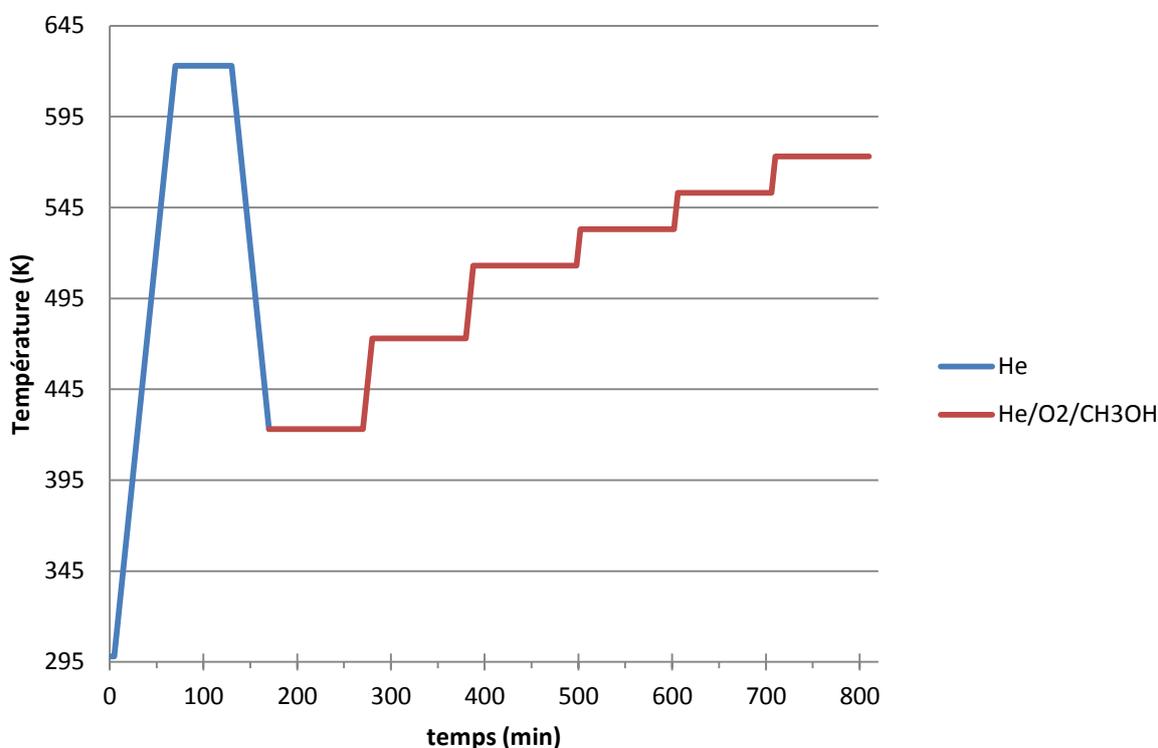


Figure 90 : Programme de températures des tests catalytiques. 1) sous He, palier de 60 min ; 2) Sous He/O₂/CH₃OH, palier de 100 min ; rampe de température à 5 K.min⁻¹.

Sous flux réactionnel, le premier échantillonnage de gaz est injecté dans le chromatographe dès que de température de réaction s'est stabilisée. Le changement de température se fait lorsque l'état stationnaire est atteint, ce qui nécessite généralement au moins cinq prélèvements de mélange gazeux espacés de 20 minutes. Cependant, lorsque l'on utilise le micro-chromatogramme à 3 colonnes, les prélèvements sont espacés de 3 minutes, étant donné que la présence de la troisième colonne raccourcit considérablement le temps de rétention du DMM (passant de 14 minutes à 2,4 minutes).

7.3 Analyse des réactifs et produits

7.3.1 Identification des réactifs et produits

Les temps de rétention des différents composés analysés sur les deux colonnes du micro-chromatographe à deux colonnes (microGC) sont réunis Tableau 28. Tous les composés présentés dans ce tableau ont été étalonnés excepté l'hydrogène. La conductivité thermique de l'hydrogène ($0,181 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à $298,2 \text{ K}$) est trop proche de celle de l'hélium qui est le gaz vecteur ($0,152 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à $298,2 \text{ K}$)(11). 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. Cependant les paramètres choisis permettent une séparation satisfaisante tous les autres composés analysés.

Colonne	Composé	Temps de rétention (min)	Colonne	Composé	Temps de rétention (min)
Tamis moléculaire	H ₂	0,75	Plot U	CH ₂ O (Formaldéhyde, F)	0,83
Tamis moléculaire	O ₂	0,96	Plot U	H ₂ O	1,31
Tamis moléculaire	N ₂	1,15	Plot U	CH ₃ OCH ₃ (DME)	1,52
Tamis moléculaire	CH ₄	1,54	Plot U	CH ₃ OH (Méthanol)	2,5
Tamis moléculaire	CO	1,8	Plot U	HCOOCH ₃ (FM)	5,2
Plot U	CO ₂	0,45	Plot U	((CH ₃ O) ₂ CH ₂) (DMM)	14,4

Tableau 28: Liste des composés et de leur temps de rétention sur le microGC à 2 colonnes.

Le Tableau 29, quant à lui résume les informations du microGC à 3 colonnes.

Colonne	Composé	Temps de rétention (min)	Colonne	Composé	Temps de rétention (min)
Tamis moléculaire	O ₂	0.76	OV-1	CH ₂ O (Formaldéhyde, F)	0.83
Tamis moléculaire	N ₂	0.97	OV-1	CH ₃ OCH ₃ (DME)	1.03
Tamis moléculaire	CH ₄	1.40	OV-1	CH ₃ OH (Méthanol)	1.10
Tamis moléculaire	CO	1.88	OV-1	HCOOCH ₃ (FM)	1.37
Plot U	CO ₂	0.76	OV-1	((CH ₃ O) ₂ CH ₂) (DMM)	2.38

Tableau 29 : Liste des composés et de leur temps de rétention sur le microGC à 3 colonnes.

7.3.2 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.

7.3.2.1 Conversion du 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 (Équation 19).

$$X(\%) = \frac{n_{CH_3OH^i} - n_{CH_3OH^f}}{n_{CH_3OH^i}} \times 100$$

Équation 19: Taux de conversion du méthanol.

Avec $n_{CH_3OH^i}$: Nombre de moles de méthanol en entrée de réacteur

$n_{CH_3OH}^f$: Nombre de moles de méthanol en sortie de réacteur

7.3.2.2 Sélectivité 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 Équation 20 à Équation 26.

$$S_{DMM}(\%) = \frac{3.n_{DMM}}{n_{CH_3OH}^i - n_{CH_3OH}^f} \times 100$$

Équation 20 : Taux de conversion du DMM.

$$S_F(\%) = \frac{n_F}{n_{CH_3OH}^i - n_{CH_3OH}^f} \times 100$$

Équation 21 : Taux de conversion du Formaldéhyde.

$$S_{FM}(\%) = \frac{2.n_{FM}}{n_{CH_3OH}^i - n_{CH_3OH}^f} \times 100$$

Équation 22 : Taux de conversion du FM.

$$S_{DME}(\%) = \frac{2.n_{DME}}{n_{CH_3OH}^i - n_{CH_3OH}^f} \times 100$$

Équation 23 : Taux de conversion du DME.

$$S_{CO_2}(\%) = \frac{n_{CO_2}}{n_{CH_3OH}^i - n_{CH_3OH}^f} \times 100$$

Équation 24 : Taux de conversion du CO₂.

$$S_{CO}(\%) = \frac{n_{CO}}{n_{CH_3OH}^i - n_{CH_3OH}^f} \times 100$$

Équation 25 : Taux de conversion du CO.

$$S_{CH_4}(\%) = \frac{n_{CH_4}}{n_{CH_3OH}^i - n_{CH_3OH}^f} \times 100$$

Équation 26 : Taux de conversion du CH₄.

7.3.2.3 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 l'Équation 28.

$$R_p^{(\%)} = \frac{S_p \times X}{100}$$

Équation 27 : Rendement en produit p..

Avec S_p sélectivité en produit p (%)

X , conversion (%)

7.3.2.4 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 (CH_3OH^f), divisée par le nombre de moles de carbone du méthanol introduit (CH_3OHC^i) (Équation 28).

$$B_C = \frac{C_{CH_3OH^f} + C_{FA} + C_{CO} + C_{CO_2} + C_{DME} + C_{DMM} + C_{FM} + C_{CH_4}}{C_{CH_3OH^i}} \times 100$$

Équation 28 : Bilan carbone.

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 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 98 et 102 %.

7.4 Techniques de caractérisation

7.4.1 Caractérisations structurales

7.4.1.1 Spectroscopie Raman

7.4.1.1.1 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 91) :

- 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.

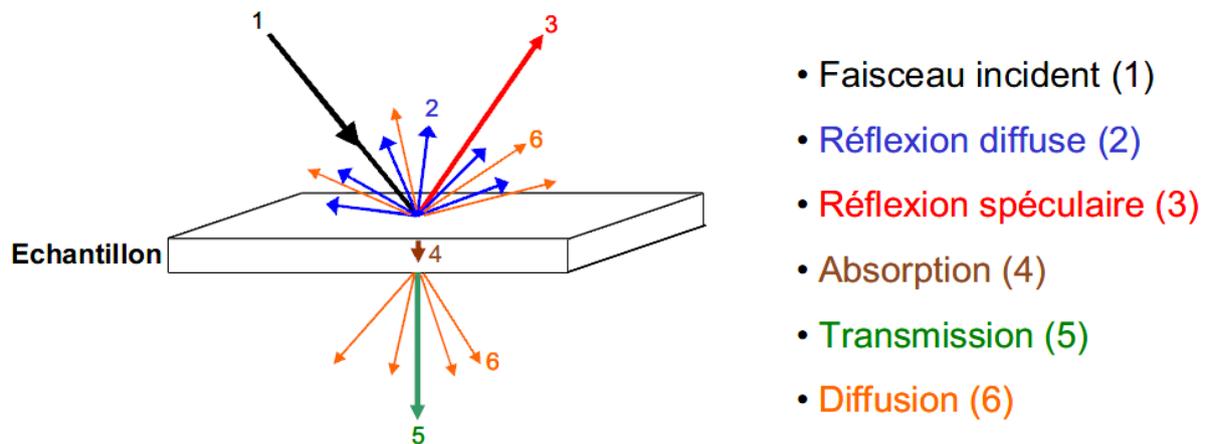


Figure 91 : Les différents types d'interaction rayonnement-matière.

Lorsque le faisceau monochromatique éclaire l'échantillon, une grande partie (99,99 %) de la lumière est réfléchiée, 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. Si la fréquence du photon diffusé ν_D est telle que $\nu_D = \nu_a - \nu_0$ où ν_0 est la fréquence des photons incidents, on parlera de diffusion Raman Stokes. Au contraire, si $\nu_D = \nu_a + \nu_0$, c'est une diffusion Raman anti-Stokes. Cette différence de fréquence ν est appelée déplacement Raman. La Figure 92 schématise l'excitation du matériau par une source lumineuse d'énergie $h\nu_0$ (h : constante de Planck).

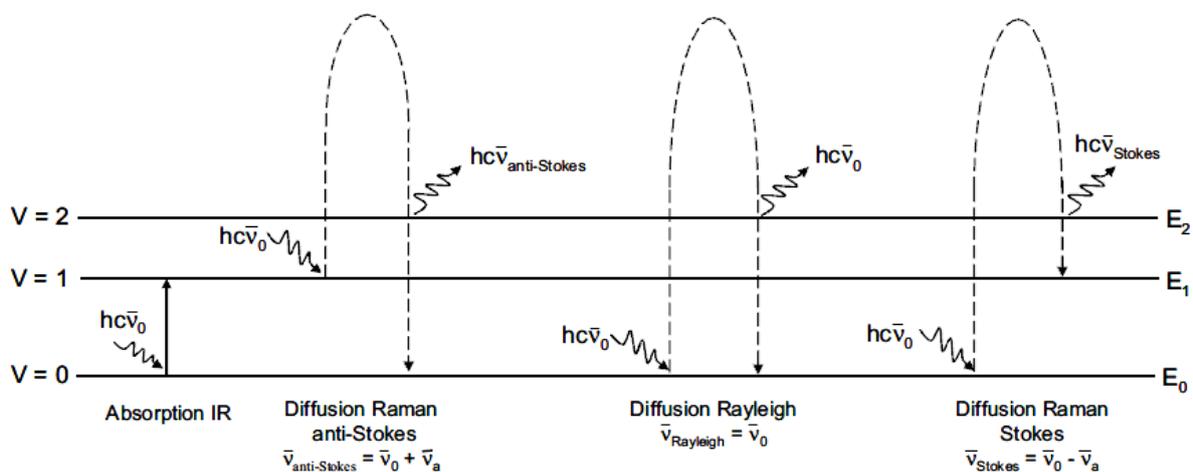


Figure 92 : Schéma énergétique de photons Raman diffusés.

Le spectre Raman représente l'intensité de la diffusion en fonction du déplacement Raman (Figure 93). L'abscisse nulle correspond à la fréquence excitatrice qui est aussi la fréquence de diffusion Rayleigh.

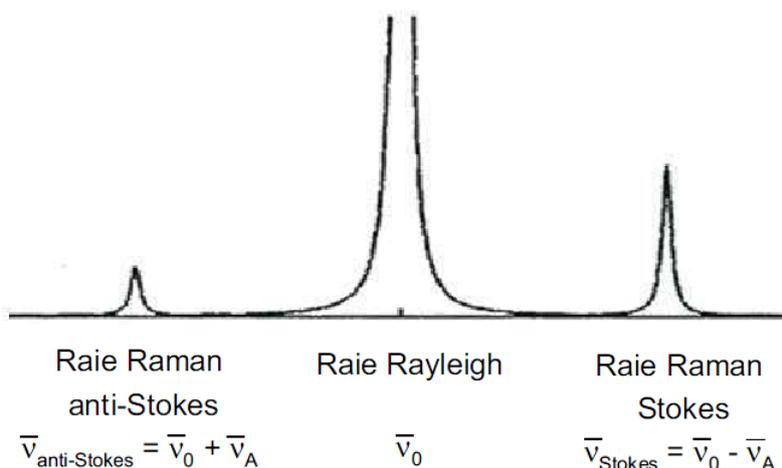


Figure 93 : Raies Rayleigh et Raman du spectre Raman correspondant aux schémas énergétiques de la Figure 92.

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 :

$$\left(\frac{\delta\alpha}{\delta q} \right)_{q=q_0} \neq 0$$

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 d'élongation des liaisons terminales M=O et des ponts M-O-M (75)(131)(78).

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.

Cependant l'intensité du rayonnement fluorescent dépend de l'énergie de la radiation incidente. Ainsi, l'intensité sera plus faible sous excitation IR et plus élevée sous excitation

UV. Nous avons donc du « jongler » entre trois lasers aux longueurs d'onde différentes pour essayer de minimiser au maximum l'effet de la fluorescence sur les bandes Raman d'intérêt.

7.4.1.1.2 Conditions expérimentales

Les spectres ont été enregistrés avec un LabRAM HR (Horiba Jobin Yvon). Un laser de type Ar+ continu a été utilisé avec deux longueurs d'ondes différentes (514 nm (vert) et 488 nm (bleu)). La puissance maximale atteinte était de 150 mW. Un objectif 50X longue distance a été aussi utilisé pour focaliser le laser sur les échantillons, et une série de filtres a permis de réduire la puissance perçue par les échantillons à environ 10 mW. La résolution spectrale atteint 2 cm^{-1} .

Les expériences *in situ* et Operando ont été réalisées dans une cellule commerciale Harrick® (Figure 94). Le dôme plat avec fenêtre en quartz permet de diminuer le volume mort. Cette cellule a fait l'objet d'une note d'application (127).

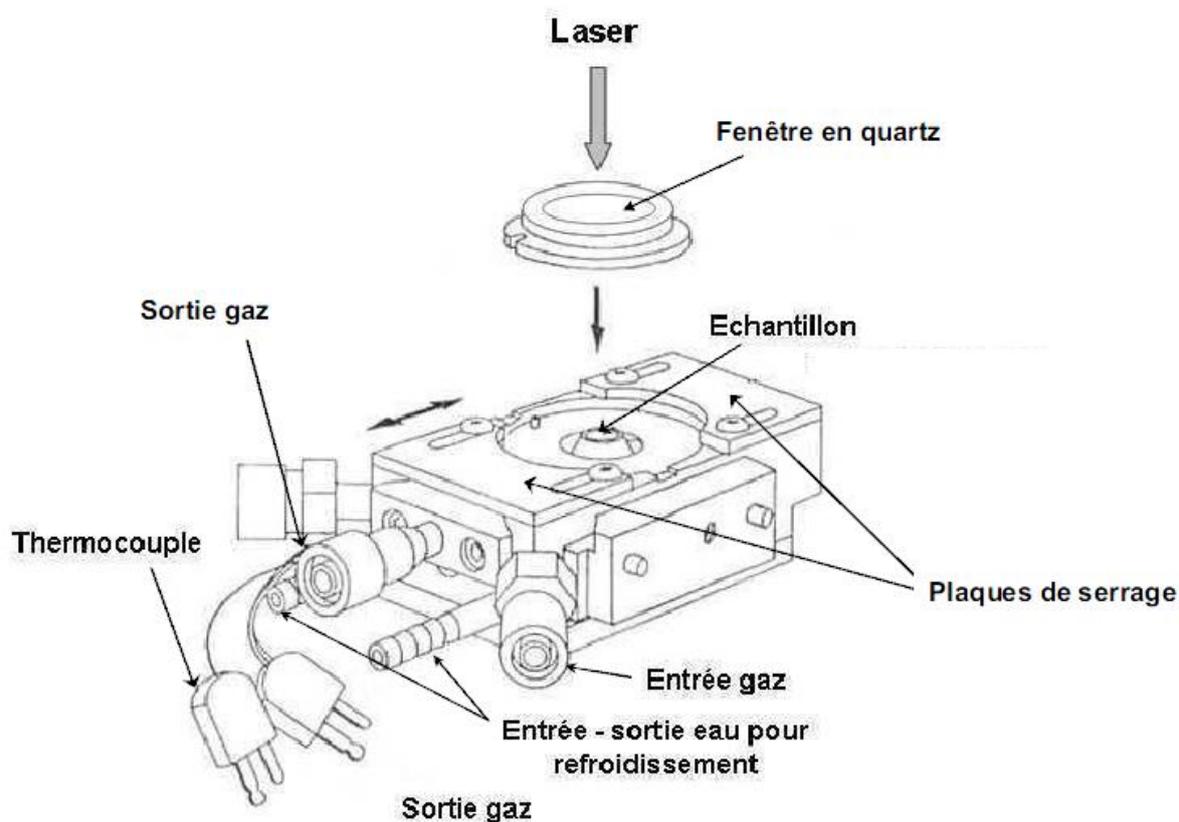


Figure 94 : Schéma de la cellule Raman avec dôme.

7.4.1.2 Spectroscopie d'absorption de rayons X (SAX)

Les études d'absorption de rayons X ont été réalisées au synchrotron SOLEIL, dans le cadre de l'ANR SAXO (Spectroscopie d'Absorption X pour l'analyse Operando de catalyseurs). Ce projet est sous la direction d'Edmond Payen et de Sylvain Cristol, membres de l'UCCS, et avec la collaboration de Valérie Briois, directrice de la ligne de lumière SAMBA (Spectroscopies Applied Materials Based Absorption) et François Baudalet, directeur de la ligne de lumière ODE (Optique Dispersive Exafs). Dans le cadre de ce projet, en plus de la cellule Harrick présentée plus haut, une cellule multi usage (Figure 95) a été développée par Laurent Barthe et Camille La Fontaine. Cette cellule nous a permis de coupler les expériences de tests catalytiques, à différentes températures et avec une alimentation en réactif contrôlée, aux techniques spectroscopiques (Raman, fluorescence et SAX) en conditions Operando.



Figure 95: Cellule operando XAS-Raman développée à SOLEIL

7.4.1.2.1 Principe

La section d'absorption σ normalisée en tenant compte des caractéristiques de la cellule a l'expression suivante :

$$\sigma(\omega) = 4\pi^2 \alpha \hbar \omega \sum_j \sum_{f.g} \left| \langle \psi_f | \hat{O} | \psi_g^{(j)} \rangle \right|^2 \delta \left(\hbar \omega - (E_f - E_g^{(j)}) \right)$$

Équation 29

Avec α , constante de structure, $\hbar\omega$ l'énergie du photon. E_g et E_f sont respectivement les énergies de l'état stable $\psi_g^{(j)}$ et de l'état photo-excité ψ_f , avec j l'index de l'atome dans la cellule unitaire. L'état final ψ_f est un état inoccupé au-dessus de l'énergie de Fermi E_F . Ψ_f est calculé en supposant une configuration électronique excitée de l'atome absorbant.

L'interaction photon-électron est décrite au moyen de l'opérateur \hat{O} . En régime rayon-X, la part magnétique du champ électromagnétique peut être négligée et la part électrique peut alors être décrite par les deux premiers termes de l'expansion multipolaire :

$$\hat{O} = \vec{e} \cdot \vec{r} \left(1 + \frac{1}{2} i \vec{k} \cdot \vec{r} \right)$$

Équation 30

Où \vec{r} est la position à partir de l'atome absorbant, \vec{e} la polarisation de l'électron et \vec{k} son vecteur d'onde. Le premier terme de cette expansion multipolaire est responsable de la transition du dipôle électrique (E1-E1), tandis que le second induit celle du quadripôle (E2-E2).

7.4.1.2.2 Conditions expérimentales

Les spectres XANES ont été enregistrés sur les lignes SAMBA et ODE du synchrotron SOLEIL. Sur la première ligne, le faisceau entrant d'électrons a été collimaté par le premier miroir cylindrique sur le monochromateur à double cristal Si(220). Ce dernier focalise à son tour le faisceau sur un second miroir cylindrique, ce qui crée un spot sur l'échantillon de $200 \times 300 \mu m^2$ de surface.

Sur la seconde ligne, un monochromateur à lame courbe de silicium sélectionne toutes les énergies du spectre d'absorption en même temps, et focalise le faisceau de rayons X sur l'échantillon. Cela a pour avantage de réduire le temps d'acquisition à quelques ms, d'avoir une grande stabilité due à l'absence de mouvement mécanique et d'étudier de petits échantillons ($20 \times 20 \mu m^2$).

7.4.1.2.3 Préparation des échantillons

Le ReO_2 poly-cristallin et le ReO_3 (99,9%) ont été obtenus chez Alfa/Aesar. Ils ont ensuite été dilués dans de la cellulose afin d'obtenir des pics d'absorption convenables. Les mélanges obtenus ont été pressés afin d'obtenir des pastilles. Ces dernières ont ensuite été scellées dans des boîtes à l'aide de fenêtres de kapton qui permettent la transmission des

rayons X. Le tout a été réalisé en boîte à gant sous argon à cause de l'extrême sensibilité de ces oxydes à l'air. Le perrhérate de d'ammonium NH_4ReO_4 (99+% Alfa Aesar) quant à lui est stable à l'air, il n'a donc pas nécessité la boîte à gant.

7.4.1.3 Spectroscopie de photoélectrons induits par rayon X (XPS)

7.4.1.3.1 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 l'Équation 31.

$$E_l = h\nu - E_c$$

Équation 31 : Relation entre l'énergie de liaison et l'énergie cinétique d'un électron.

Avec $h\nu$, l'énergie des photons d'excitation (1486,6 eV pour Al K_α)

E_c , l'énergie cinétique du photon.

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 présents en surface grâce à l'analyse quantitative des spectres des niveaux de cœur.

7.4.1.3.2 Conditions expérimentales

Le spectromètre utilisé est un VG Escalab 220 XL (1996). La source utilisée est une anode double (Al-Mg) avec la raie $K\alpha$ 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*.

Les décompositions spectrales des bandes expérimentales 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 bande. L'aire normalisée d'une bande est donnée par l'Équation 32:

$$\text{Aire normalisée} = \frac{\text{Aire de la bande}}{T(E) \times \lambda(E) \times \sigma}$$

Équation 32

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

L'estimation de la taille des cristallites a été calculée à partir de la relation de Scherrer (Équation 33).

$$D = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Équation 33

Avec D , taille du cristallite

λ , longueur d'onde d'excitation en nm

β , largeur du pic de diffraction

θ , angle de diffraction

7.4.1.4 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 teneurs 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 nm. La limite de détection de l'appareil pour le rhénium est de 0.04 ppm.

7.4.1.5 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 K/min jusqu'à 673 K.

7.4.2 Caractéristiques texturales

7.4.2.1 Surface spécifique et porosité

7.4.2.1.1 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.

7.4.2.1.2 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.*(132) (Figure 96) repose sur ce principe.

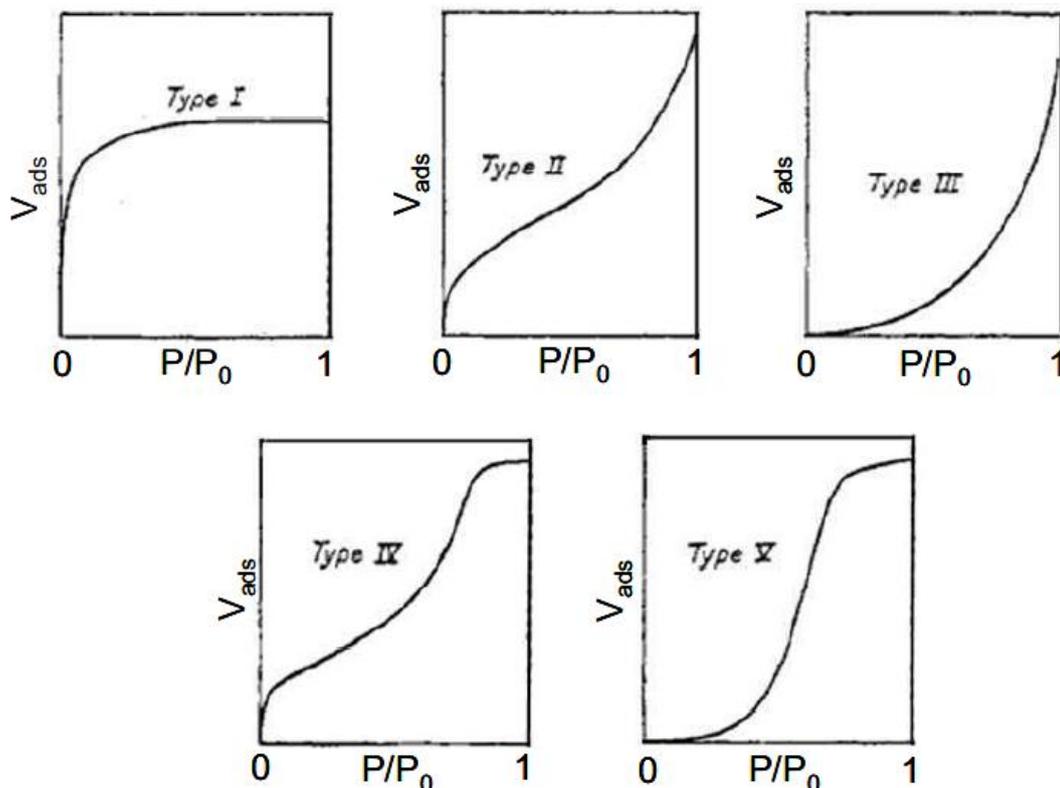


Figure 96 : Allure des 5 classes d'isothermes ; la grandeur V_{abs} représente le volume de gaz absorbé(132).

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.
- 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(133) a corrélé l'allure des boucles d'hystérésis formées par les isothermes d'adsorption et de désorption à la forme des pores (Figure 97).

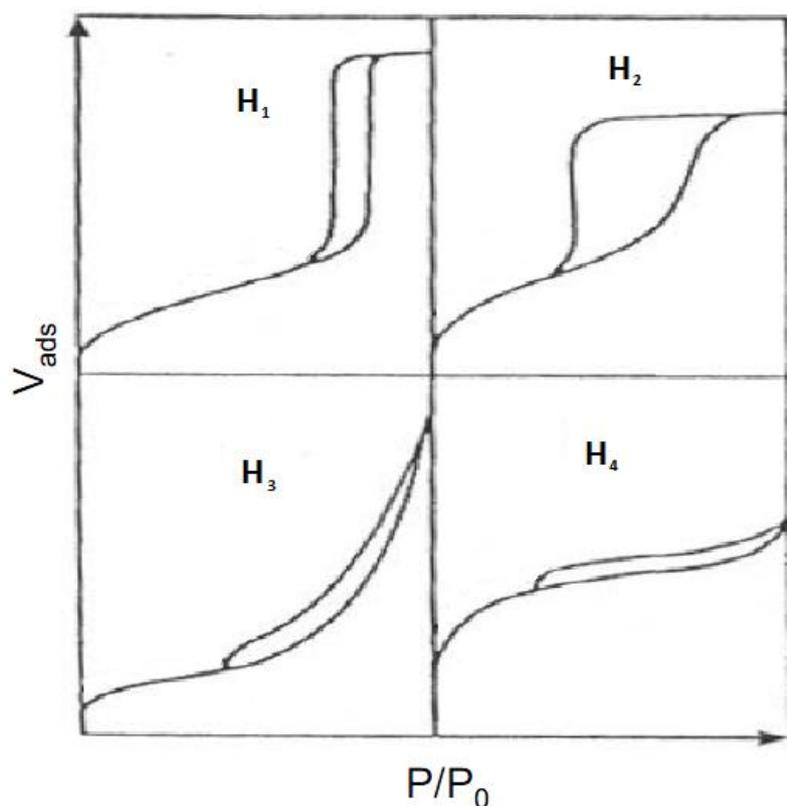


Figure 97 : Classification des différentes boucles d'hystérésis formées par les isothermes d'absorption et de désorption(133).

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.
- 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 présente 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.

7.4.2.1.3 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 (134). 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'adsorbant deviennent de plus en plus importantes.

Dans ces conditions, Brunauer *et al.* (134) ont élaboré l'Équation 34.

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

Équation 34

Avec V , le volume de gaz absorbé 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'absorption pour la première couche et E_L , enthalpie de liquéfaction et qui est caractéristique des interactions adsorbant/adsorbé.

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

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 l'Équation 35.

$$V_{MC} = \frac{1}{s + i}$$

Équation 35

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 :

$$S_T = \frac{A_{MC} \times V_{MC} \times N}{V}$$

Équation 36

Avec N , le nombre d'Avogadro ($N = 6.023 \cdot 10^{23} \text{ mole}^{-1}$)

V , le volume molaire du 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.

7.4.2.1.4 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 (135). 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 (Équation 37) :

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{2\gamma N}{r_k RT} \cos \theta$$

Équation 37

Avec γ , la tension superficielle de l'absorbant liquide,

r_k , le rayon du pore supposé cylindrique

θ , l'angle de mouillage

- on admet généralement que la surface de l'adsorbant 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 (Équation 38).

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

Équation 38

- dans le cas d'un pore cylindrique, le rayon du pore r_p est relié au rayon de Kelvin par l'Équation 39:

$$r_p = r_k + t$$

Équation 39

7.4.2.1.5 Conditions expérimentales

L'appareil utilisé est un Micrometrics ASAP 2010. Les échantillons ont été dégazés à 393 K pendant 5h avant analyse.

Résumé

Les catalyseurs à base d'oxyde de rhénium massif ou supporté sont connus pour présenter de bonnes performances dans la conversion directe du méthanol en diméthoxyméthane. Cette réaction élégante requiert un catalyseur bifonctionnel acide-redox et s'inscrit dans la recherche de procédés courts mettant en œuvre des réactifs issus de la biomasse. La structure des phases actives oxorhénates supportées fait débat et semble conditionnée par (i) la désorption rapide des oxydes de rhénium et (ii) les propriétés physico-chimiques du support. Dans cette étude, nous avons, de manière incontestable, mis en évidence l'existence d'entités non équivalentes dont la structure est liée à la teneur en rhénium. Dans le cas de catalyseurs conventionnels, la désorption massive des oxydes de rhénium en conditions réactionnelles rend impossible l'établissement d'une corrélation structure-réactivité. Nous avons mis au point une voie de synthèse alternative et préparé un catalyseur $\text{ReO}_x/\text{SiO}_2$ dont les performances égalent les meilleurs catalyseurs actuels. Grâce à une première étude basée sur les spectroscopies Raman et XAS en conditions *Operando*, il a été possible de proposer, pour cette phase active, une structure originale de type adduit $\text{Re}_x\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$. D'autres particularités, comme la nano-texturation du catalyseur sont évoquées pour expliquer la limitation du phénomène de désorption de rhénium. Pendant la réaction, le couple redox $\text{Re}^{\text{VI}}/\text{Re}^{\text{IV}}$ est responsable de l'oxydation ménagée du méthanol en formaldéhyde, tandis que l'espèce Re^{VII} présente une acidité suffisante pour permettre la condensation rapide de deux molécules de méthanol avec le formaldéhyde adsorbé et former le diméthoxyméthane.

Mots clefs

Catalyseurs supportés, rhénium, oxydation ménagée, méthanol, diméthoxyméthane, Raman, In situ, Operando.

Abstract

Bulk or supported rhenium oxide based catalysts, are known to have good performances in terms of direct conversion of methanol to dimethoxymethane. This refined reaction needs a bifunctional acid-redox catalyst and, is in line with short process research dealing with biomass reagents. The supported oxorhenate active phase structure is still under debate, but seems to be highly dependent of (i) the rhenium oxide fast desorption rate (ii) and the support physical-chemical properties. In this study, we have, without any doubt, shown the presence of several entities which seem to be dependent of the rhenium loading. In the case of conformist catalysts, the massive rhenium oxide desorption during the reaction makes it very difficult to correlate structure and reactivity. So, we developed an alternate synthesis path and prepared a Re/SiO_2 catalyst, which performances are among the best up to date. Thanks to an opening study based on Raman spectroscopy and XAS in Operando conditions, it has been possible to suggest, for this active phase, a genuine structure looking like $\text{Re}_x\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Other specificities, like the catalyst nano-structure are mentioned to explain the rhenium desorption restriction. During the reaction, the redox couple $\text{Re}^{\text{VI}}/\text{Re}^{\text{IV}}$ is responsible of the mild methanol oxidation to formaldehyde, while the Re^{VII} specie possesses enough acidity to rapidly condensate two methanol molecules with the absorbed formaldehyde to form dimethoxymethane.

Key words

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