

THESE

Pour l'obtention du grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS
UFR des sciences fondamentales et appliquées
Institut de chimie des milieux et matériaux de Poitiers - IC2MP
(Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006)

École doctorale : Sciences pour l'environnement - Gay Lussac
Secteur de recherche : Chimie organique, minérale et industrielle

Présentée par :
Léa Vilcocq

Transformation de polyols en phase aqueuse par catalyse hétérogène bifonctionnelle

Directeur(s) de Thèse :
Daniel Duprez, Catherine Especel

Soutenue le 17 octobre 2012 devant le jury

Jury :

Président	Yannick Pouilloux	Professeur des Universités, Université de Poitiers
Rapporteur	Michèle Besson	Directrice de recherche CNRS, Université de Lyon 1
Rapporteur	Franck Dumeignil	Professeur des Universités, Université de Lille 1
Membre	Daniel Duprez	Directeur de recherche émérite CNRS, Université de Poitiers
Membre	Catherine Especel	Maître de conférences, Université de Poitiers
Membre	Sylvie Lacombe	Ingénieure de recherche, IFPEN
Membre	Amandine Cabiac	Ingénieure de recherche, IFPEN

Pour citer cette thèse :

Léa Vilcocq. *Transformation de polyols en phase aqueuse par catalyse hétérogène bifonctionnelle* [En ligne]. Thèse Chimie organique, minérale et industrielle. Poitiers : Université de Poitiers, 2012. Disponible sur Internet <<http://theses.univ-poitiers.fr>>

THESE

Pour l'obtention du Grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS

(ECOLE SUPERIEURE d'INGENIEURS de POITIERS)
(Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006)

Ecole Doctorale : Sciences pour l'Environnement Gay-Lussac

Secteur de Recherche : Chimie organique, minérale et industrielle

Présentée par :

Léa VILCOCQ

**TRANSFORMATION DE POLYOLS EN PHASE AQUEUSE PAR CATALYSE
HÉTÉROGÈNE BIFONCTIONNELLE**

Directeur de Thèse : Daniel DUPREZ, Directeur de Recherche émérite CNRS, Université de Poitiers

Co-directrice de thèse : Catherine ESPECEL, Maître de conférences, Université de Poitiers

Soutenue le 17 octobre 2012,
devant la Commission d'Examen

JURY

Yannick POUILLOUX, Professeur des Universités, Université de Poitiers - Président
Michèle BESSON, Directrice de Recherche CNRS, Université de Lyon 1 - Rapporteuse
Franck DUMEIGNIL, Professeur des Universités, Université de Lille - Rapporteur
Amandine CABIAC, Ingénieure de Recherche, IFPEN - Examinatrice
Catherine ESPECEL, Maître de Conférences, Université de Poitiers - Examinatrice
Sylvie LACOMBE, Ingénieure de Recherche, IFPEN - Examinatrice
Daniel DUPREZ, Directeur de Recherche CNRS, Université de Poitiers - Examineur

Remerciements

Je remercie en tout premier lieu mes quatre encadrants de thèse qui se sont énormément investis dans ce projet. Leurs idées, leurs conseils, leur présence et leur écoute ont été précieux tout au long de ces trois années. Merci spécialement à Amandine Cabiac (IFPEN) pour son optimisme inconditionnel, à Sylvie Lacombe (IFPEN) pour sa patience, à Catherine Especel (IC2MP) pour ses relectures attentives, et à Daniel Duprez (IC2MP) pour m'avoir fait partager un peu de son expérience et de sa bibliographie encyclopédique.

Merci bien sûr à IFPEN, particulièrement à Denis Guillaume et Tivadar Cseri, de m'avoir accueillie et supportée financièrement pendant cette thèse.

Merci également à Michèle Besson et Franck Dumeignil pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse (je sais maintenant que quelqu'un l'a lue), et à Yannick Pouilloux pour avoir accepté de juger ce travail.

Je voudrais aussi remercier toutes les personnes qui m'ont accueillie, aidée et soutenue pendant ces 3 ans :

- mes collègues du département Catalyse par les Métaux et les Solides Acido-Basiques, en particulier Karine (SuperCop), Eugénie (SuperMommy), Pascal (SuperKénavo), Denis (SuperSuida), Charles (SuperBombero), qui m'ont tout appris sur le laboratoire, le Snoop, les clés à molette et les potins de l'IFP.

- les thésards et les stagiaires que j'ai côtoyés durant ces 3 années, avec une pensée particulière pour Emanuelle, Filipe et Lilia avec qui j'ai partagé beaucoup de bons moments. Merci aussi à Bertrand, Thibaut, Fabien, Marius, Tiago, Julie, Vincent, Rachel, Édouard, Pedro et les autres.

- un grand merci à Régis Koerin qui a préparé les oxydes tungstés du chapitre 5 pendant son stage de master 2, et qui croit toujours que je suis géniale même si je n'ai jamais réussi une manip devant lui.

- merci aux analystes d'IFPEN avec qui j'ai collaboré, qui ont fait beaucoup pour ce travail et qui m'ont toujours bien traitée : Agnès, Romain, Charlotte, Isabelle, Frédéric, Estelle, Yannick, Anne-Lise, Hedwige, Florent, Alban, Cédric, Pierre, Nadège, Floriane, Frédéric, Yannis, Nathalie, Nicolas, Denis, Michaël, Jean, Nathalie, Olivier... et un merci tout particulier à Nadège qui s'est énormément investie dans ce projet.

- merci à l'équipe Catalyse par les Métaux de l'IC2MP qui m'a accueillie pour la préparation des bimétalliques et notamment Séverine et Benoît, qui m'ont tout appris sur le sujet.

- merci au chocolat Côte d'Or avec des petites noisettes dedans pour son soutien.

- merci aussi à tous ceux que j'ai oubliés, qu'ils ne m'en tiennent pas rigueur (c'est dur une thèse !).

Merci à Louis qui sait me faire oublier ma thèse.

INTRODUCTION GENERALE	1
------------------------------------	----------

CHAPITRE 1 - BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION	11
---------------------------	-----------

I. CONTEXTE	12
--------------------------	-----------

I.1. HISTORIQUE	12
------------------------------	-----------

I.2. GRANDS PRINCIPES DE L'APR ET DE L'APD/H.....	12
--	-----------

II. MÉCANISMES DE TRANSFORMATION DU SORBITOL PAR CATALYSE HÉTÉROGÈNE	15
---	-----------

II.1. MÉCANISMES DE RUPTURE DES LIAISONS C-O.....	15
--	-----------

II.1.1. DÉSHYDROGÉNATION-DÉSHYDRATATION-HYDROGÉNATION D'UNE FONCTION ALCOOL	15
---	----

II.1.2. DÉSHYDRATATION-HYDROGÉNATION D'UNE FONCTION ALCOOL	16
--	----

II.1.3. HYDROGÉNOLYSE DIRECTE D'UNE FONCTION ALCOOL.....	17
--	----

II.1.4. CYCLODÉSHYDRATATION D'UNE FONCTION ALCOOL	18
---	----

II.2. MÉCANISMES DE RUPTURE DES LIAISONS C-C.....	18
--	-----------

II.2.1. ÉTAPE PRÉLIMINAIRE DE DÉSHYDROGÉNATION D'UNE FONCTION ALCOOL	18
--	----

II.2.2. DÉCARBONYLATION D'UNE FONCTION ALDÉHYDE	18
---	----

II.2.3. DISMUTATION/DÉCARBOXYLATION D'UNE FONCTION ALDÉHYDE	19
---	----

II.2.4. RÉTRO-ALDOLISATION	19
----------------------------------	----

II.3. RÉACTIVITÉ DU SORBITOL : CONTRIBUTION DES DIFFÉRENTS MÉCANISMES	20
--	-----------

II.4. CONCLUSION SUR LES MÉCANISMES DE TRANSFORMATION DU SORBITOL	21
--	-----------

III. LA CATALYSE HÉTÉROGÈNE EN PHASE AQUEUSE	22
---	-----------

III.1. INTRODUCTION	22
----------------------------------	-----------

III.2. LES CATALYSEURS MÉTALLIQUES EN PHASE AQUEUSE	23
--	-----------

III.2.1. GÉNÉRALITÉS	23
----------------------------	----

III.2.2. MODE D'ADSORPTION DES RÉACTIFS EN PHASE AQUEUSE.....	24
---	----

III.2.3. DÉSACTIVATION DES CATALYSEURS MÉTALLIQUES DANS L'EAU.....	25
--	----

III.3. LES SUPPORTS ACIDES EN PHASE AQUEUSE.....	26
---	-----------

III.4. CONCLUSION SUR LE COMPORTEMENT DES CATALYSEURS EN PHASE AQUEUSE	27
---	-----------

IV. LES CATALYSEURS DE LA TRANSFORMATION DU SORBITOL.....	28
--	-----------

IV.1. RÔLE DU SUPPORT.....	28
-----------------------------------	-----------

IV.1.1. SOLIDES ACIDES	30
------------------------------	----

IV.1.2. AUTRES SUPPORTS.....	31
------------------------------	----

IV.2. RÔLE DE LA PHASE MÉTALLIQUE.....	32
---	-----------

IV.2.1. ACTIVITÉ DES CATALYSEURS MONOMÉTALLIQUES	32
--	----

IV.2.2. SÉLECTIVITÉ DES CATALYSEURS MONOMÉTALLIQUES	33
---	----

IV.2.3. EFFET DE LA TAILLE DES PARTICULES MÉTALLIQUES	33
---	----

IV.2.4. EFFET D'UN PROMOTEUR	33
IV.2.5. INTERACTIONS ENTRE SITES ACIDES ET SITES MÉTALLIQUES.....	35
IV.3. CONCLUSION	35

V. MATÉRIELS ET MÉTHODES DE LA LITTÉRATURE37

V.1. PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DES CATALYSEURS.....	37
V.2. CONDITIONS OPÉRATOIRES.....	37
V.3. MÉTHODOLOGIE ANALYTIQUE.....	37
V.4. INFLUENCE DES PARAMÈTRES EXPÉRIMENTAUX	38
V.4.1. TEMPÉRATURE	38
V.4.2. PRESSION	39
V.4.3. APPORT D'HYDROGÈNE	39
V.4.4. VITESSE SPATIALE	39
V.4.5. PH	40
V.5. CONCLUSIONS SUR LES MATÉRIELS ET MÉTHODES DE LA LITTÉRATURE	40

VI. APPLICATIONS POTENTIELLES DE L'APD/H.....41

VI.1. PRODUCTION D'ALCANES C5-C6 COMME BASE ESSENCE.....	41
VI.2. PRODUCTION D'ALCANES LOURDS PAR "AQUEOUS PHASE PROCESS"	42
VI.3. PRODUCTION DE MOLÉCULES POUR L'INDUSTRIE CHIMIQUE.....	42
VI.4. BIORAFFINERIES	42

VII. CONCLUSIONS DE L'ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE ET DÉMARCHE DE LA THÈSE44

RÉFÉRENCES..... 47

CHAPITRE 2 – PARTIE EXPÉRIMENTALE

INTRODUCTION.....59

I. PRÉPARATION DES CATALYSEURS60

I.1. CATALYSEURS MONOMÉTALLIQUES.....	60
I.2. CATALYSEURS BIMÉTALLIQUES.....	62
I.3. OXYDES DOPÉS AU TUNGSTÈNE.....	62
I.4. PRÉTRAITEMENT DU CATALYSEUR Pt/SA	64

II. CARACTÉRISATION DES CATALYSEURS.....65

II.1. ANALYSE ÉLÉMENTAIRE	65
II.2. DIFFRACTION DES RAYONS X	65
II.3. ADSORPTION-DÉSORPTION D'AZOTE.....	66
II.4. TITRAGE H₂-O₂.....	67
II.5. RÉDUCTION EN TEMPÉRATURE PROGRAMMÉE (TPR).....	68
II.6. DÉSORPTION D'AMMONIAC EN TEMPÉRATURE PROGRAMMÉE (TPD_{NH3})	69

II.7. SPECTROSCOPIE RAMAN.....	69
II.8. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE (MEB ET MET)	70

III. ÉVALUATION DE LA STABILITÉ ET DES PROPRIÉTÉS CATALYTIQUES.....71

III.1. TEST DE STABILITÉ HYDROTHERMALE	71
III.2. TEST DE DÉSHYDRATATION DU CYCLOHEXANOL : MESURE DE L'ACIDITÉ DANS L'EAU	71
III.3. TEST DE TRANSFORMATION DU SORBITOL EN LIT FIXE	72
III.3.1. PRÉSENTATION DE L'UNITÉ	72
III.3.2. CHARGEMENT DU RÉACTEUR.....	73
III.3.3. DÉROULEMENT D'UN TEST	74
III.3.4. FIN DU TEST ET RÉCUPÉRATION DU CATALYSEUR USÉ	75
III.3.5. CALCULS DES CONVERSIONS, DES RENDEMENTS ET DU BILAN CARBONE	75
III.3.6. CALCUL DE LA DISTRIBUTION DU CARBONE AU SEIN D'UNE FAMILLE	77
III.3.7. MÉTHODOLOGIE ANALYTIQUE.....	77
III.3.7.1. Analyse de la phase gaz : GC-TCD et GC-FID	78
III.3.7.2. Analyse de la phase aqueuse par GC-FID.....	81
III.3.7.3. Dosage du sorbitol par HPLC-RI.....	83
III.3.7.4. Dosage du carbone de la phase aqueuse	84
III.3.7.5. Analyse des poly-oxygénés par HPLC	84
III.3.7.6. Analyse des acides carboxyliques par CI.....	86

RÉFÉRENCES

CHAPITRE 3 – ÉTUDE DU CATALYSEUR DE RÉFÉRENCE PLATINE/SILICE-ALUMINE

INTRODUCTION

I. PROPRIÉTÉS DU CATALYSEUR DE RÉFÉRENCE

II. IMPACT DU MILIEU RÉACTIONNEL.....

II.1. IMPACT DU MILIEU HYDROTHERMAL SUR UN CATALYSEUR NON PRÉ-TRAITÉ.....

II.2. IMPACT DU MILIEU RÉACTIONNEL SUR UN CATALYSEUR NON PRÉ-TRAITÉ

II.3. ÉVOLUTION DU SUPPORT DANS LE MILIEU HYDROTHERMAL ET DANS LE MILIEU RÉACTIONNEL.....

II.4. INFLUENCE DES PRÉ-TRAITEMENTS SUR LA STABILITÉ EN MILIEU HYDROTHERMAL

II.5. INFLUENCE D'UN PRÉ-TRAITEMENT SUR LA STABILITÉ EN MILIEU RÉACTIONNEL.....

II.6. INFLUENCE D'UN PRÉ-TRAITEMENT SUR LA RÉACTIVITÉ

II.7. CONCLUSIONS SUR LE COMPORTEMENT DU CATALYSEUR Pt/SA EN CONDITIONS HYDROTHERMALES

III. PERFORMANCES CATALYTIQUES : TRANSFORMATION DU SORBITOL.....

III.1. ÉTUDE PRÉLIMINAIRE

III.1.1. MISE AU POINT DU TEST.....

III.1.2. INFLUENCE DE LA NATURE DU GAZ VECTEUR

III.1.3. CONCLUSION SUR LE CHOIX DES CONDITIONS OPÉRATOIRES

III.2. RÉSULTATS DU TEST CATALYTIQUE AVEC LE CATALYSEUR DE RÉFÉRENCE Pt/SA

III.3. CONCLUSION SUR LE TEST CATALYTIQUE DE TRANSFORMATION DU SORBITOL.....	118
---	------------

IV. ÉTUDE DE L'ÉQUILIBRE ACIDE-MÉTAL POUR LE CATALYSEUR Pt/SA PAR MÉLANGE MÉCANIQUE.....	120
---	------------

IV.1. MÉLANGES MÉCANIQUES DE CATALYSEURS Pt/SA ET SA.....	120
--	------------

IV.2. INFLUENCE DE L'ÉQUILIBRE ACIDE/MÉTAL SUR LES PERFORMANCES CATALYTIQUES	120
---	------------

IV.3. DISCUSSION SUR L'EFFET DE L'ÉQUILIBRE ACIDE-MÉTAL SUR LA RÉACTIVITÉ	124
--	------------

V. CONCLUSION.....	125
---------------------------	------------

RÉFÉRENCES.....	127
------------------------	------------

CHAPITRE 4 – PHASES MÉTALLIQUES ALTERNATIVES

INTRODUCTION.....	133
--------------------------	------------

I. CATALYSEURS MONOMÉTALLIQUES À BASE DE RUTHÉNIUM.....	134
--	------------

I.1. PROPRIÉTÉS DES CATALYSEURS FRAIS.....	134
---	------------

I.2. IMPACT DU MILIEU RÉACTIONNEL SUR LE CATALYSEUR Ru/SA.....	137
---	------------

I.3. PERFORMANCES CATALYTIQUES : TRANSFORMATION DU SORBITOL.....	140
---	------------

II. CATALYSEURS BIMÉTALLIQUES À BASE DE PLATINE.....	146
---	------------

II.1. PROPRIÉTÉS DES CATALYSEURS FRAIS	146
---	------------

II.1.1. CATALYSEURS RuPt/SA.....	146
---	------------

II.1.2. CATALYSEUR RePt/SA.....	148
--	------------

II.2. IMPACT DU MILIEU RÉACTIONNEL	150
---	------------

II.3. PERFORMANCES CATALYTIQUES : TRANSFORMATION DU SORBITOL	152
---	------------

II.3.1. CATALYSEURS BIMÉTALLIQUES RuPt/SA.....	152
---	------------

II.3.2. COMPARAISON CATALYSEURS MONOMÉTALLIQUES/BIMÉTALLIQUES.....	158
---	------------

II.3.3. CATALYSEUR BIMÉTALLIQUE RePt/SA.....	161
---	------------

CONCLUSION.....	165
------------------------	------------

RÉFÉRENCES.....	167
------------------------	------------

CHAPITRE 5 – OPTIMISATION DU SYSTÈME CATALYTIQUE BIFONCTIONNEL PAR L'UTILISATION DE MÉLANGES MÉCANIQUES

INTRODUCTION.....	173
--------------------------	------------

I. NOUVELLES PHASES ACIDES.....	175
--	------------

I.1. SYNTHÈSE D'OXYDES TUNGSTÉS	175
I.1.1. ÉTUDE PRÉLIMINAIRE (STAGE R. KOERIN, IFPEN, 2011)	175
I.1.2. PRÉPARATION DE ZrO ₂ -WO _x , Al ₂ O ₃ -WO _x ET TiO ₂ -WO _x	176
I.1.2.1. Spectroscopie Raman.....	180
I.1.2.2. Microscopie électronique à balayage.....	182
I.1.2.3. Diffraction des rayons X.....	184
I.1.2.4. Réduction en température programmée	185
I.1.2.5. Désorption d'ammoniac en température programmée	187
I.1.2.6. Physisorption d'azote	188
I.1.3. CONCLUSION.....	189
I.2. COMPORTEMENT EN MILIEU AQUEUX	190
I.2.1. EN MILIEU NEUTRE	190
I.2.2. EN MILIEU RÉACTIONNEL ACIDE.....	195
I.2.3. CAS PARTICULIER : ÉVOLUTION DE TiO ₂ -WO _x EN MILIEU RÉACTIONNEL	197
I.3. PERFORMANCES CATALYTIQUES	200
I.3.1. CARACTÉRISATION DE L'ACIDITÉ DANS L'EAU (DÉSHYDRATATION DU CYCLOHEXANOL)	200
I.3.2. TRANSFORMATION DU SORBITOL SUR MÉLANGES MÉCANIQUES	203
I.3.2.1. Validation du protocole de mélange mécanique	204
I.3.2.2. Étude des nouvelles phases acides.....	208
I.4. CONCLUSION	215

II. NOUVELLES PHASES MÉTALLIQUES.....217

II.1. PRÉPARATION DE CATALYSEURS MÉTALLIQUES SUPPORTÉS SUR ZIRCONÉ	217
II.2. COMPORTEMENT EN MILIEU AQUEUX	220
II.2.1. EN MILIEU NEUTRE	220
II.2.2. EN MILIEU RÉACTIONNEL ACIDE	222
II.3. TRANSFORMATION DU SORBITOL SUR MÉLANGES MÉCANIQUES.....	224
II.4. CONCLUSION.....	229

III. ÉTUDE DÉTAILLÉE DU MÉLANGE MÉCANIQUE Pt/ZrO₂ + TiO₂-WO_x.....230

III.1. PRÉPARATION DES MÉLANGES MÉCANIQUES.....	230
III.2. TRANSFORMATION DU SORBITOL	230

IV. CONCLUSION

RÉFÉRENCES

CHAPITRE 6 – ÉTUDE MÉCANISTIQUE DE LA RÉACTIVITÉ DU SORBITOL

INTRODUCTION.....243

I. RUPTURES DE LIAISONS C-C.....244

I.1. COMPARAISON DE PHASES ACIDES EN MÉLANGE AVEC Pt/ZrO₂	245
I.1.1. LOCALISATION DES RUPTURES C-C.....	245
I.1.2. SOUS-PRODUITS DES RÉACTIONS DE RUPTURE C-C.....	247

I.2. COMPARAISON DE PHASES MÉTALLIQUES M/ZRO₂ EN MÉLANGE AVEC TiO₂-WO_x	249
I.2.1. LOCALISATION DES RUPTURES C-C.....	249
I.2.2. SOUS-PRODUITS DES RÉACTIONS DE RUPTURE C-C.....	251
I.3. UN CAS PARTICULIER : LE RUTHÉNIUM.....	252
I.3.1. LOCALISATION DES RUPTURES C-C.....	252
I.3.2. SOUS-PRODUITS DES RÉACTIONS DE RUPTURE C-C.....	254
I.4. CONCLUSION SUR LES RUPTURES C-C.....	256
<hr/>	
II. RUPTURES DE LIAISONS C-O	257
II.1. COMPARAISON DE PHASES ACIDES EN MÉLANGE AVEC PT/ZRO₂.....	257
II.2. COMPARAISON DE PHASES MÉTALLIQUES M/ZRO₂ EN MÉLANGE AVEC TiO₂-WO_x.....	259
II.3. CONCLUSION SUR LES MÉCANISMES DE RUPTURE DE LIAISONS C-O	261
<hr/>	
III. RÉACTIVITÉ DU SYSTÈME CATALYTIQUE OPTIMAL : PT/ZRO₂ +TiO₂-WO_x...	262
III.1. RÉACTIVITÉ D'INTERMÉDIAIRES RÉACTIONNELS	262
III.1.1. CONVERSION D'UN ALCOOL PRIMAIRE	262
III.1.2. CONVERSION D'UN ALCOOL SECONDAIRE.....	263
III.1.3. CONVERSION D'UNE CÉTONE.....	264
III.1.4. CONVERSION D'UN HÉTÉROCYCLE	264
III.1.5. CONVERSION D'UN DIOL.....	265
III.1.6. CONVERSION D'UN TRIOL	267
III.2. RÉACTIVITÉ DU SORBITOL	271
<hr/>	
IV. CONCLUSION	273
RÉFÉRENCES	276
<hr/>	
CONCLUSION GÉNÉRALE	277
<hr/>	
ANNEXES.....	I

Introduction générale

Aujourd'hui, l'augmentation du prix du pétrole, sa raréfaction, ainsi que le réchauffement climatique provoqué par les émissions de gaz à effet de serre (GES) formés à partir de carbone fossile sont des faits reconnus par la communauté scientifique. Parallèlement, la demande mondiale d'énergie est en forte croissance : d'après l'AIE (Agence Internationale de l'Énergie), elle devrait augmenter de 50% d'ici 2030 ; la demande mondiale de pétrole devrait augmenter de 40% dans le même temps. La recherche d'alternatives durables aux énergies fossiles devient donc une préoccupation mondiale importante. Dans le domaine des carburants ces alternatives sont peu nombreuses. Les efforts se concentrent sur la production de nouveaux carburants à partir de biomasse, appelés biocarburants.

La biomasse végétale est une ressource renouvelable à une échelle de temps humaine, contrairement au pétrole, au charbon et au gaz qui se sont formés sur des millions d'années. Elle a l'avantage d'être bien répartie à la surface du globe et d'avoir un fort potentiel de croissance. Elle peut être une source d'énergie tout en limitant les émissions de GES puisque le carbone rejeté dans l'atmosphère lors de son utilisation est ensuite piégé par photosynthèse lors de la croissance des plantes. C'est aussi la seule source renouvelable de carbone.¹

On distingue les biocarburants de première génération, issus des organes de réserve de la plante, déjà présents sur le marché, et les biocarburants de seconde génération, issus de la plante entière (dont la partie lignocellulosique), en cours de développement (définition de l'ADEME). La thèse dont il est question ici s'inscrit dans la thématique des biocarburants de seconde génération.

En effet, depuis quelques années la recherche sur les biocarburants s'intéresse à la lignocellulose. De nouveaux procédés apparaissent, souvent liés à la chimie verte et à l'émergence de bioraffineries.²⁻⁵ La lignocellulose est tirée de résidus d'origine agricole (paille, bagasse...), de déchets forestiers, de sous-produits industriels (de papeterie notamment), ou encore de cultures dédiées à haut rendement annuel comme le Miscanthus (une herbacée) ou les TCR (taillis à courte rotation).⁶ Elle présente plusieurs avantages : comme le montre la Figure 1, elle serait disponible à bas coût (son coût rapporté à son contenu énergétique est inférieur à celui du pétrole brut en 2009) surtout si elle provient de déchets agricoles ou forestiers ; elle permet de dépasser le conflit alimentation/énergie pour les productions agricoles, et peut être produite presque partout, ce qui permet d'envisager l'implantation de bioraffineries approvisionnées par des ressources locales. En revanche, les composés ex-lignocellulosiques contiennent beaucoup plus d'oxygène que les composés présents dans le pétrole brut : la teneur massique en oxygène de la lignocellulose est proche de 50% tandis que le pétrole contient moins de 5% d'oxygène.

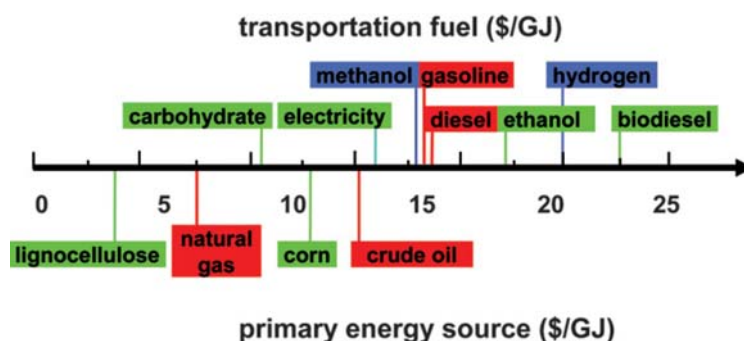


Figure 1. Coût des matières premières et des carburants existants rapporté à leur contenu énergétique en 2009⁷

Le terme de lignocellulose désigne en fait trois composants formant la paroi cellulaire des végétaux : la lignine, l'hémicellulose et la cellulose. La lignine est une macromolécule contenant de nombreux motifs aromatiques et phénoliques ; la cellulose et l'hémicellulose sont des polymères de sucres à 5 ou 6 atomes de carbone. Ces trois composants sont présents en proportions variables dans les végétaux. Les polysaccharides (cellulose et hémicellulose) constituent environ 75% de la biomasse lignocellulosique.^{8, 9} La séparation de la lignine, de l'hémicellulose et de la cellulose est une étape incontournable du procédé de production de sucres. La lignocellulose subit d'abord un traitement physique, chimique ou physicochimique (prétraitement) permettant de dégrader la lignine. La cellulose constitue le résidu solide du prétraitement. Elle est alors davantage accessible au solvant et plus facilement hydrolysable que la lignocellulose brute.¹⁰

Les sucres comme le glucose ($C_6H_{12}O_6$) sont ensuite obtenus par hydrolyse de la cellulose. L'hydrolyse est réalisée soit par voie enzymatique, soit par catalyse acide. La principale difficulté de l'étape d'hydrolyse consiste à rendre accessible les liaisons glycosidiques de la cellulose, qui n'est pas soluble dans l'eau.^{10, 11} Le glucose peut être hydrogéné pour donner le sucre réduit correspondant, le sorbitol ($C_6H_{14}O_6$). Cette étape d'hydrogénation peut se faire par catalyse hétérogène et est parfois couplée à l'hydrolyse de la cellulose.^{12, 13} Le sorbitol a été sélectionné comme une des 12 molécules ex-biomasse utilisables pour la production de carburants et/ou de produits chimiques, d'après le Département de l'Énergie américain.¹⁴

La valorisation des sucres en carburants et en produits chimiques est restée longtemps l'apanage de la catalyse enzymatique : de nombreux procédés de fermentation du glucose en éthanol existent aujourd'hui industriellement. En revanche, la transformation des sucres et polyols par catalyse hétérogène n'est apparue que très récemment comme un procédé potentiellement industrialisable. En effet, une nouvelle voie de synthèse de carburants à partir de biomasse a été récemment proposée : la transformation directe du sorbitol en alcanes légers (six atomes de carbone au maximum) en phase aqueuse par catalyse hétérogène bifonctionnelle, suivant par exemple la réaction suivante :



Cette réaction est mise en œuvre dans l'eau liquide, en présence d'hydrogène autogénéré ou introduit dans le milieu réactionnel, dans des conditions douces de température et de pression (200-260°C, 20-50 bar).

Le principe de la déshydratation-hydrogénation de composés oxygénés ex-biomasse est aujourd'hui appliqué au niveau industriel.¹⁵ Cependant, les connaissances acquises sur les systèmes catalytiques existants méritent d'être approfondies.

L'objectif de la thèse est d'étudier la transformation de sorbitol en phase aqueuse en présence d'un catalyseur hétérogène bifonctionnel en vue d'une maximisation du rendement en hydrocarbures à cinq ou six atomes de carbone, ce en travaillant essentiellement sur la nature du catalyseur. Le sorbitol est ici considéré comme une molécule modèle des polyols obtenus par hydrolyse et hydrogénation de polysaccharides comme la cellulose. C'est une molécule suffisamment complexe pour appréhender la diversité des mécanismes réactionnels potentiellement mis en jeu.

La thèse doit permettre de répondre aux questions suivantes :

- Comment se comporte un catalyseur hétérogène (métallique, acide ou bifonctionnel) en phase aqueuse ? Est-il possible de concevoir des catalyseurs stables et actifs dans le milieu réactionnel ?
- Est-il possible d'optimiser la phase métallique, précisément l'équilibre décarbonylation / hydrogénation, pour éliminer les réactions de rupture de la liaison C-C productrices de CO₂ et orienter sélectivement la réaction de transformation du sorbitol vers la formation d'alcanes ?
- Est-il possible de concevoir une phase acide suffisamment active pour déshydrater les six fonctions alcools du sorbitol, sans qu'il y ait décarbonylation sur la phase métallique ? Quels sont les paramètres qui régissent l'acidité en milieu aqueux d'un solide ?
- Est-il possible d'optimiser le couple métal/acide en catalyse hétérogène bifonctionnelle afin d'orienter sélectivement la transformation de sorbitol vers des alcanes incorporables au pool carburant ?
- Quels sont les mécanismes réactionnels-clés régissant la sélectivité de la transformation du sorbitol et dans quelle mesure sont-ils susceptibles d'être modifiés si le système catalytique est modifié ?

Le sujet de thèse est donc centré sur le catalyseur bifonctionnel, son comportement dans l'eau et l'impact de sa formulation sur la sélectivité de la réaction de transformation du sorbitol.

Après une **revue bibliographique** présentant les principales avancées de ces dernières années concernant la transformation de polyols en phase aqueuse par catalyse hétérogène (**Chapitre 1**), les **détails expérimentaux** concernant la préparation et la caractérisation des catalyseurs ainsi que sur la mise en œuvre des tests catalytiques sont présentés dans le **Chapitre 2**.

Nous nous intéressons dans le **Chapitre 3** à un catalyseur déjà bien décrit dans la littérature, à base de **platine déposé sur silice-alumine**. Ce dernier a été utilisé notamment pour la **mise au point de l'unité de test catalytique en lit fixe**. L'influence de l'**équilibre acide-métal** du catalyseur bifonctionnel est également abordée. Des **phases métalliques alternatives** déposées sur silice-alumine sont ensuite présentées dans le **Chapitre 4**.

L'étude de **différentes phases acides à base d'oxydes tungstés** puis **différentes phases métalliques** (imprégnées sur un support inerte), associées par mélange mécanique de poudre, est détaillée dans le **Chapitre 5**.

Enfin, des propositions concernant **les mécanismes réactionnels** mis en jeu lors de la transformation du sorbitol sont formulées dans le **chapitre 6** sur la base (i) de l'analyse poussée des produits de réaction recueillis lors des différents tests catalytiques, (ii) de l'étude de la réactivité de plusieurs intermédiaires réactionnels identifiés au préalable lors de la conversion du sorbitol.

Références

- 1 Thomas E., Biomass in the energy picture, *Science*, 1999, **285**, p.1209
- 2 Kamm B., Production of platform chemicals and synthesis gas from biomass, *Angewandte Chemie-International Edition*, 2007, **46**, pp.5056-5058
- 3 Vispute T.P. et Huber G.W., Breaking the chemical and engineering barriers to lignocellulosic biofuels, *International Sugar Journal*, 2008, **110**, pp.138-319
- 4 Bludowsky T. et Agar D.W., Thermally integrated bio-syngas-production for biorefineries, *Chemical Engineering Research and Design*, 2009, **87**, pp.1328-1339
- 5 Chheda J.N., Huber G.W. et Dumesic J.A., Liquid-phase catalytic processing of biomass-derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals, *Angewandte Chemie-International Edition*, 2007, **46**, pp.7164-7183
- 6 Pu Y.Q., Zhang D.C., Singh P.M. et Ragauskas A.J., The new forestry biofuels sector, *Biofuels Bioproducts & Biorefining*, 2008, **2**, pp.58-73
- 7 Zhang Y.H.P., A sweet out-of-the-box solution to the hydrogen economy : is the sugar-powered car science fiction?, *Energy & Environmental Science*, 2009, **2**, pp.272-282
- 8 Lin Y.C. et Huber G.W., The critical role of heterogeneous catalysis in lignocellulosic biomass conversion, *Energy and Environmental Science*, 2009, **2**, pp.68-80
- 9 Petrus L. et Noordermeer M.A., Biomass to biofuels, a chemical perspective, *Green Chemistry*, 2006, **8**, pp.861-867
- 10 Teter A.S. et al. *Biomass conversion : Processes and Technologies*, in *Biorefineries - Industrial Processes and Products*, B. Kamm, M Kamm et P R Gruber, 2006, p. 356-407.
- 11 Cabiac A., Guillon E., Chambon F., Pinel C., Rataboul F. et Essayem N., Cellulose reactivity and glycosidic bond cleavage in aqueous phase by catalytic and non catalytic transformations, *Applied Catalysis A: General*, 2011, **402**, pp.1-10
- 12 Deng W.P., Tan X.S., Fang W.H., Zhang Q.H. et Wang Y., Conversion of Cellulose into Sorbitol over Carbon Nanotube-Supported Ruthenium Catalyst, *Catalysis Letters*, 2009, **133**, pp.167-174
- 13 Ding L.N., Wang A.Q., Zheng M.Y. et Zhang T., Selective Transformation of Cellulose into Sorbitol by Using a Bifunctional Nickel Phosphide Catalyst, *Chemsuschem*, 2010, **3**, pp.818-821
- 14 Werty T., Petersen G.R. *Topvalue added chemicals from biomass (top 12)*. 2004. DOE/GO-102004-1992.
- 15 www.virent.com. 2012.

CHAPITRE 1
BIBLIOGRAPHIE

SOMMAIRE

INTRODUCTION	11
I. CONTEXTE	12
I.1. HISTORIQUE	12
I.2. GRANDS PRINCIPES DE L'APR ET DE L'APD/H	12
<hr/>	
II. MÉCANISMES DE TRANSFORMATION DU SORBITOL PAR CATALYSE HÉTÉROGÈNE	15
II.1. MÉCANISMES DE RUPTURE DES LIAISONS C-O	15
II.1.1. DÉSHYDROGÉNATION-DÉSHYDRATATION-HYDROGÉNATION D'UNE FONCTION ALCOOL	15
II.1.2. DÉSHYDRATATION-HYDROGÉNATION D'UNE FONCTION ALCOOL	16
II.1.3. HYDROGÉNOLYSE DIRECTE D'UNE FONCTION ALCOOL.....	17
II.1.4. CYCLODÉSHYDRATATION D'UNE FONCTION ALCOOL	18
II.2. MÉCANISMES DE RUPTURE DES LIAISONS C-C	18
II.2.1. ÉTAPE PRÉLIMINAIRE DE DÉSHYDROGÉNATION D'UNE FONCTION ALCOOL	18
II.2.2. DÉCARBONYLATION D'UNE FONCTION ALDÉHYDE	18
II.2.3. DISMUTATION/DÉCARBOXYLATION D'UNE FONCTION ALDÉHYDE	19
II.2.4. RÉTRO-ALDOLISATION	19
II.3. RÉACTIVITÉ DU SORBITOL : CONTRIBUTION DES DIFFÉRENTS MÉCANISMES	20
II.4. CONCLUSION SUR LES MÉCANISMES DE TRANSFORMATION DU SORBITOL	21
<hr/>	
III. LA CATALYSE HÉTÉROGÈNE EN PHASE AQUEUSE	22
III.1. INTRODUCTION	22
III.2. LES CATALYSEURS MÉTALLIQUES EN PHASE AQUEUSE	23
III.2.1. GÉNÉRALITÉS	23
III.2.2. MODE D'ADSORPTION DES RÉACTIFS EN PHASE AQUEUSE.....	24
III.2.3. DÉSACTIVATION DES CATALYSEURS MÉTALLIQUES DANS L'EAU.....	25
III.3. LES SUPPORTS ACIDES EN PHASE AQUEUSE	26
III.4. CONCLUSION SUR LE COMPORTEMENT DES CATALYSEURS EN PHASE AQUEUSE	27
<hr/>	
IV. LES CATALYSEURS DE LA TRANSFORMATION DU SORBITOL	28
IV.1. RÔLE DU SUPPORT	28
IV.1.1. SOLIDES ACIDES	30
IV.1.2. AUTRES SUPPORTS.....	31
IV.2. RÔLE DE LA PHASE MÉTALLIQUE	32
IV.2.1. ACTIVITÉ DES CATALYSEURS MONOMÉTALLIQUES	32
IV.2.2. SÉLECTIVITÉ DES CATALYSEURS MONOMÉTALLIQUES	33
IV.2.3. EFFET DE LA TAILLE DES PARTICULES MÉTALLIQUES	33
IV.2.4. EFFET D'UN PROMOTEUR	33

IV.2.5. INTERACTIONS ENTRE SITES ACIDES ET SITES MÉTALLIQUES.....	35
IV.3. CONCLUSION	35
<hr/>	
V. MATÉRIELS ET MÉTHODES DE LA LITTÉRATURE	37
V.1. PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DES CATALYSEURS.....	37
V.2. CONDITIONS OPÉRATOIRES.....	37
V.3. MÉTHODOLOGIE ANALYTIQUE	37
V.4. INFLUENCE DES PARAMÈTRES EXPÉRIMENTAUX	38
<hr/>	
V.4.1. TEMPÉRATURE	38
V.4.2. PRESSION	39
V.4.3. APPORT D'HYDROGÈNE	39
V.4.4. VITESSE SPATIALE	39
V.4.5. PH	40
V.5. CONCLUSIONS SUR LES MATÉRIELS ET MÉTHODES DE LA LITTÉRATURE	40
<hr/>	
VI. APPLICATIONS POTENTIELLES DE L'APD/H	41
VI.1. PRODUCTION D'ALCANES C5-C6 COMME BASE ESSENCE.....	41
VI.2. PRODUCTION D'ALCANES LOURDS PAR "AQUEOUS PHASE PROCESS"	42
VI.3. PRODUCTION DE MOLÉCULES POUR L'INDUSTRIE CHIMIQUE.....	42
VI.4. BIORAFFINERIES	42
<hr/>	
VII. CONCLUSIONS DE L'ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE ET DÉMARCHE DE LA THÈSE	
44	
RÉFÉRENCES	47

Introduction

La transformation de polyols a été peu abordée dans la littérature jusqu'aux années 2000. Nous présentons ici les travaux d'intérêt majeur pour la transformation de polyols courts, en particulier du glycérol, ainsi que de polyols plus longs comme le sorbitol, par catalyse hétérogène en phase aqueuse.

Après une présentation du contexte historique et des grands procédés de transformation du sorbitol (partie I), les mécanismes proposés dans la littérature pour les réactions de rupture de liaison C-O et C-C seront détaillés (partie II).

La partie III s'intéressera à la problématique du comportement des catalyseurs en milieu hydrothermal, c'est-à-dire dans l'eau liquide à haute température : les problèmes de stabilité rencontrés lors de l'utilisation de catalyseurs hétérogènes dans l'eau seront détaillés.

La partie IV est une revue des catalyseurs utilisés pour la transformation du sorbitol en fonction des applications visées : production de dihydrogène, d'hydrocarbure ou de molécules d'intérêt pour la chimie.

Les méthodes expérimentales les plus courantes seront ensuite exposées dans la partie V, où un intérêt particulier sera apporté aux méthodes d'analyse des effluents liquides et gazeux issus de la transformation du sorbitol.

Enfin, quelques applications potentielles de la transformation des polyols par catalyse hétérogène seront présentées en partie VI.

I. Contexte

I.1. Historique

Le sorbitol a été très tôt envisagé comme une ressource possible pour la chimie : en 1933, Zartman et Adkins¹ tentent de convertir différents sucres et polyols (notamment le mannitol et le sorbitol) dissous dans l'éthanol sur un catalyseur CuCrO_x en présence de dihydrogène et observent la formation d'eau, de diols et de triols (de l'hexanetriol en particulier). Ils observent aussi que la réaction consomme de l'hydrogène. En 1958, Clark² propose de synthétiser du glycérol à partir de sorbitol ex-lignocellulose en utilisant un catalyseur à base de nickel et un milieu basique. Il observe la formation de polyols plus courts (glycérol, éthylène glycol, etc.). La première référence concernant la formation d'hydrocarbures à partir de carbohydrates date de 1981. Kawai *et al.*³ transforment la cellulose en présence de vapeur d'eau, à 300°C, avec des catalyseurs Pt, Pt/TiO₂ et Ru/SiO₂. Ils observent la formation de méthane et de dihydrogène et remarquent l'impact positif de l'eau sur le rendement en dihydrogène.

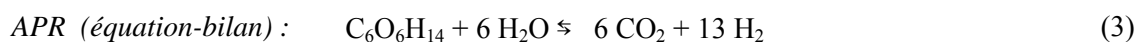
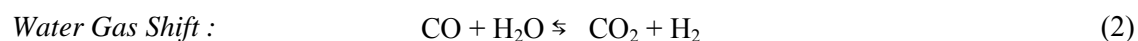
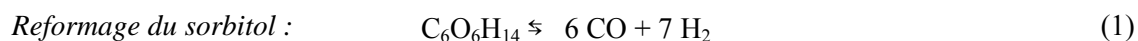
En 1986, des chercheurs de Mobil tentent de convertir du glucose dissous dans l'eau, à haute température (510°C) sur des zéolithes acides (H-ZSM5).⁴ Ils obtiennent 90% de conversion du glucose, mais 50% au moins du carbone est converti en coke. Dans les 20% de carbone converti en hydrocarbures, on trouve des alcanes légers et des hydrocarbures liquides (alcènes, alcanes, aromatiques).

De 1983 à 1996, Montassier *et al.* étudient la transformation du sorbitol et du glycérol en phase aqueuse sur des catalyseurs métalliques supportés, sous pression de dihydrogène.⁵⁻⁷ Ces travaux ont notamment permis d'élucider une grande partie des mécanismes présentés en partie II.

Depuis les années 2000, la transformation de polyols en phase aqueuse est orientée vers la production de dihydrogène et d'alcanes, via les procédés d'APP (Aqueous Phase Process) : Aqueous Phase Reforming (APR) et Aqueous Phase Dehydration/Hydrogenation (APD/H).

I.2. Grands principes de l'APR et de l'APD/H

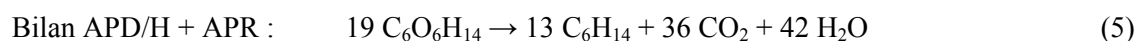
Dumesic *et al.*⁸ ont d'abord étudié la transformation des sucres et polyols en dihydrogène, en phase aqueuse, à basse température (220-260°C), avec un catalyseur hétérogène. Ils obtiennent un mélange de dihydrogène, de CO₂ et d'alcanes gazeux, ainsi que des produits en phase aqueuse. Ils nomment ce procédé de production de dihydrogène à partir de composés ex-biomasse Aqueous Phase Reforming (APR). En théorie, l'APR est constitué de deux étapes : l'équation (1) correspond au reformage du sorbitol en dihydrogène et en CO (ici dans le cas du sorbitol). Le CO produit est transformé en CO₂ et en dihydrogène par la réaction de Water Gas Shift (WGS) comme le montre l'équation (2). Ces deux réactions sont catalysées par un catalyseur métallique supporté de type Pt/Al₂O₃.



En 2004, l'APR du sorbitol est orientée vers la production d'alcane en utilisant un catalyseur bifonctionnel alliant une phase métallique (platine) et un support acide (silice-alumine).⁹ L'acidité du support entraîne alors des réactions de déshydratation qui éliminent l'oxygène sous forme H₂O ; les doubles liaisons ainsi créées sont ensuite saturées par hydrogénation. Cette voie de transformation des polyols en alcanes est nommée par les auteurs Aqueous Phase Dehydration/Hydrogenation (APD/H).¹⁰ L'équation (4) représente la réaction d'APD/H avec un apport d'hydrogène.



Dumesic *et al.*¹¹ envisagent d'utiliser l'hydrogène fourni par la réaction d'APR pour alimenter *in situ* l'étape d'hydrogénation de l'APD/H, proposant ainsi un procédé intégré autonome en hydrogène. Il serait alors théoriquement possible de produire 1 mole d'hexane pour 1,5 mole de sorbitol par une succession de cycles de déshydratation/hydrogénation, comme le montre l'équation (5).



L'APD/H est donc potentiellement un procédé de bioraffinage permettant de synthétiser des hydrocarbures liquides à partir de polyols ex-lignocellulose en une seule étape.

L'APD/H est en concurrence avec d'autres voies de production de biocarburants de deuxième génération, notamment la fermentation du glucose ex-cellulose en éthanol et la gazéification de biomasse qui génère un gaz de synthèse converti ensuite en hydrocarbures par la réaction de Fischer-Tropsch ; l'APD/H possède cependant de nombreux atouts par rapport aux procédés de conversion de biomasse déjà existants. L'APD/H de polyols permet de produire des hydrocarbures liquides à partir de lignocellulose dans des conditions de pression et de température douces, donc requérant peu d'énergie,⁹ avec une demande en hydrogène faible voire nulle ; l'étape de séparation des produits est simplifiée puisque les alcanes forment théoriquement une phase hydrophobe distincte du milieu aqueux.¹¹ Ils peuvent ensuite être intégrés dans le circuit classique des raffineries et être distribués par des infrastructures existantes, et contrairement aux hydrocarbures pétroliers, ils ne contiennent pas de soufre. Un autre avantage du procédé est qu'il est applicable à une large gamme de polyols, en particulier les polyols en C₅ issus de l'hémicellulose, alors que la fermentation des sucres C₅ en éthanol est encore au stade de la recherche fondamentale.¹²

L'APD/H du sorbitol et du glycérol a généré un fort engouement de la part de la communauté scientifique et entraîné de nombreuses publications depuis 2004. Il faut noter que le glycérol est quatre fois plus présent que le sorbitol dans ces travaux.

Une grande partie des publications s'appuie sur des réactions alimentées en hydrogène par une source extérieure. Or l'approvisionnement en hydrogène reste un problème pour de nombreux procédés de transformation de produits ex-biomasse (HDT des huiles végétales, HDO des huiles de pyrolyse, etc.¹²). En effet, un procédé ne peut être considéré comme vert que s'il est indépendant des ressources fossiles, y compris pour l'apport en hydrogène. De nouveaux procédés de production

d'hydrogène "vert" sont à l'étude, comme l'APR de produits ex-biomasse^{13, 14} ou l'utilisation de photocatalyse.¹⁵

Le développement de l'APD/H est limité en partie par le manque de connaissances sur la réactivité du sorbitol. Nous faisons dans la partie suivante le point sur les mécanismes proposés dans la littérature.

II. Mécanismes de transformation du sorbitol par catalyse hétérogène

La littérature sur la transformation du sorbitol par catalyse hétérogène est pauvre en ce qui concerne les mécanismes réactionnels. Les hypothèses concernant la réactivité du sorbitol s'inspirent le plus souvent d'études mécanistiques réalisées sur le glycérol. En effet, plusieurs mécanismes ont été identifiés dans le cas de la transformation du glycérol en diols (propanediols et éthanediol, communément appelés glycols). Cette transformation se fait en milieu aqueux, à basse température (120-150°C), le plus souvent en réacteur fermé, avec un apport d'hydrogène. Ces mécanismes sont extrapolés à l'ensemble des polyols, bien que la réactivité du sorbitol et du glycérol ne soit pas exactement la même. En effet, la taille de la chaîne carbonée du polyol a un impact important sur les sélectivités : la comparaison des polyols ayant des longueurs de chaîne carbonée différentes montre que la sélectivité en hydrogène diminue quand la taille de la molécule augmente. La sélectivité en alcanes évolue inversement.⁸ Cet effet est dû à l'augmentation du nombre des liaisons C-O avec la taille de la molécule entraînant une augmentation des ruptures de liaisons C-O potentielles.¹⁶

Les réactions sont ici classées selon qu'elles conduisent à la rupture des liaisons C-O ou à la rupture des liaisons C-C.

II.1. Mécanismes de rupture des liaisons C-O

L'étude de la réactivité du glycérol a engendré plusieurs propositions de mécanismes de rupture des liaisons C-O, résumées dans les trois sous-parties suivantes : déshydrogénation-déshydratation-hydrogénation d'une fonction alcool, déshydratation-hydrogénation d'une fonction alcool, hydrogénolyse directe d'une fonction alcool. Ces mécanismes ont été étendus aux polyols de plus grande taille (4 à 6 atomes de carbone). À partir de quatre atomes de carbone, le mécanisme de cyclodéshydratation intervient aussi dans les ruptures de liaisons C-O.

II.1.1. Déshydrogénation-déshydratation-hydrogénation d'une fonction alcool

Montassier *et al.* ont proposé en 1989 le premier mécanisme de transformation du glycérol en phase aqueuse sur un catalyseur Cu Raney, appliqué ensuite à un catalyseur Ru/C puis Ru/C dopé au soufre, en présence d'hydrogène.^{5, 17} Ces travaux mettent en évidence une première déshydrogénation du glycérol conduisant au glycéraldéhyde, suivie d'une déshydratation de type E2, catalysée par des espèces OH⁻ (Figure 1). Ce mécanisme a été repris notamment par Maris et Davis qui l'ont appliqué aux catalyseurs Pt/C et Ru/C en milieu basique.¹⁸ Dumesic *et al.* proposent un mécanisme similaire pour la réactivité de l'éthylène glycol sur Pt/Al₂O₃.¹¹ L'hypothèse d'une déshydrogénation initiale est surtout proposée en conditions basiques.¹⁹ La déshydrogénation permet alors de créer une double liaison qui stabilise le produit de déshydratation grâce à un système π conjugué.²⁰

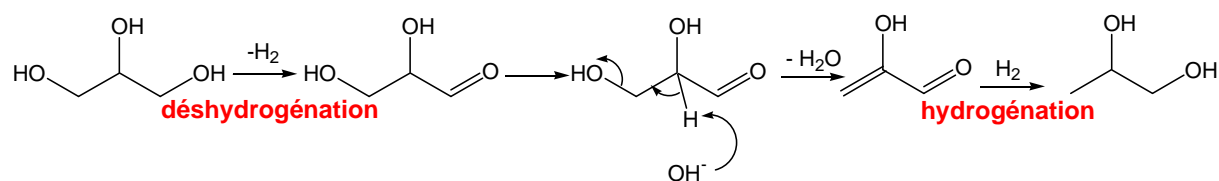
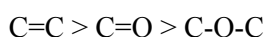


Figure 1. Mécanisme de déshydrogénation-déshydratation-hydrogénation du glycérol (d'après Montassier et al.^{5, 17, 21}).

L'espèce insaturée produite par déshydratation est ensuite hydrogénée. La réaction d'hydrogénation a lieu sur des sites de la surface métallique capables de dissocier l'hydrogène. Elle se produit sur des insaturations créées par déshydratation (liaisons C=O ou C=C), ou sur des liaisons éther C-O-C. D'après l'analyse des produits de la transformation du sorbitol sur Pt/SiO₂-Al₂O₃, la vitesse relative d'hydrogénation est la suivante :



Ce classement est confirmé par de nombreuses études sur les hydrogénations sélectives.²² Les liaisons les plus difficiles à hydrogéner sont donc les liaisons éther.²³ L'hydrogénation est parfois envisagée comme un transfert d'hydrure ayant lieu sur la surface métallique. Le milieu aqueux protique favorise le transfert de protons (lors de la réaction de déshydratation) ou d'hydrure (lors de la réaction d'hydrogénation).^{24, 25}

L'hydrogène peut venir d'une alimentation externe ou être produit *in situ* par APR : ce phénomène a été mis en évidence dans le cas de Pt/NaY.²⁶

II.1.2. Déshydratation-hydrogénation d'une fonction alcool

Il a été observé que pour un catalyseur Ru/C + résine acide (Amberlyst), l'augmentation de la pression d'hydrogène entraînait une augmentation de la vitesse de rupture de liaison C-O,²⁷ ce qui contredit l'hypothèse de l'étape initiale réversible de déshydrogénation. C'est pourquoi, dans la plupart des études de systèmes catalytiques bifonctionnels métal noble / solide acide, le mécanisme de rupture C-O proposé est constitué d'une étape de déshydratation selon un mécanisme E1 catalysée par un site électrophile (site métallique M^{δ+} ou site acide de Brønsted) (voir Figure 2), suivie d'une hydrogénation, sans étape initiale de déshydrogénation. Cette succession d'étapes est parfois contractée sous le nom d'hydrodésoxygénation.²³

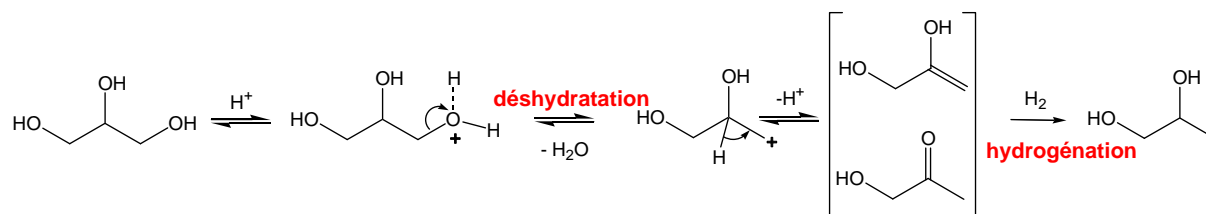


Figure 2. Déshydratation-hydrogénation d'une fonction alcool. Inspiré de Ten Dam et al..²⁰

Pour obtenir des alcanes à partir de polyols de longue chaîne, le mécanisme de déshydratation/hydrogénation doit être répété plusieurs fois sans rupture de liaison C-C parasite. Expérimentalement, la formation de nombreux produits intermédiaires est observée : alcools, cétones, alcènes, etc.

Pour le mécanisme de déshydratation-hydrogénation, la localisation de la rupture de la liaison C-O dépend de la stabilité de l'intermédiaire carbocationique formé pendant la déshydratation. Il est connu que les carbocations secondaires sont plus stables que les carbocations primaires ; par conséquent, un alcool en bout de chaîne sera plus difficile à éliminer qu'un alcool en milieu de chaîne. Par exemple, la déshydratation du 2-butanol est plus rapide que celle du 1-butanol.²³ Le carbocation peut aussi être stabilisé par un système π conjugué s'il existe une double liaison adjacente, ou par la tautomérie céto-énolique dans le cas de la déshydratation de diols vicinaux.²⁰ Il est admis que la vitesse de la réaction de déshydratation est corrélée à la force de la liaison C-O, et donc qu'elle diminue quand le nombre de fonctions alcools dans la molécule diminue.²⁸ Ainsi, au cours de déshydratations successives de polyols, les mono-alcools seront les plus difficiles à déshydrater car aucune fonction adjacente ne permet de stabiliser le carbocation formé par la déshydratation.

II.1.3. Hydrogénolyse directe d'une fonction alcool

Le terme hydrogénolyse est souvent utilisé abusivement pour désigner la réaction de déshydratation-hydrogénation. L'hydrogénolyse, définie comme l'hydrogénation d'une liaison covalente conduisant à sa rupture, est un cas particulier, mis en évidence notamment dans le cas des catalyseurs rhodium-rhénium et iridium-rhénium en présence d'hydrogène.²⁵ Le site actif serait alors situé à la périphérie d'un cluster de rhénium déposé sur une particule de métal noble (rhodium ou iridium). Le rhénium adsorberait le polyol sous forme d'un alkoxyde permettant ainsi la rupture de la liaison C-O adjacente par le site métallique proche (Figure 3).¹⁹

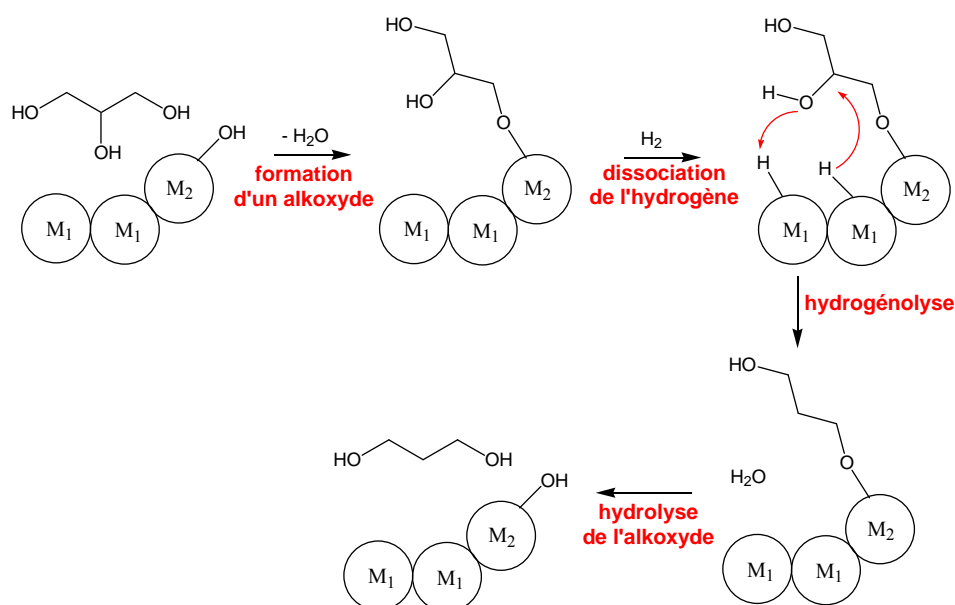


Figure 3. Hydrogénolyse directe du glycérol sur une particule bimétallique composée d'un métal noble (M_1) et d'un oxyde métallique (M_2). D'après Nakagawa et al..¹⁹

II.1.4. Cyclodéshydratation d'une fonction alcool

Si le nombre d'atomes de la chaîne carbonée permet la formation d'un hétérocycle stable thermodynamiquement, comme pour les polyols à quatre atomes de carbone ou plus, la déshydratation intramoléculaire est possible (Figure 4).^{7, 29} L'isosorbide est synthétisé à partir de sorbitol sur des catalyseurs bimétalliques à base de cuivre selon ce type de mécanisme.^{7, 30, 31}

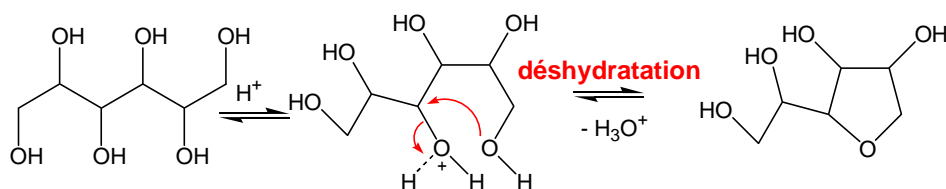


Figure 4. Mécanisme de cyclodéshydratation du sorbitol (adapté de Montassier et coll.³¹).

Dans le cas d'une cyclodéshydratation, la localisation de la rupture de la liaison C-O dépend de la stabilité de l'hétérocycle formé : les dérivés furaniques possédant quatre atomes de carbone et un atome d'oxygène sont plus stables que les dérivés pyraniques qui possèdent cinq atomes de carbone et un atome d'oxygène. Les cycles avec moins de quatre atomes de carbone sont défavorisés.

II.2. Mécanismes de rupture des liaisons C-C

II.2.1. Étape préliminaire de déshydrogénation d'une fonction alcool

L'étape initiale de déshydrogénation est controversée dans le cas des réactions de rupture C-O, mais elle fait l'unanimité pour les réactions de rupture des liaisons C-C. Elle aurait lieu sur la surface métallique ; les alcools primaires sont déshydrogénés en aldéhydes, les alcools secondaires en cétones, chaque réaction de déshydrogénation produisant une mole d'hydrogène.³² Ces intermédiaires carbonyles sont adsorbés sur la surface métallique.^{17, 18} Les aldéhydes ne sont pas détectés dans le milieu réactionnel, cependant une étude théorique de la transformation de l'éthanol sur le platine confirme leur existence.³³ Des intermédiaires aldéhydes et cétones adsorbés ont aussi été observés par spectroscopie IR *in situ* lors de la conversion du glycérol sur un catalyseur au platine, validant l'hypothèse d'une déshydrogénation/adsorption des polyols.³⁴

Une étude DFT récente montre aussi que la déshydrogénation d'une liaison C-H est aussi théoriquement possible dans le cas du glycérol.³⁵

II.2.2. Décarbonylation d'une fonction aldéhyde

La réaction de décarbonylation correspond à la rupture de la liaison C-C d'aldéhydes adsorbés sur la surface métallique, conduisant à la formation de CO adsorbé. La décarbonylation conduit à la perte d'un atome de carbone terminal d'un polyol qui est d'abord adsorbé sous forme CO puis désorbé sous forme CO₂ par la réaction de Water Gas Shift (Figure 5).

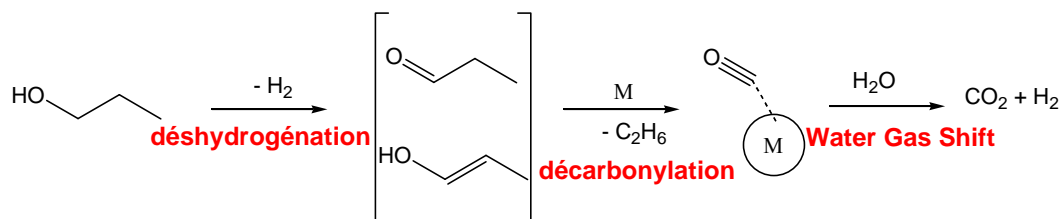


Figure 5. Déshydrogénation/décarbonylation de 1-propanol en éthane.³⁶

II.2.3. Dismutation/décarboxylation d'une fonction aldéhyde

Alternativement, Wawrzetz et coll.³⁷ proposent un mécanisme de rupture de la liaison C-C des aldéhydes par une réaction de dismutation suivie d'une réaction de décarboxylation (Figure 6). En effet, ils observent la formation d'acide propionique lors de la conversion du 1-propanol. Cortright et coll.⁸ avaient déjà évoqué la formation d'acides carboxyliques lors de la conversion du sorbitol. L'analyse des produits de la réaction d'APR du sorbitol sur Pt/Al₂O₃ appuie également ce mécanisme.³⁸

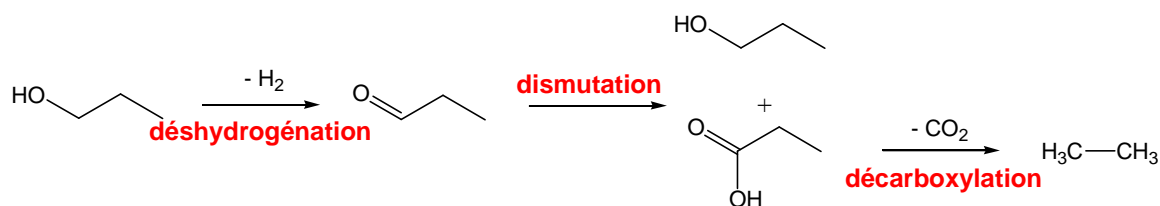


Figure 6. Dismutation/décarboxylation du 1-propanol en éthane en milieu basique (d'après Wawrzetz et coll.³⁷).

La dismutation s'effectue par une réaction de Cannizzaro (catalyse basique)^{5, 39} ou par une réaction de Tishchenko (catalyse acide). L'acide carboxylique formé subit ensuite une décarboxylation et produit une molécule de CO₂. Cette hypothèse de la décarboxylation est corroborée par le fait que dans le cas de la conversion du glycérol, la pression partielle de CO₂ est supérieure à la valeur prédite par l'équilibre de la réaction de Water Gas Shift, ce qui signifie que du CO₂ est formé en excès par une autre voie.³⁷

D'après les résultats de Wawrzetz et coll., la décarbonylation et la dismutation/décarboxylation sont deux mécanismes parallèles ayant lieu simultanément.

II.2.4. Rétro-aldolisation

La rupture de la liaison C-C par rétro-aldolisation^{17, 18} a lieu sur des molécules très oxygénées comme le sorbitol. Elle se fait à partir du carbone adjacent au carbonyle formé par une réaction de déshydrogénation. Le sorbitol est d'abord déshydrogéné, probablement sur un site métallique, et forme une fonction cétone en position 2 ou 3 ; cette cétone est impliquée dans le mécanisme de rétro-aldolisation, qui conduit à la formation d'un aldol et d'une cétone (voir Figure 7). Ces deux produits

sont ensuite hydrogénés sur la surface métallique. Les aldols ne sont pas détectés dans le milieu réactionnel, leur hydrogénation est donc très rapide.

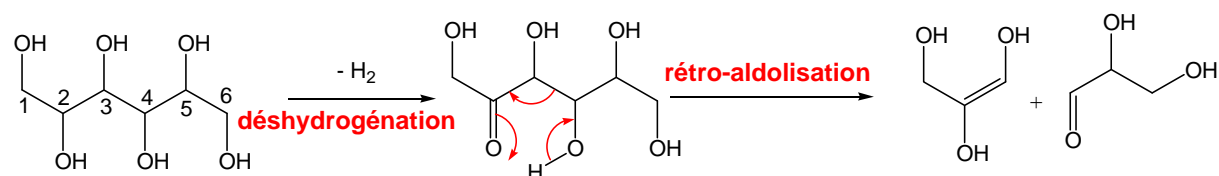


Figure 7. Rétro-aldolisation d'un polyol (d'après Li et coll.²³).

II.3. Réactivité du sorbitol : contribution des différents mécanismes

Seuls Li et Huber ont proposé un schéma réactionnel global de conversion du sorbitol en alcanes sur un catalyseur Pt/SiO₂-Al₂O₃ détaillant la formation d'intermédiaires réactionnels partiellement oxygénés (Figure 8).²³ Ils font l'hypothèse de quatre réactions-clés régissant les processus de transformation des polyols en phase aqueuse, en se basant sur certains des mécanismes décrits précédemment. Leurs hypothèses s'appuient sur des réactions alimentées en hydrogène. Les quatre réactions principales sont consécutives et/ou parallèles, ce qui conduit à de nombreux produits intermédiaires potentiels lors de la conversion du sorbitol. Li et Huber en représentent une trentaine sur leur schéma réactionnel. En particulier, la conversion sélective du sorbitol en hexane met en jeu deux réactions de déshydratation donnant le 1,4-anhydrosorbitol puis l'isosorbide, puis quatre réactions de déshydratation-hydrogénation donnant successivement le 1,2,6-hexanetriol puis le 1,2-hexanediol, puis le 1(ou 2)-hexanol puis l'hexane, comme le montre la Figure 8.

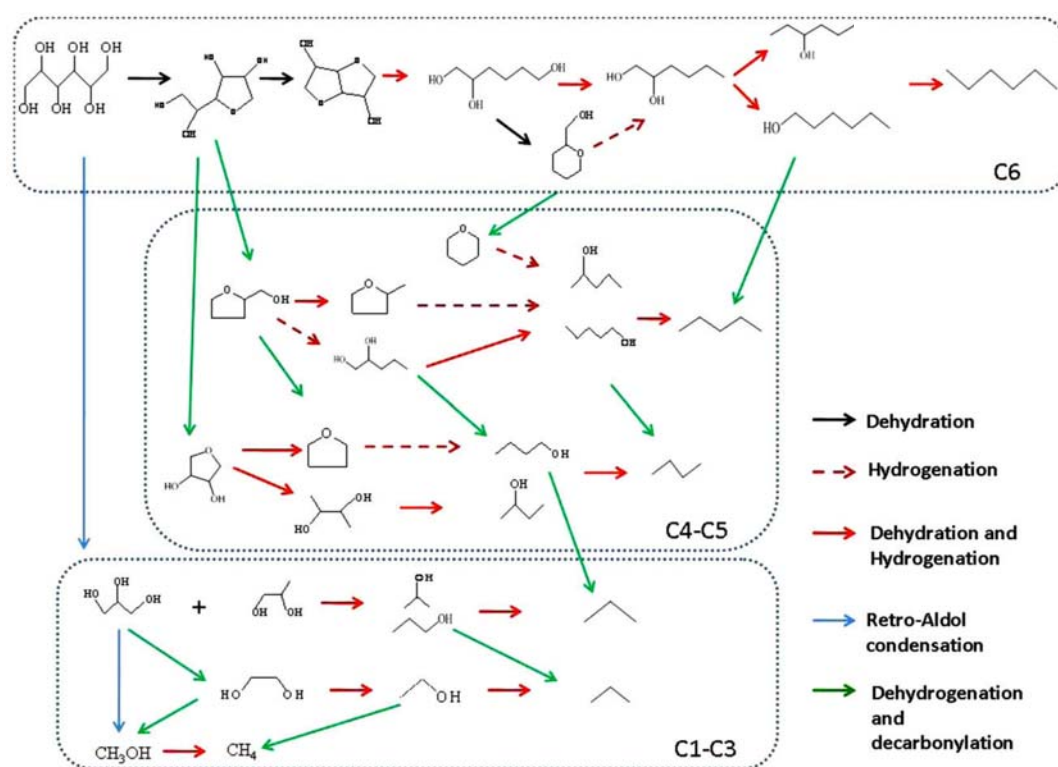


Figure 8. Transformation du sorbitol sur Pt/silice-alumine.²³

Le sorbitol peut aussi subir une réaction de rétro-aldolisation conduisant à la formation de glycérol (*flèches bleues*). Enfin, tous les intermédiaires oxygénés comportant au moins un alcool terminal sont susceptibles de réagir par des réactions de décarbonylation ou décarboxylation (*flèches vertes*) et de former des composés plus courts ainsi que du CO ou du CO₂ (non représentés ici). Il faut noter que les auteurs ont assimilé la déshydratation et l'hydrogénation à une seule étape du mécanisme dans le cas d'un intermédiaire alcène ou carbonyle, partant de l'hypothèse que l'hydrogénation de ces composés est très rapide. Le nombre de produits intermédiaires potentiels dépasse donc largement les 32 représentés sur la Figure 8.

II.4. Conclusion sur les mécanismes de transformation du sorbitol

La réactivité des polyols est complexe et encore mal comprise aujourd'hui. Les études mécanistiques sont peu nombreuses et parfois contradictoires, ce qui peut être expliqué par la variété des conditions expérimentales et des types de catalyseurs utilisés.

Au cours de la transformation de sorbitol en phase aqueuse, la présence de produits de réactions multiples témoigne de la contribution des différents mécanismes cités. Les études expérimentales montrent également que la formulation du catalyseur est un levier pour orienter les chemins réactionnels vers la production sélective de certains produits.

III. La catalyse hétérogène en phase aqueuse

III.1. Introduction

Les procédés de transformation des polyols en phase aqueuse opèrent à des conditions expérimentales très différentes des procédés de raffinage pétrolier classiques. Ainsi, le diagramme présenté sur la Figure 9 montre les conditions de pression et de température de plusieurs procédés de production de carburants ; il est évident que les transformations en phase aqueuse (déshydratation, hydrolyse, APR, condensation aldolique...) ont lieu dans des conditions "non conventionnelles".

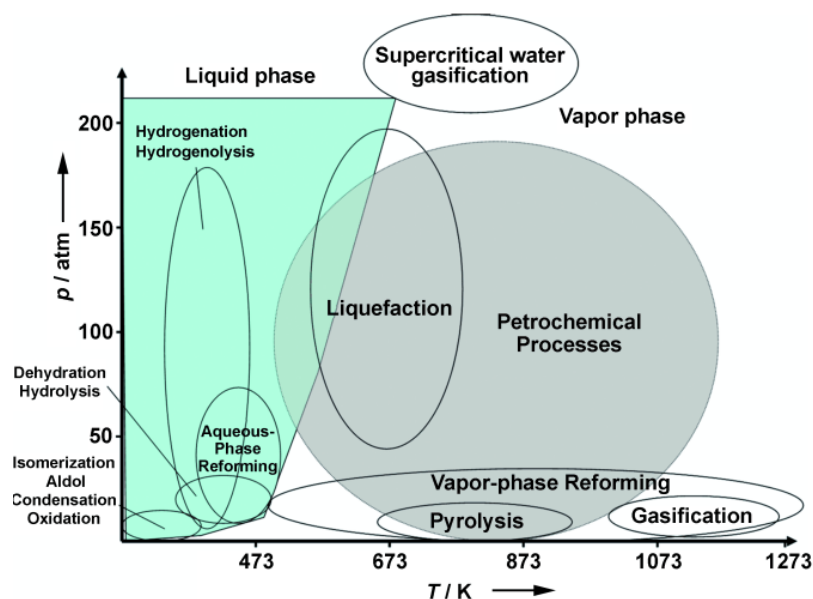


Figure 9. Conditions de pression et de température de différents procédés de production de carburants : procédés de raffinage pétrolier, gazéification, liquéfaction et pyrolyse de biomasse, procédés de transformations des sucres en phase liquide.⁴⁰

Les catalyseurs utilisés pour les transformations de polyols en phase aqueuse doivent donc être actifs à basse température et basse pression. De plus, ces réactions ont lieu dans l'eau liquide : ce type de milieu est peu utilisé en catalyse hétérogène. Les catalyseurs devront donc en premier lieu être adaptés à la phase aqueuse.

D'une manière générale, l'eau liquide est peu utilisée comme milieu réactionnel en chimie. C'est pourtant le solvant de toutes les réactions biochimiques se produisant dans la nature. Actuellement, les réactions de synthèse organique dans l'eau se développent sous l'influence de la chimie verte.⁴¹ Dans le domaine de la catalyse hétérogène, l'emploi d'eau liquide reste anecdotique et souvent cantonné à l'électrochimie. Cependant, de nombreux composés ex-biomasse ont un point d'ébullition très haut et se dégradent avant d'atteindre l'ébullition (par exemple, le sorbitol a un point d'ébullition de 296°C). Ils doivent donc être employés en phase aqueuse ; c'est pourquoi beaucoup de procédés de bioraffinage ont lieu dans l'eau.

L'eau possède de nombreux avantages : c'est un solvant abondant, bon marché (bien qu'il faille considérer aussi le coût du traitement de l'eau), non toxique et ininflammable. Surtout, utiliser l'eau à l'état liquide permet d'économiser l'énergie nécessaire à sa vaporisation. Enfin, l'eau est aussi le réactif de la réaction de Water Gas Shift.

La nature du solvant a de plus un impact important sur la réactivité des polyols : par exemple, Chaminand *et al.* montrent que lors de la transformation du glycérol sur un catalyseur métallique supporté, l'eau oriente la réaction vers la production de 1,2-propanediol tandis que le sulfolane oriente vers la production de 1-propanol et le dioxane vers les composés à 1 ou 2 atomes de carbone.⁴²

III.2. Les catalyseurs métalliques en phase aqueuse

III.2.1. Généralités

Les interactions entre l'eau et les métaux ont été étudiées, mais rarement dans des conditions permettant la présence d'eau liquide. Néanmoins, Heras et coll.⁴³ proposent un modèle général de réaction entre l'eau et les métaux qui pourrait être étendu à l'eau liquide.

L'adsorption d'une molécule d'eau sur la surface métallique se fait par chimisorption par l'atome d'oxygène, conduisant à une molécule H₂O adsorbée, éventuellement chargée positivement. D'autres molécules d'eau peuvent ensuite s'adsorber par des liaisons hydrogène sur cette première couche de molécules chimisorbées, conduisant à une structure multicouche de molécules d'eau sur la surface métallique. La Figure 10 illustre ce mode d'adsorption particulier de l'eau. Ce modèle multicouche a été repris par West et coll. dans le cas de la déshydratation du butanol par catalyse hétérogène en milieu eau liquide.⁴⁴

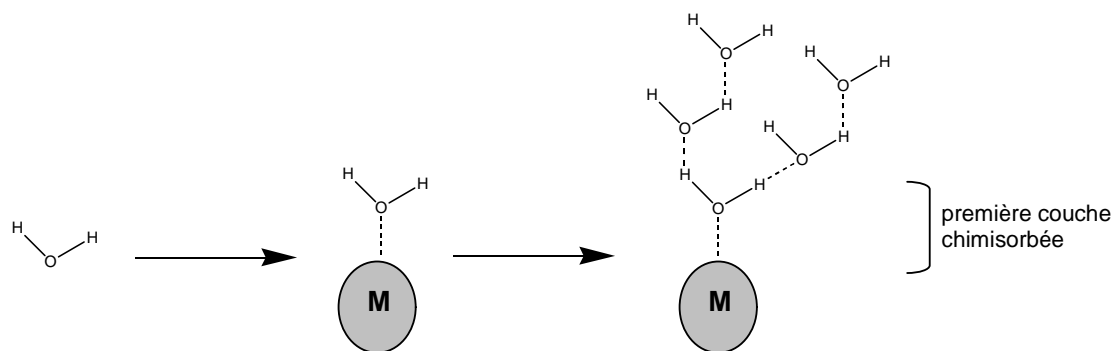


Figure 10. Adsorption multicouche de l'eau sur une surface métallique (d'après Heras et coll.⁴³).

La force de l'interaction entre la molécule d'eau adsorbée et la surface métallique est fonction de la nature du métal utilisé. Ainsi, elle est plutôt faible avec Ni ; elle est plus forte avec Ru qu'avec Pt.⁴³

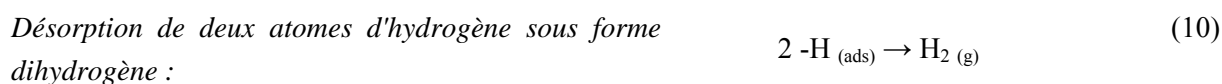
Les molécules d'eau adsorbées sur la surface métallique peuvent se déformer, voire se dissocier, pour donner des espèces hydroxyles –OH et hydrogène –H adsorbés. Cette dissociation est possible notamment avec les métaux suivants : Ru, Ir, Cu, Re, W, Al, Fe, Co.⁴³

Les hydroxyles adsorbés sont plus ou moins stables suivant la nature du métal. Par exemple, avec Fe, Co et Ni, les hydroxyles sont stables et forment une couche de passivation à la surface du métal, qui est alors partiellement oxydé ; dans d'autres cas, les hydroxyles réagissent par dismutation pour donner une molécule d'eau et un atome d'oxygène fortement lié au métal. Cette "contamination"

par l'oxygène affecte les propriétés d'adsorption-désorption de la surface métallique, et en particulier favorise la dissociation de l'eau. Si l'adsorption d'atomes d'oxygène se poursuit, elle peut mener à l'oxydation des régions situées sous la surface du métal.

Les atomes d'hydrogène adsorbés peuvent se désorber sous forme d'eau en réagissant avec un hydroxyle, sous forme de dihydrogène gazeux en réagissant entre eux comme c'est le cas lors de la réaction de Water Gas Shift, ou encore participer à des réactions d'hydrogénation.

En résumé, les différentes réactions possibles de l'eau avec la surface métallique sont les suivantes (équations (6) à (10)) :⁴³



Les catalyseurs métalliques interagissent avec l'eau du milieu aqueux, ce qui conduit parfois à leur désactivation, comme expliqué dans le paragraphe suivant.

III.2.2. Mode d'adsorption des réactifs en phase aqueuse

Il est important de noter que toutes les réactions discutées ici s'opèrent sur des espèces adsorbées sur la surface métallique en présence d'eau. Les mécanismes d'adsorption de l'eau et des réactifs ainsi que la nature de ces espèces adsorbées sont difficiles à déterminer en milieu aqueux, tout comme l'état d'oxydation du métal même si les catalyseurs sont réduits avant réaction. Montassier et coll. propose une adsorption dissociative des alcools sur un ion métallique (Figure 13).⁵ Cette hypothèse suggère que la surface métallique serait partiellement oxydée, ce qui n'a pas pu être vérifié expérimentalement. D'après une étude théorique sur la réactivité des alcools en phase gaz, l'adsorption des alcools sur les sites acides des oxydes se ferait via la formation d'un alkoxyde.⁴⁵

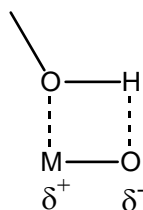


Figure 13. Adsorption dissociative des alcools sur la surface métallique. D'après Montassier et coll..⁵

Suivant l'équilibre adsorption/désorption, les espèces peuvent se désorber rapidement ou réagir à nouveau à la surface du catalyseur et subir des clivages C-C ou C-O multiples. Cet équilibre varie en fonction de la nature du métal. L'adsorption des polyols semble cependant irréversible : Montassier et coll. n'observent pas d'isomérisation dans le cas des polyols C4 à C6, ce qui signifie que les polyols adsorbés ne se désorbent pas sous forme polyol.

III.2.3. Désactivation des catalyseurs métalliques dans l'eau

Granger et coll.⁴⁶ ont étudié la stabilité du cuivre supporté sur silice en milieu aqueux. Après avoir mis le catalyseur en présence d'eau, ils observent les modifications suivantes :

- l'oxydation superficielle du cuivre
- l'augmentation de la taille des particules métalliques (frittage)
- la diminution de la surface spécifique du support dans le cas de catalyseurs métalliques supportés (ce point sera abordé dans la partie suivante).

De plus, ils observent une dissolution partielle du cuivre dans l'eau *via* l'augmentation de la concentration en ions Cu^{2+} dans le milieu. Ce phénomène de dissolution a également été observé lors de l'étude d'autres métaux en phase aqueuse, comme le ruthénium (Ru/SiO_2 en phase aqueuse sous pression d'hydrogène),⁴⁷ le nickel ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$).⁴⁸

Les auteurs proposent un mécanisme de désactivation basé sur l'oxydation partielle de la surface du métal en espèces oxydes ou hydroxydes, les petites particules de métal étant particulièrement réactives.⁴⁶ Les espèces oxydées ainsi formées se dissolvent dans la phase aqueuse pour donner des ions métalliques. Ces ions se redéposent ensuite sur les grosses particules de métal. Ce phénomène de dissolution-précipitation conduit au frittage des particules métalliques suivant un mécanisme de type "vieillessement d'Ostwald", qui est communément admis pour le frittage des particules métalliques supportées en phase liquide.⁴⁹

Le mécanisme de désactivation des métaux supportés en phase aqueuse est donc lié à des réactions d'oxydo-réduction ayant lieu sur la surface métallique.

L'oxydation partielle du métal est plus facile sur les petites particules métalliques que sur les grosses. Les interactions métal-support peuvent inhiber ou favoriser l'oxydation partielle du métal.⁴⁷

Enfin, le frittage du métal à la surface du catalyseur peut se faire par migration de petites particules métalliques sur le support. Ce phénomène dépend de la nature du support : plus les interactions métal-support sont faibles, plus la migration est facile.⁵⁰ Le support joue donc un rôle important dans la stabilité de la phase métallique.

Sur un même support, les petites particules sont moins stables que les grosses : en effet, le rapport atomes de surface/atomes de cœur est plus important pour les petites particules, ce qui entraîne une oxydation partielle globalement plus importante, et donc une diminution des interactions avec le support conduisant à un frittage des petites particules. C'est le cas par exemple du catalyseur $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en phase aqueuse.⁵⁰

La taille des particules métalliques peut être modulée par la méthode d'imprégnation du support^{51,52} ou par des traitements post-préparatoires comme le vapotraitement.

La nature du support détermine elle aussi la force des interactions métal-support. Par exemple, les interactions $\text{Pt}-\text{SiO}_2$ sont plus faibles que les interactions $\text{Pt}-\text{Al}_2\text{O}_3$ d'où une désactivation plus rapide du catalyseur Pt/SiO_2 .⁵⁰ De même, les catalyseurs Ru/C et Ru/TiO_2 sont stables en phase

aqueuse grâce à la force des interactions métal-support alors que les catalyseurs Ru/SiO₂ et Ru/Al₂O₃ se désactivent.^{47, 53}

Le support joue enfin un rôle important dans le lessivage de la phase métallique : le plus souvent, le lessivage du support entraîne le lessivage du métal.⁴⁹

III.3. Les supports acides en phase aqueuse

Les solides acides sont peu utilisés en phase aqueuse. West et coll. ont testé différents catalyseurs acides : silice-alumine, acide niobique, niobium phosphaté, zéolithes (Beta, USY, H-ZSM-5), zircons modifiés (WO_x/ZrO₂, MoO_x/ZrO₂, et MgO/ZrO₂). Ils ont pris la réaction de déshydratation du 2-butanol comme référence pour évaluer l'acidité d'un solide.⁴⁴ Les auteurs proposent le mécanisme suivant : dans un milieu aqueux, les solides sont couverts de couches multiples d'eau, à la manière de ce qui est proposé pour les interactions eau-surface métallique (voir partie III.2.1). La réaction de déshydratation du butanol a lieu sur la surface du solide hydraté, avec une molécule hydratée-adsorbée.

Concernant la stabilité des solides acides dans l'eau, Wen et coll. montrent une désactivation très rapide des zéolithes en milieu aqueux.⁴⁸ Ravenelle *et al.* ont étudié la stabilité des zéolithes HY et HZSM-5 en phase aqueuse de 150 à 200°C. Ils montrent que les zéolithes HY s'amorphisent en quelques heures en phase aqueuse, via des mécanismes différents de ceux observés en phase gaz. Dans l'eau, les atomes Si se solubilisent partiellement et sortent du réseau cristallin, contrairement à des mécanismes de migration d'aluminium généralement admis en phase gaz. En revanche, dans les conditions de leur étude, la zéolithe HZSM-5 (Si/Al = 15 à 40) semble stable.⁵⁴ Ce résultat est contredit par Li *et al.* qui observent que le catalyseur Pt/HZSM-5 (Si/Al = 60) se désactive en 24 h lors de la conversion du sorbitol.⁵⁵ Cette différence s'explique d'une part par la température plus élevée dans l'étude de Li *et al.* et d'autre part par le rapport Si/Al, là aussi plus élevé dans le dernier cas. En effet, dans l'exemple de la zéolithe HY, la désactivation est d'autant plus rapide et importante que le rapport Si/Al augmente.

La silice-alumine est active en phase aqueuse. Elle est cependant modifiée par le milieu hydrothermal, qui conduit à une hydratation de la surface et à une augmentation de la concentration en sites acides,⁵⁶ accompagnée d'une diminution de la surface spécifique. En terme d'activité catalytique, le catalyseur Pt/SiO₂-Al₂O₃ (MS-25, 25%Al₂O₃, Grace Davison) ne se désactive pas après deux semaines en conditions APD/H.¹¹

L'alumine gamma en revanche se désactive rapidement en phase aqueuse : elle se réhydrate en boehmite en quelques heures en conditions hydrothermales (eau liquide, 150-200°C).⁵⁷ Cette hydratation est toutefois limitée lorsque des dépôts carbonés se forment à la surface de l'alumine et la protègent des attaques hydrolytiques, par exemple dans le cas de l'APR du glycérol ou du sorbitol.⁵⁸ Il faut noter que le dépôt d'un métal comme le platine accompagné de chlorures (apportés par un précurseur de type H₂PtCl₆) conduit de plus à un lessivage de l'alumine en phase aqueuse, les espèces AlOCl et AlCl₃ étant solubles dans l'eau. Les ions Al³⁺ en solution peuvent de plus jouer le rôle de catalyseurs homogènes et perturber l'observation du comportement du catalyseur hétérogène.⁵⁹

D'autre part, les supports à base de niobium ont une activité en phase aqueuse intéressante. L'eau modifie leur acidité (la concentration en sites acides de Brønsted augmente). Une étude

comparative de l'acidité de catalyseurs à base de niobium dans un solvant non protique (le cyclohexane) et dans l'eau montre que l'eau s'adsorbe sur les sites acides faibles et limite donc l'activité du catalyseur aux sites acides les plus forts.⁶⁰

D'autres études sur la silice et la cérine utilisées comme support du platine lors de la conversion de l'éthylène glycol montrent que ces deux supports ne sont pas stables en milieu aqueux.⁶¹

III.4. Conclusion sur le comportement des catalyseurs en phase aqueuse

L'eau liquide n'est pas un milieu conventionnel pour la catalyse hétérogène. De ce fait, il est peu étudié dans la littérature de la catalyse.

Le modèle le plus courant pour décrire les interactions entre l'eau et les solides est celui de l'adsorption multicouche, dans laquelle une première couche de molécules d'eau est chimisorbée et les couches suivantes sont liées entre elles par des liaisons hydrogène.

Les molécules d'eau chimisorbées sur la surface métallique peuvent se dissocier pour donner des hydroxyles, des atomes d'hydrogène et éventuellement des atomes d'oxygène chimisorbés. Ces espèces modifient la réactivité de la surface métallique et son état d'oxydation.

Dans l'eau, les métaux se désactivent par un phénomène de dissolution-précipitation provoqué par l'oxydation et l'hydratation superficielle des particules métalliques, ou par migration des petites particules métalliques sur la surface du support. Cette désactivation se traduit par un frittage du métal. Elle peut être limitée par l'utilisation de catalyseurs ayant des interactions métal-support fortes.

La désactivation des solides acides dans l'eau se traduit par des changements de structure, notamment la diminution de la surface spécifique, et des modifications de l'acidité induites par l'hydratation des sites acides. Il est important de noter que la stabilité du support acide détermine en partie la stabilité de la phase métallique.

La sélection de catalyseurs hétérogènes pour des réactions en phase aqueuse doit donc tenir compte de la stabilité dans l'eau du support, des interactions métal-support, et de la stabilité de la phase métallique.

IV. Les catalyseurs de la transformation du sorbitol

Ces dernières années, de nombreuses études présentant de nouveaux catalyseurs pour la transformation des polyols ont été publiées. Elles s'appuient le plus souvent sur la réactivité du glycérol, mais on trouve aussi des travaux sur la réactivité de l'éthylène glycol en tant que molécule modèle ou sur le sorbitol. Les produits ciblés par ces procédés sont variés : hydrogène, hydrocarbures et certains intermédiaires oxygénés. La formulation du catalyseur est donc adaptée à l'application désirée (voir Tableau 1).

Un catalyseur métallique supporté est généralement utilisé lorsque le produit ciblé est le dihydrogène ; pour produire des hydrocarbures, on utilisera plutôt un catalyseur bifonctionnel composé d'une phase métallique et d'une phase acide ; pour l'isosorbide, un catalyseur acide ou électrophile suffit ; enfin, lorsque la réaction est orientée vers la production de composés oxygénés les glycols, les catalyseurs utilisés sont métalliques, parfois en complément d'une base utilisée pour favoriser la réaction de rétro-aldolisation conduisant à des ruptures C-C en milieu de chaîne (voir partie II.2.4).

Ici, nous nous intéressons à la production d'hydrocarbures liquides, possible uniquement à partir de polyols longs comme le sorbitol, et nécessitant donc un système catalytique bifonctionnel. Nous présenterons d'abord les solides utilisés comme support du métal, puis les phases métalliques utilisées dans la transformation du sorbitol, en abordant les catalyseurs employés dans la transformation d'autres polyols lorsqu'ils sont pertinents.

IV.1. Rôle du support

Le support apporte notamment des sites acides permettant la déshydratation et/ou des sites basiques permettant la rétro-aldolisation. Quelques auteurs ont comparé l'impact de la nature du support pour les réactions de transformation de polyols en phase aqueuse. Il est évident que le support a une influence sur l'activité du catalyseur, comme le montre par exemple une étude comparative de la conversion de l'éthylène glycol sur des catalyseurs à base de platine déposé sur différents supports en phase aqueuse.⁶¹ Le classement des supports de platine par activité décroissante est le suivant :

charbon actif \approx $\text{TiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 \approx \text{ZrO}_2 > \text{noir de platine} > \text{CeO}_2 > \text{SiO}_2 > \text{ZnO}$

Les plus sélectifs en alcanes sont, par sélectivité décroissante :

charbon actif $> \text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 > \text{ZrO}_2$

Cet effet du support peut être corrélé en partie avec la dégradation du support en milieu aqueux. En effet, pendant cette expérience, une dissolution partielle de la silice et de la cérine a été observée.

Tableau 1. Catalyseurs de la transformation catalytique du sorbitol.

Réf.	Phase métallique	Support	Additif acide/base	Type de réacteur	P (bar)	T° (K)	Produit(s) ciblé(s)
8	3%Pt	Al ₂ O ₃	-	lit fixe	29-56	498-538	hydrogène
	Sn-Ni Raney	-			26-51	498-538	
9	4%Pt	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	-	lit fixe	26-60	498-538	hydrocarbures
	3%Pt	Al ₂ O ₃	HCl		58	538	
	3%Pd	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	-		58	538	
62	1%Pt	Al ₂ O ₃	-	lit fixe	55	538	hydrogène
	4%Pt	SiO ₂ -Al ₂ O ₃			52	533	hydrocarbures
23	4%Pt	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	-	lit fixe	29	518	hydrocarbures
	-	SiO ₂ -Al ₂ O ₃		batch	29	518	
63	4%Pt	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	-	lit fixe	54	528	hydrocarbures
	4%Pt	Nb ₂ O ₅					
	(2-4)%Pt	NbOPO ₄					
	4%Pt	Nb ₂ O ₅ -PO _x					
21	5%Ru	SiO ₂	Ca(OH) ₂	batch	80-175	453-513	polyols
	Ni Raney	-					
5	65%Cu	SiO ₂	-	batch	40	493	polyols
	Cu Raney	-			40	513	
7	25%Ru/Cu Raney	-	-	batch	40	493-513	isosorbide
	25%Pt/Cu Raney	-					
31	(0,6-1,1)%Pt10%Cu	C	NaCl	lit fixe	40	493-533	polyols
	0,5%Au10%Cu	C					
55	4%Pt	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	-	lit fixe	29	518	hydrocarbures et alcools
		H-ZSM5					
		HY					
		ZrO ₂ -WO _x					
		ZrO ₂ -MoO _x					
		Nb ₂ O ₅					
		ZrO ₂ -PO _x					
		TiO ₂ -PO _x					
NbOPO ₄							
38	5%Pt	Al ₂ O ₃	-	lit fixe	29	498	hydrogène
64	(2-8)%Ni	NaY	Ca(OH) ₂	batch	60	493	glycols
	1%Pt	NaY					
	(2-8)%Ni1%Pt	NaY					
65	3%Ru	C (CNF)	CaO	batch	80	493	glycols
66	10%Ni	HZSM-5	-	batch	40	513	hydrocarbures
67		H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /SiO ₂	-	lit fixe	1	493	isosorbide
		H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /Al ₂ O ₃					
		H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /TiO ₂					
		H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /ZrO ₂					
		H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /CeO ₂					

IV.1.1. Solides acides

Dans l'étude de Shabaker *et al.*,⁶⁸ la silice-alumine (MS-25, 25%Al₂O₃, Grace Davison) se révèle être un des deux supports catalytiques les plus sélectifs en alcanes au cours de la réaction de transformation de l'éthylène glycol (polyol modèle) en phase aqueuse. Les études ultérieures réalisées dans la thématique de la transformation du sorbitol ont majoritairement porté sur des catalyseurs à base de silice-alumine.^{9, 23, 55, 62} Ce support présente des propriétés acides, mais est sensible aux conditions hydrothermales de transformation du sorbitol. De plus, il semblerait que son activité acide dans l'eau soit limitée.⁵⁵

D'autres catalyseurs acides sont également étudiés dans la littérature. Une étude comparative de catalyseurs à base de platine sur différents supports acides lors de la transformation du sorbitol donne le classement suivant à 36 h sous charge, en présence d'hydrogène (245°C, 29 bar) :

zircone phosphatée > oxyde de niobium > zéolithe HZSM-5 > oxyde de titane phosphaté > oxyde de niobium phosphaté > silice-alumine > zéolithe HY > zircone tungstée > zircone dopée au Mo.⁵⁵

Différents types de solides se retrouvent dans ce classement. Les zéolithes (HZSM-5 et HY) sont connues pour leurs propriétés acides dans divers procédés de raffinage. Elles se révèlent actives pour la transformation du sorbitol^{55, 64, 66} ou du glycérol^{34, 69, 70} en hydrocarbures, mais dans l'ensemble, peu stables en conditions hydrothermales. L'emploi des zéolithes dans les procédés en phase aqueuse doit donc être envisagé avec prudence.

La deuxième catégorie de catalyseurs utilisés pour la transformation de polyols est constituée de l'oxyde de niobium (Nb₂O₅) et de ses dérivés (phosphatés notamment).^{44, 63} L'oxyde de niobium se place en deuxième position dans le classement des supports de platine pour la transformation du sorbitol par APD/H. De plus, West et coll. ont comparé l'activité de Pt/SiO₂-Al₂O₃ et de platine sur des supports à base de niobium (acide niobique, phosphate de niobium, acide niobique phosphaté) pour la transformation du sorbitol. Ils ont constaté un meilleur rendement en alcanes avec les supports à base de niobium, qu'ils justifient par la présence de groupes acides forts. Les auteurs font l'hypothèse d'interactions fortes entre le support et les réactifs (les polyols ou alcools) favorisant la déshydratation.⁶³ Notons que ce solide est aussi connu pour sa stabilité en phase aqueuse (voir partie III.3).

Les autres solides étudiés pour l'APD/H du sorbitol sont préparés par une méthode classique qui consiste à doper un oxyde peu acide (ZrO₂, TiO₂, etc.) avec un métal de transition (molybdène ou tungstène) ou avec du phosphore, afin d'obtenir des sites acides de Lewis. En effet, les acides de Lewis semblent actifs en milieu aqueux, bien que leur nature exacte (Brønsted ou Lewis) ne soit pas clairement définie.²⁸ Cette stratégie donne de bons résultats avec la zircone phosphatée et l'oxyde de titane phosphaté dans le classement cité plus haut. Ces résultats sont corroborés par une étude d'acidité modèle de déshydratation du fructose dans l'eau, montrant une bonne activité de la zircone phosphatée.⁷¹ Bien entendu, les propriétés du support comme la surface, la porosité, la stabilité en conditions hydrothermales et la nature des espèces dopantes jouent un rôle important dans l'activité et la stabilité de ce type de catalyseur acide. Par exemple, Li *et al.*⁵⁵ observent une désactivation de la zircone tungstée lors de la transformation du sorbitol (réaction en lit fixe à 245°C, sous hydrogène)

tandis que Weingarten *et al.*⁷¹ n'observent pas de modification de la même zircone tungstée lors de l'analyse post-test de déshydratation du fructose (réaction en réacteur fermé à 160°C, sous inerte). La différence de température entre les deux études est probablement responsable de cet écart de résultat. Dans la même optique, Sun *et al.*⁶⁷ ont déposé des particules d'acide phosphotungstique (H₃PW₁₂O₄₀) sur différents supports non acides pour convertir du sorbitol en isosorbide.

Le développement de nouveaux solides acides stables et actifs en milieu hydrothermal, pouvant améliorer la vitesse de la déshydratation, est aujourd'hui un point clé des recherches sur l'APD/H.

IV.1.2. Autres supports

Lorsqu'aucune propriété acide n'est requise (production d'hydrogène, de glycols), les caractéristiques recherchées pour un support sont la stabilité et la surface spécifique facilitant la dispersion de la phase métallique. À ce titre, les supports carbonés comme le charbon actif ou les nanofibres de carbone sont considérés comme de bons candidats.^{27, 31, 65, 72-74} L'oxyde de titane, la zircone et la silice sont également prisés.^{5, 21, 69, 74}

Enfin, l'alumine étant un support conventionnel en catalyse hétérogène, elle est souvent étudiée pour la transformation du sorbitol, bien que sa stabilité en phase aqueuse soit discutable : comme mentionné au paragraphe III.3, l'alumine gamma se réhydrate en boehmite en quelques heures en conditions hydrothermales proches de l'APD/H ou de l'APR.⁵⁷

La "neutralité" de ces supports doit cependant être nuancée lorsqu'ils sont placés dans le milieu réactionnel de transformation des polyols en phase aqueuse. Tian et coll. observent ainsi que l'alumine catalyse la formation d'alcanes lors de l'APR du glycérol.⁷⁰ De même, l'alumine montre une activité forte pour la déshydratation du xylose dans l'eau (c'est une réaction modèle pour l'acidité).⁷¹ En effet, le milieu protique favorise la formation de sites acido-basiques. Il faut rappeler que le pK_e de l'eau diminue lorsque la température augmente, jusqu'à 250°C où il atteint 11,20 à pression de vapeur saturante.⁷⁵ La présence de CO₂ dissous génère également de l'acidité.^{16, 26} Fukuoka *et al.* font par ailleurs l'hypothèse d'une dissociation hétérolytique de l'hydrogène (représentée dans l'équation (11)) sur le métal pour expliquer la formation de sites acides catalysant la déshydratation de polyols :⁷⁶



Les espèces H⁺ formées peuvent alors migrer vers le support grâce au processus de spillover.

Ces phénomènes sont probablement à l'origine de la sélectivité en alcanes observées sur un catalyseur Pt/C par Shabaker *et al.*⁶¹ lors de l'APD/H de l'éthylène glycol (voir plus haut), le charbon actif étant par ailleurs réputé pour sa stabilité en phase aqueuse.

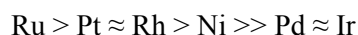
Il faut noter que les supports "neutres" sont parfois étudiés en association avec des bases^{21, 64, 65, 72} ou des acides minéraux⁹ qui permettent d'orienter la réactivité de la même manière que les catalyseurs solides.

Enfin, lorsque les produits ciblés sont des "polyols courts" (glycérol ou glycols) obtenus via des réactions de rétro-aldolisation, des solides basiques peuvent être utilisées : NaY,^{26, 64} ZnO,⁶ MgO.⁷⁰

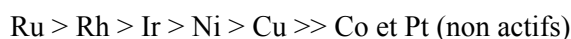
IV.2. Rôle de la phase métallique

IV.2.1. Activité des catalyseurs monométalliques

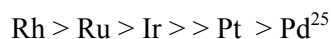
L'élément déterminant l'activité et la sélectivité du catalyseur métallique est la nature du métal utilisé. Des métaux du groupe 8 supportés sur silice ont été comparés par Davda *et al.* pour l'APR de l'éthylène glycol.⁷⁷ Ces métaux sont connus pour être actifs en catalysant notamment les réactions de rupture C-C.⁷⁸ Les données de cette étude peuvent être utilisées pour classer ces métaux par activité décroissante pour la transformation de l'éthylène glycol en alcanes (suivant le TOF) :



D'autres auteurs obtiennent des classements différents en considérant la conversion du réactif lors de réaction alimentées en hydrogène. Par exemple, lors de la conversion du glycérol sur des métaux supportés sur silice, sous 100 bar d'hydrogène, Montassier *et al.* obtiennent le classement d'activité décroissante suivant⁵ :



Une étude de Tomishige *et al.* sur la transformation du glycérol par des métaux supportés sur silice promus par ReO_x donne un classement par conversion décroissante du type :



De ces trois classements différents, il ressort que le ruthénium, le rhodium et le nickel présentent une activité intéressante pour l'APD/H ; l'iridium est intéressant uniquement dans le classement de Montassier et dans celui de Tomishige, ce qui conduit à deux hypothèses : premièrement, le premier classement correspondant à la production d'alcanes, il est possible que l'iridium soit actif mais ne produise que des mono-oxygénés ; deuxièmement, le deuxième classement correspondant à une réaction alimentée en hydrogène, il est possible que l'iridium soit actif uniquement pour l'hydrogénation et pas pour les réactions de type décarbonylation, WGS ou décarboxylation (voir partie II). Les travaux de Maris et Davis montrent par ailleurs que le platine peut être faiblement actif dans leurs conditions de conversion du glycérol (Pt supporté sur charbon).¹⁸ Ce résultat peut s'expliquer par la pression en hydrogène, qui est de 100 bar dans le test de Montassier et coll., et de 40 bar seulement dans le test de Maris et Davis. En effet, il a déjà été observé que la pression partielle d'hydrogène a un effet inhibiteur sur la déshydrogénation/adsorption du glycérol (voir partie II). Il se pourrait donc que le platine soit faiblement déshydrogénant dans les conditions de réaction et donc inactif si la pression d'hydrogène est trop forte.

Concernant le nickel, il présente une activité intéressante dans certains classements mais plusieurs études sur le nickel supporté montrent qu'il se désactive très rapidement dans les conditions d'APR.^{48, 70, 77, 79, 80} Cette désactivation est attribuée à l'oxydation du métal, au frittage, au cokage des particules métalliques ou à des interactions fortes entre les sites actifs et l'eau (ou entre les sites actifs et les réactifs). L'utilisation de promoteurs comme Ce, Mg, Zr, La ralentirait la désactivation mais ne permet pas d'atteindre une stabilité suffisante pour l'APR.⁷⁹

IV.2.2. Sélectivité des catalyseurs monométalliques

La nature du métal a de plus un effet significatif sur la sélectivité en hydrocarbures. D'après les résultats de l'APR de l'éthylène glycol sur différents métaux supportés sur silice, les métaux les plus sélectifs pour la production d'alcane sont, par ordre décroissant :



Dans le cas de la conversion du glycérol sous pression d'hydrogène, le classement des métaux supportés sur silice par sélectivité en alcanes décroissante est le suivant :



Ces résultats sur l'influence de la nature du métal sur la sélectivité sont très peu expliqués dans la littérature. L'état du catalyseur, en particulier son degré d'hydratation et d'oxydation pendant la réaction, est mal connu, en partie à cause du manque de techniques de caractérisations *in situ* pour les réactions en phase aqueuse.

IV.2.3. Effet de la taille des particules métalliques

Une étude de Claus et Lehnert sur l'APR du glycérol sur Pt/Al₂O₃ montre de plus que la taille des particules métalliques joue un rôle dans la sélectivité de l'APR.⁸¹ En effet, la sélectivité en hydrogène passe de 78 à 95 % quand la taille des particules de platine augmente de 1,6 à 3 nm, à isoconversion du glycérol. Les auteurs expliquent cet effet par un clivage C-C réalisé préférentiellement sur les espèces adsorbées sur les atomes Pt de face, le rapport nombre d'atomes de face/nombre d'atomes d'arêtes et de coin augmentant avec la taille de la particule métallique. Cet effet a aussi été observé sur le ruthénium²⁷ et le nickel.⁴⁸ La réaction d'APR serait donc sensible à la morphologie des particules métalliques. D'après Tomishige et coll.,²⁷ cet effet serait plus prononcé sur les réactions de clivage C-C que sur les réactions d'hydrogénation.

Lors de la réaction d'APD/H, la sélectivité en alcanes et en intermédiaires oxygénés semble également sensible à la taille des particules, dans le cas de la conversion du glycérol sur Pt/Al₂O₃.³⁷ La sélectivité en alcanes augmente avec la taille des particules de platine. Il est probable que ce résultat soit dû à une diminution de la concentration en sites de décarbonylation et de décarboxylation, ces sites étant selon Murata *et al.* localisés à la limite métal-support.³⁴

La plupart des travaux sur l'APD/H du sorbitol menés à ce jour implique le platine ou le nickel (voir Tableau 1). Pourtant, dans le cas d'une réaction alimentée en hydrogène, des métaux hydrogénants peu actifs pour l'APR pourraient être évalués, comme le palladium ou l'iridium.

IV.2.4. Effet d'un promoteur

La nature des sites actifs de la surface métallique dépend avant tout des propriétés électroniques du métal utilisé, mais peut être modifiée par l'addition d'un second métal ou de soufre.^{7, 30, 82}

Des catalyseurs bimétalliques NiPt/Al₂O₃, CoPt/Al₂O₃, FePt/Al₂O₃⁸³ et RuPt/C, RePt/C, OsPt/C⁸⁴ ont été préparés à partir de Pt/Al₂O₃ et Pt/C et testés pour l'APR. Les catalyseurs bimétalliques sont plus actifs et plus sélectifs en hydrogène que les catalyseurs monométalliques

parents. Cet effet serait dû à une diminution de l'enthalpie d'adsorption de l'hydrogène et du CO sur la surface métallique, favorisant la désorption de ces produits et laissant plus de sites accessibles pour la réaction.⁸⁵ De plus, certains co-métaux comme Fe et Re sont aussi des promoteurs de la réaction de Water Gas Shift. Leur addition sur le platine favoriserait donc cette réaction. Cet effet est visible par l'augmentation du rapport H₂/CO et la diminution du rapport CO/CO₂.⁸⁵

Enfin, certains co-métaux comme le rhénium peuvent chimisorber des hydroxyles formés à partir de l'eau, ces hydroxyles pouvant réagir avec un alcool pour former un alkoxyde.²⁵ Les hydroxyles adsorbés joueraient un rôle dans la réaction de Water Gas Shift en facilitant l'oxydation du CO adsorbé sur le platine, comme illustré sur la Figure 11 ; ils catalyseraient aussi des clivages C-O par des réactions de déshydratation ou d'hydrogénolyse directe dans certains cas (voir partie II.1.3). L'amélioration de l'activité du platine serait donc due à des effets combinés de la catalyse bimétallique.

Le nickel est un métal prometteur quand il est utilisé dans des catalyseurs bimétalliques SnNi. En effet, bien que le catalyseur Ni/SiO₂ se désactive rapidement, le nickel de Raney est relativement stable dans les conditions d'APR.^{36, 86-88} L'addition d'étain sur ce catalyseur améliore la sélectivité en hydrogène en inhibant partiellement la réaction de méthanation à partir de CO et CO₂.¹⁶

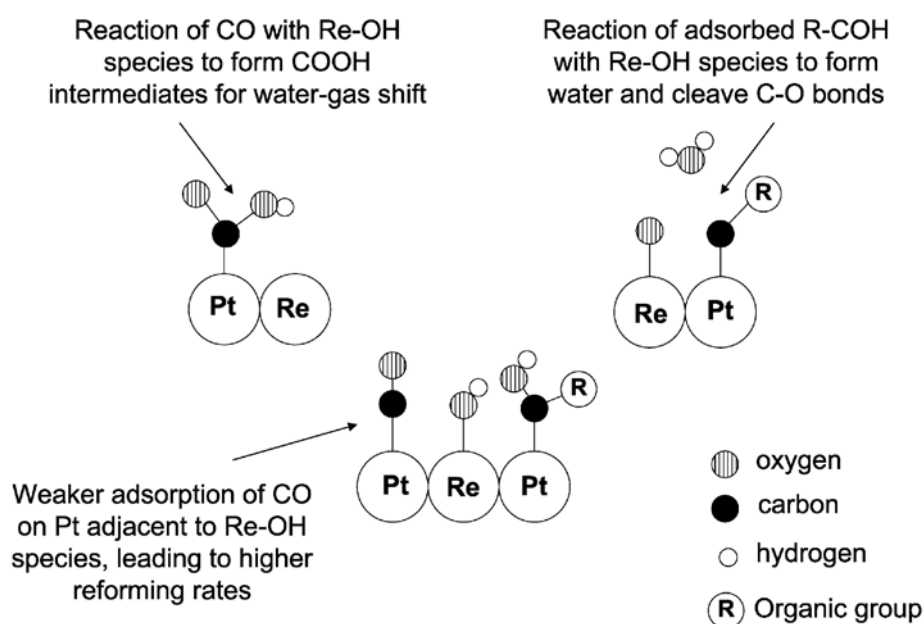


Figure 11. La catalyse bimétallique : effets de l'addition du rhénium sur le catalyseur Pt/C.⁸⁵

Un alliage Ni:Pt (33:1) supporté sur alumine montre aussi une bonne activité.⁸⁹ L'addition de platine augmente le nombre de sites actifs du nickel en augmentant sa réductibilité. De plus, la réaction de WGS est favorisée par l'affaiblissement de l'enthalpie d'adsorption de CO, ce qui libère les sites actifs du nickel.

L'ajout d'un promoteur platine ou or au catalyseur Ru/C a en revanche peu d'effet sur l'activité catalytique lors de la transformation du glycérol en milieu neutre ou basique.⁹⁰ Le choix du promoteur et du catalyseur promu est donc important.

L'activité des sites de la surface métallique peut donc être modulée par l'utilisation de catalyseurs bimétalliques. Ce levier permet de concevoir des catalyseurs plus sélectifs, plus stables et plus actifs.

IV.2.5. Interactions entre sites acides et sites métalliques

Davda et coll. ont montré qu'un catalyseur Pt/SiO₂-Al₂O₃ et un catalyseur Pt/Al₂O₃ mélangé avec SiO₂-Al₂O₃ ont la même sélectivité pour le même rapport Pt/nombre de sites acides.¹¹ La proximité des sites acides et des sites métalliques ne serait donc pas un élément déterminant du mécanisme. Ceci signifierait donc que la déshydratation et l'hydrogénation sont deux mécanismes distincts localisés sur des sites éloignés du catalyseur, en accord avec les mécanismes discutés dans la première partie. Il y aurait alors adsorption d'une molécule de réactif, puis déshydratation-désorption d'un intermédiaire insaturé, puis ré-adsorption-hydrogénation-désorption. Ce mécanisme, proposé par Simonetti et Dumesic, est exposé dans la Figure 12.

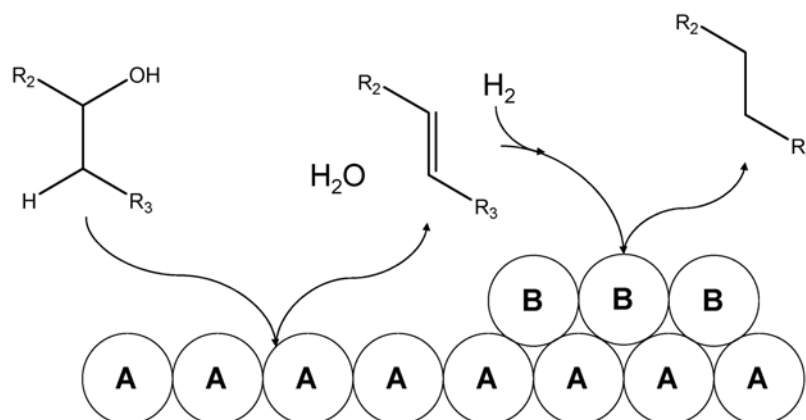


Figure 12. Schéma de la déshydratation/hydrogénation sur un site acide (A) et un site métallique (B).⁹¹

Suivant ce concept, plusieurs auteurs ont proposé des systèmes catalytiques bifonctionnels pour la transformation de polyols en phase aqueuse constitués d'un catalyseur métallique déposé sur un support inerte et d'un catalyseur acide : Ru/C + (TPA/ZrO₂, CsTPA, CsTPA/ZrO₂ ou Nb₂O₅)⁹² ou (Ru, Rh, Pt ou Pd)/C + Amberlyst.⁷³

IV.3. Conclusion

À l'heure actuelle, la littérature de la transformation du sorbitol en phase aqueuse concerne essentiellement le catalyseur Pt/silice-alumine et comporte très peu d'études comparatives de catalyseurs. Cependant, il est possible de tirer quelques conclusions d'une revue attentive des travaux sur la transformation des polyols.

Premièrement, les catalyseurs à base de zéolithe, de cérine, de silice ou d'alumine ne seraient pas stables en conditions hydrothermales. Bien que certaines zéolithes présentent des propriétés acides intéressantes, il semblerait donc que ce type de support ne soit pas adapté à la transformation du sorbitol en phase aqueuse.

Deuxièmement, les supports présentant une bonne stabilité en milieu aqueux sont les supports carbonés, TiO_2 et ZrO_2 . Les oxydes dopés préparés à partir de TiO_2 et ZrO_2 présentent en règle générale une bonne stabilité et une activité en déshydratation. Enfin, les supports à base d'oxyde de niobium ont fait l'objet de quelques publications ; il semblerait que ces solides soient stables et que leur acidité soit exaltée par le milieu aqueux.

Troisièmement, le métal le plus utilisé dans la littérature est le platine, connu pour ses propriétés hydrogénantes et déshydrogénantes ; il semble de plus actif pour la réaction de Water Gas Shift dans les conditions opératoires. Cependant, la stabilité du platine dans l'eau est mal connue. D'autres métaux ont été testés : les plus prometteurs sont le ruthénium et le rhodium qui présentent une bonne activité pour l'APD/H. Des métaux moins actifs comme le palladium ou l'iridium pourraient aussi se révéler intéressants. Pour des raisons économiques, le nickel a aussi été envisagé comme catalyseur d'APR, mais il se désactive rapidement dans l'eau en présence de composés oxygénés. Par ailleurs, plusieurs publications montrent un effet de la taille des particules métalliques sur la sélectivité de la réaction d'APD/H, dans le cas du platine, mais aussi du ruthénium et du nickel.

V. Matériels et méthodes de la littérature

V.1. Préparation et caractérisation des catalyseurs

La méthodologie utilisée dans la littérature pour la préparation des catalyseurs d'APD/H du sorbitol est classique. Les catalyseurs sont en général préparés par imprégnation à sec d'un support commercial par un précurseur métallique (par exemple, imprégnation de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ par une solution de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$)⁹³ puis calcination pour décomposer le précurseur. Le prétraitement du catalyseur en vue de le stabiliser (vapotraitement par exemple) n'est jamais évoqué. Il faut noter que la quantité de métal imprégné est importante (de 1 à 4%_{masse} suivant les auteurs).

V.2. Conditions opératoires

La réaction d'APD/H a lieu entre 200 et 260°C. La pression est ajustée par un apport de gaz (hydrogène ou gaz inerte) au-dessus de la pression autogène de l'eau. L'eau reste donc essentiellement à l'état liquide. La charge est constituée de sorbitol dissous dans l'eau (concentration variable entre 5 et 30%_{masse}).

La réaction d'APD/H s'opère le plus souvent dans des réacteurs dynamiques. Selon l'exemple du montage de Huber et coll.⁹³ (réacteur de configuration "upflow"), la charge est amenée au réacteur par une pompe HPLC. Le réacteur est placé dans un four tubulaire. En sortie de réacteur, un séparateur équipé d'un système de refroidissement permet de dissocier les effluents liquides et gazeux, qui sont ensuite collectés et analysés.

V.3. Méthodologie analytique

Le Tableau 2 présente des exemples de méthodes analytiques citées dans la littérature de l'APD/H et de l'APR du sorbitol et du glycérol. Les effluents gazeux sont analysés par des méthodes classiques de chromatographie en phase gaz (GC) : GC-FID pour les hydrocarbures et GC-TCD pour le CO , le CO_2 et l' H_2 . Pour les effluents liquides, l'analyse est plus complexe, de nombreux composés intermédiaires étant présents. D'une manière générale, le dosage du COT (carbone organique total) est utilisé pour connaître la concentration en carbone de l'effluent liquide. L'HPLC-RI est également très utilisée pour doser le polyol réactif. Pour les autres composés, des méthodes GC et HPLC (chromatographie en phase liquide à haute performance) diverses ont été rapportées, parfois précédées d'étapes de séparation (extraction liquide-liquide, SPME) ou de dérivation.

Il faut noter que la description précise des composés présents en phase aqueuse en sortie de réacteur lors de la transformation du sorbitol en phase aqueuse par catalyse hétérogène bifonctionnelle est très peu abordée. Les études détaillées de la phase aqueuse sont au nombre de trois. Celle de Li et Huber²³ recouvre 60% des espèces carbonées présentes, les espèces non identifiées étant soit des produits en quantité inférieure à la limite de détection, soit des oligomères non détectés par GC-MS. Kirilin et coll.³⁸ ont identifié 80% des espèces en solution (les 20% restants représentent quand même plus de 180 composés différents !) grâce à des techniques d'extraction nouvelles. Li et coll.⁵⁵ identifient entre 90 et 105% du carbone présent, en extrayant la phase organique liquide à l'aide de cyclohexane.

Tableau 2. Méthodes d'analyses des effluents d'APD/H et d'APR.

Analyse des gaz	Analyse des liquides
GC-FID analyse des alcanes ^{34, 37, 55, 62, 66, 94}	TOC dosage du carbone ^{9, 23, 37, 38, 62}
GC-TCD analyse de CH ₄ et H ₂ ^{9, 37, 62} analyse de CO ₂ ^{23, 34, 37, 55, 62}	HPLC-RI analyse des sucres et polyols ^{9, 23, 55, 64}
GC-MS analyse de CO ₂ et des alcanes ⁹	HPLC-UV analyse des composés oxygénés ^{9, 23, 38, 55}
GC-MS analyse qualitative ³⁸	GC-MS analyse qualitative ²³
micro-GC analyse quantitative ³⁸	GC-FID/MS analyse de la phase organique ⁵⁵
	SPME+GC-MS analyse des composés volatils ³⁸
	ESI-MS ³⁸
	Analyse élémentaire ³³
	GC dérivation des sucres et polyols ⁶⁴

L'analyse des produits est donc un point-clé de la thèse.

V.4. Influence des paramètres expérimentaux

Les données thermodynamiques concernant la transformation du sorbitol en hydrocarbures sont peu nombreuses dans la littérature. D'après les équations bilans de l'APR et de l'APD/H du sorbitol présentées dans la partie I.2, la réaction d'APR (production d'H₂ et CO₂) est endothermique, tandis que la réaction d'APD/H (production d'alcanes) est exothermique.¹¹

Les principaux paramètres expérimentaux qui influencent la réactivité et la sélectivité de la transformation des polyols en phase aqueuse sont la présence d'hydrogène, la température, la pression et le pH. Cependant, ces paramètres ne sont pas complètement indépendants : l'apport d'hydrogène crée une pression dans le milieu ; la température détermine la pression partielle de l'eau, etc. L'impact précis de chaque paramètre est donc difficile à évaluer.

V.4.1. Température

La température régule la pression autogène de l'eau et influence notamment l'équilibre de la réaction de WGS : pour déplacer l'équilibre vers la production de CO₂ et d'hydrogène, il faut diminuer les pressions partielles d'hydrogène et de CO₂ et augmenter la pression partielle d'eau en augmentant la température.¹⁶

La température n'influence pas la distribution des alcanes obtenus, dans le cas d'une variation de température de 225°C à 265°C.¹⁶

V.4.2. Pression

La pression gère l'équilibre liquide/gaz du milieu réactionnel. C'est pourquoi elle est normalement supérieure à la pression autogène de l'eau, afin de s'assurer que la phase aqueuse est majoritairement à l'état liquide. Lorsque l'hydrogène est apporté au milieu réactionnel, la pression totale gouverne aussi la pression partielle d'hydrogène.

D'une manière générale, la pression a une forte influence sur la rupture de la liaison C-C par décarbonylation/décarboxylation car elle régule l'équilibre d'adsorption/désorption des intermédiaires et produits gazeux sur la surface métallique. Lors de la conversion du glycérol en gaz de synthèse sur des catalyseurs PtRe/C, Kunkes et al. ont observé que plus la pression est forte, plus la désorption de CO est difficile, moins il y a de sites actifs disponibles sur la surface métallique et plus la rupture de la liaison C-C est défavorisée (dans les cas extrêmes la surface métallique est empoisonnée par CO).⁸⁵

Au contraire, la rupture de la liaison C-O par déshydratation ne dépend pas des sites métalliques mais des sites acides de Brønsted ou hydroxyles, peu influencés par la pression. C'est pourquoi une augmentation de la pression d'hydrogène lors de la conversion de sorbitol sur Pt/SiO₂-Al₂O₃ provoque une augmentation de la sélectivité en hexane (produit qui n'a pas subi de rupture de liaison C-C).¹⁶

V.4.3. Apport d'hydrogène

Wawrzetz et coll. suggèrent qu'un apport de pression d'hydrogène défavorise les réactions produisant de l'hydrogène et favorise l'hydrogénation des produits de déshydratation, orientant ainsi l'APD/H vers la production d'alcane ; la distribution des alcanes est alors modifiée en faveur des alcanes longs.³⁷

Le réacteur peut être co-alimenté en solution aqueuse de sorbitol et en hydrogène pour éviter que la réaction d'APD/H ne soit limitée par la quantité d'hydrogène générée au cours du procédé. Il est connu que l'apport d'hydrogène favorise l'hydrogénation des espèces insaturées, et libère rapidement les sites de déshydratation, favorisant la production d'alcane.³⁴

Il semblerait cependant que la solubilité de l'hydrogène dans la phase aqueuse soit une limitation de la réaction d'APD/H, surtout à basse température (la solubilité de l'hydrogène dans l'eau augmentant avec la température).⁹⁵ Cette hypothèse est appuyée par des calculs de la constante de Henry dans des mélanges eau-glycérol ou eau-glucose, qui montrent que la solubilité de l'hydrogène dans les conditions d'APD/H du sorbitol est très faible (voir annexe C).⁹⁶

V.4.4. Vitesse spatiale

La conversion d'un polyol en phase aqueuse est inversement corrélée à la vitesse spatiale.⁹⁷

La sélectivité en alcanes augmente quand la vitesse spatiale diminue (c'est-à-dire quand le temps de contact augmente), alors que la sélectivité en composés plus oxygénés suit la tendance inverse, dans le cas de l'APD/H du sorbitol. Cela vient du fait qu'à forte vitesse spatiale, la compétition pour les sites de déshydratation est plus forte en raison d'une plus grande proportion de composés fortement oxygénés.⁶³ La conversion est aussi plus faible quand la vitesse spatiale augmente.^{23, 62}

Il faut donc une vitesse spatiale relativement faible pour laisser le temps aux alcanes de se former. Pour étudier les intermédiaires de réaction, une vitesse spatiale plus élevée sera mieux adaptée.

V.4.5. pH

Il faut noter que le pH du milieu réactionnel est mal connu. En effet, à haute pression, la dissolution du CO₂ formé par l'APR a tendance à acidifier la solution aqueuse (pH = 4-5).¹⁶ Un pH acide favorise la déshydratation (rupture de la liaison C-O), donc la sélectivité en alcanes.

En ajoutant un acide minéral (HCl) à la solution de réactif, Huber et coll.¹⁶ observent des modifications dans la distribution des alcanes : la quantité d'alcanes C₁-C₃ diminue et la quantité d'alcanes C₄-C₆ augmente, ce qui est significatif d'une sélectivité accrue de la réaction pour la rupture de liaison C-O par déshydratation.

V.5. Conclusions sur les matériels et méthodes de la littérature

Les conditions opératoires les plus favorables à la production d'alcanes à 5 ou 6 atomes de carbone sont donc les suivantes :

- la température doit être élevée (comprise entre 240 et 270°C) ;
- la pression doit être forte pour maintenir la phase aqueuse à l'état liquide et défavoriser les réactions productrices d'hydrogène. Une pression partielle d'hydrogène peut être appliquée pour favoriser les réactions d'hydrogénation ;
- un pH acide favorise la déshydratation ;
- la vitesse spatiale doit être suffisamment faible pour permettre la conversion du réactif, dans le cas d'une réaction orientée vers la production d'alcanes ; à l'inverse, pour observer les intermédiaires réactionnels de l'APD/H, une vitesse spatiale élevée peut être utilisée.

VI. Applications potentielles de l'APD/H

VI.1. Production d'alcane C5-C6 comme base essence

Concernant la production de molécules d'intérêt pour un pool carburant, le couplage de l'APD/H de polyols (de préférence sorbitol, xylitol) à différents procédés catalytiques conventionnels de raffinage permet d'obtenir une large gamme d'hydrocarbures valorisables en carburants.^{98, 99} Par exemple, le *n*-pentane et le *n*-hexane sont convertis en base essence par la réaction d'isomérisation. La conversion s'opère en présence de catalyseurs acides, généralement de type alumine chlorée, nécessitant un séchage des charges en amont du procédé. Ce procédé permet d'obtenir des essences exemptes de plomb et d'aromatiques répondant ainsi aux contraintes environnementales actuelles. Le procédé d'isomérisation permet également de transformer le *n*-butane en charge pour l'alkylation, pour alimenter indirectement le pool essence.¹⁰⁰

Une autre voie de valorisation repose sur la transformation d'oléfines en bases carburants par des procédés d'oligomérisation. Les charges de ces procédés sont des mélanges d'oléfines courtes qui peuvent être obtenues, dans le cadre de la valorisation de polyols, par déshydratation d'alcools ou par déshydrogénation de paraffines. Le procédé d'oligomérisation convertit ces charges en base jet fuel ou carburants essence en présence de catalyseurs acides de type acide phosphorique supporté (SPA) ou silice alumine amorphe.^{100, 101}

Enfin, les réactions d'aromatisation permettent d'obtenir des bases aromatiques pouvant constituer, par exemple, des carburants automobiles d'excellente qualité. La charge conventionnelle est constituée d'un mélange d'hydrocarbures aliphatiques légers. La réaction, favorisée pour des hautes températures et basses pressions, est catalysée par des solides acides de type ZSM-5 promu par du zinc ou du gallium. Dans le cadre de charges issues de la transformation de polyols en phase aqueuse, une étape d'hydrogénation préalable est nécessaire.¹⁰²

L'ensemble de ces procédés conventionnels du raffinage peuvent donc convertir des charges issues de la conversion des polyols. Des étapes de fractionnements, purification et dans certains cas de transformation (déshydratation, hydrogénation) sont toutefois incontournables et peuvent se révéler onéreuses sur l'ensemble du procédé.

Cependant, les rendements en hydrocarbures rapportés à l'heure actuelle dans la littérature sont peu adaptés à une application industrielle (Tableau 3). C'est pourquoi l'optimisation des catalyseurs d'APD/H est un enjeu important pour la faisabilité des procédés de transformation du sorbitol.

Tableau 3. Exemples de rendements en hydrocarbures donnés dans la littérature.

Réf.	Conc. charge (% _{masse})	Catalyseur	T°/P (°C/bar)	Rendement hydrocarbures (%C)
9	5	4%Pt/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	225-265/26-60	37-77
63	5	4%Pt/Nb ₂ O ₅ -PO _x	255/54	25-62
55	5	4%Pt/ZrO ₂ -WO _x	245/29	1-17

VI.2. Production d'alcanes lourds par "Aqueous Phase Process"

L'APD/H produit des alcanes dans la gamme C1-C6, qui sont volatils et ne correspondent pas aux molécules présentes dans les coupes diesel et kérosène (hydrocarbures ayant un point d'ébullition compris entre 150 et 360°C). Ces coupes étant en consommation relative croissante par rapport à l'essence, Huber et coll. ont alors imaginé des procédés pour augmenter la taille des chaînes carbonées selon lesquels les sucres forment des liaisons C-C par condensation aldolique avant l'étape de l'APD/H, ce qui permet d'obtenir des alcanes C7-C15 à partir de glucose, en phase aqueuse, à basse température.^{10, 103, 104} Ce procédé s'appelle Aqueous Phase Process (APP) ; il rend possible la synthèse de carburants issus à 100 % de la biomasse, pouvant être distribués et utilisés dans les systèmes existants.

D'autres voies de production d'alcanes lourds sont envisagées. Ainsi une valorisation multi-étapes de composés monofonctionnels issus d'une réaction partielle d'APD/H permettrait d'obtenir des bases essences, kérosène et diesel.⁹⁹

Une autre voie pour obtenir des alcanes lourds par conversion de polyols en phase aqueuse consiste à coupler l'APR avec une réaction de Fischer-Tropsch. En effet, l'APR de polyols peut donner un gaz proche du gaz de synthèse ($H_2 + CO$) si la réaction de WGS est minimisée. Ce gaz de synthèse peut ensuite être converti en alcanes par réaction de Fischer-Tropsch et donner une gamme d'hydrocarbures variable en fonction des conditions opératoires. Ce procédé nécessite l'utilisation de deux catalyseurs mais d'un seul réacteur ; il est neutre thermiquement.⁹¹

VI.3. Production de molécules pour l'industrie chimique

La production de molécules fonctionnalisées à partir de sorbitol ou de glycérol est envisageable. En effet, les intermédiaires réactionnels de l'APD/H identifiés par Li et Huber²³ peuvent être valorisés en tant que tels en industrie. A partir de sorbitol, on peut obtenir des alcools, cétones, éthers, etc. qui peuvent ensuite alimenter toutes les filières de l'industrie chimique.⁹⁹

En particulier, la déshydratation de sorbitol donne des composés furaniques (HMF, furfural) pouvant être utilisés comme solvants, ou comme réactifs de réactions de polymérisations pour former des biopolymères⁴⁰. Le sorbitol peut aussi être transformé en polyols légers (désoxyhexitols de quatre à six atomes de carbone) utilisés dans la synthèse d'alkydes* grâce à un catalyseur métallique supporté.¹⁰⁵

La transformation du glycérol en phase aqueuse peut être orientée vers la production d'éthylène glycol, de 1,2-propanediol ou de 1,3-propanediol pour l'industrie chimique^{73, 106} en utilisant des catalyseurs bifonctionnels proches de ceux de l'APD/H.

VI.4. Bioraffineries

Le concept de bioraffinerie a été défini par le NREL (laboratoire américain de l'énergie renouvelable) comme "une infrastructure intégrant des procédés de conversion de biomasse et des

* alkyde : polyester modifié par l'addition d'acides gras et d'autres composés, utilisé comme liant dans les peintures et vernis. Le terme alkyde est la contraction d'alcool et acide [carboxylique].

équipements permettant de produire des carburants, des produits chimiques et de l'énergie à partir de biomasse".⁴⁰

Les bioraffineries utilisent de nouveaux procédés issus de la chimie verte¹⁰⁷ (catalyse enzymatique, catalyse hétérogène, milieu aqueux liquide et supercritique...), amorçant la transition vers de nouvelles technologies plus efficaces énergétiquement et plus respectueuses de l'environnement.

Comme pour les raffineries classiques, le développement des bioraffineries doit être accompagné d'un effort de recherche fondamentale pour mieux comprendre les procédés et les réactions mis en œuvre. Alors que les raffineries pétrolières ont plus de cinquante ans de recherche et développement, les bioraffineries en sont encore à un stade très précoce.

Dans le contexte d'une bioraffinerie, l'APR permet de produire l'hydrogène nécessaire aux procédés d'hydrogénation à partir de biomasse. L'APD/H peut être calibrée pour permettre une orientation vers différents produits pour l'industrie chimique ou pour les transports.^{108, 109}

Il existe à l'heure actuelle plusieurs bioraffineries dans le monde, dont celle de Lestrem en France. La société Virent, exploitante des principaux brevets de l'APR et de l'APD/H, a pour objectif de démontrer la faisabilité des procédés en phase aqueuse (dont le nom commercial est "bioforming") à l'échelle industrielle, pour produire des biocarburants (essence, diesel, kérosène) de l'hydrogène et des produits chimiques (en particulier du propylène glycol).¹¹⁰

VII. Conclusions de l'étude bibliographique et démarche de la thèse

La réactivité des polyols est complexe et encore mal comprise aujourd'hui. Les études mécanistiques sont peu nombreuses et parfois contradictoires, ce qui peut être expliqué par la variété des conditions expérimentales et des types de catalyseurs utilisés.

Au cours de la transformation du sorbitol en phase aqueuse, la présence de produits de réactions multiples témoigne de la contribution des différents mécanismes cités dans la littérature. Les études expérimentales montrent également que la formulation du catalyseur est un levier pour orienter les chemins réactionnels vers la production sélective de certains produits.

À l'heure actuelle, la littérature de la transformation du sorbitol en phase aqueuse s'appuie essentiellement sur le catalyseur Pt/SiO₂-Al₂O₃ et comporte très peu d'études comparatives de catalyseurs. Cependant, il est possible de tirer quelques conclusions d'une revue attentive des travaux sur la transformation des polyols.

- Les catalyseurs à base de zéolithes, de cérine, de silice ou d'alumine ne seraient pas stables en conditions hydrothermales. Bien que certaines zéolithes présentent des propriétés acides intéressantes, il semblerait donc que ce type de support ne soit pas adapté à l'APD/H.
- Les supports présentant une bonne stabilité en milieu aqueux sont les supports carbonés, les oxydes de titane et les zircons. Les oxydes dopés préparés à partir de ces supports présentent en règle générale une bonne stabilité et une activité pour la déshydratation. Enfin, les supports à base de niobium ont fait l'objet de quelques publications et il semblerait que ces solides soient stables et que leur acidité soit exaltée par le milieu aqueux.
- Le métal le plus utilisé dans la littérature est le platine, connu pour ses propriétés hydrogénantes et déshydrogénantes ; il semble de plus actif pour la réaction de Water Gas Shift dans les conditions opératoires. Cependant, la stabilité du platine dans l'eau est mal connue. D'autres métaux ont été testés : les plus prometteurs sont le ruthénium et le rhodium qui présentent une bonne activité pour l'APD/H. Des métaux moins actifs comme le palladium ou l'iridium pourraient aussi se révéler intéressants.

La sélection de catalyseurs hétérogènes pour des réactions en phase aqueuse doit également tenir compte de la stabilité dans l'eau du support, des interactions métal-support, et de la stabilité de la phase métallique.

Les conditions opératoires de la transformation du sorbitol en phase aqueuse (température, pression, vitesse spatiale, pH, apport d'hydrogène) ont un impact important sur l'activité et la sélectivité. La température doit être plutôt haute (comprise entre 240 et 270°C). La pression doit être forte pour maintenir la phase aqueuse à l'état liquide et défavoriser les réactions productrices d'hydrogène, une pression partielle d'hydrogène peut être appliquée pour favoriser les réactions d'hydrogénation. La vitesse spatiale doit être suffisamment faible pour permettre la conversion du réactif, dans le cas d'une réaction orientée vers la production d'alcanes ; à l'inverse, pour observer les

intermédiaires réactionnels de l'APD/H, une vitesse spatiale importante peut être utilisée. Enfin, un pH acide favorise la déshydratation.

Les éléments de la littérature ont conduit à l'élaboration d'une démarche méthodologique pour la thèse :

- Choix des réactifs

Le glucose a dans un premier temps été envisagé comme réactif, mais le fait qu'il possède une insaturation complexifie le schéma réactionnel et diminue la sélectivité en alcanes. De plus, il est difficile à manipuler (réactions de caramélisation à basse température, etc.).

Il a donc été décidé d'utiliser un polyol comme molécule modèle des sucres hydrogénés issus de la biomasse lignocellulosique. La comparaison des polyols ayant des longueurs de chaîne carbonée différentes montre que la sélectivité en hydrogène diminue quand la taille de la molécule augmente. La sélectivité en alcanes évolue inversement.⁸ Le sorbitol a donc été choisi comme objet d'étude afin de permettre la formation d'alcanes longs (6 atomes de carbone au maximum) et de favoriser la sélectivité en hydrocarbures. Le sorbitol permet de plus des réactions de cyclodéshydratation, ce qui n'est pas possible avec des molécules plus simples comme le glycérol.

- Choix des outils de test catalytique

Plusieurs tests catalytiques ont été mis au point dans le but de répondre aux objectifs de la thèse. L'étude bibliographique a montré que la sélection de catalyseurs hétérogènes pour des réactions en phase aqueuse doit tenir compte de la stabilité dans l'eau du support, des interactions métal-support et de la stabilité de la phase métallique. Les supports et les catalyseurs sont donc d'abord testés en milieu hydrothermal neutre (en autoclave, dans de l'eau liquide) et caractérisés après test, afin de déterminer quel est l'impact de l'eau sur leurs propriétés physico-chimiques. Les catalyseurs les moins stables sont éliminés à cette étape.

Ensuite, un test catalytique a été conçu pour étudier la réaction de transformation du sorbitol en phase aqueuse. Des essais préliminaires en autoclave ont montré que ce type de réacteur n'était pas adapté pour la transformation du sorbitol : l'agitation est insuffisante pour permettre un bon contact gaz/catalyseur/sorbitol en solution et la charge utilisée est en trop faible quantité et/ou trop peu concentrée pour permettre l'observation d'une phase organique.

Un test catalytique en lit fixe a donc été mis au point, en s'appuyant sur les essais préliminaires en autoclave et sur des données de la littérature.⁹³ Ce test permet d'étudier sur plusieurs jours la transformation du sorbitol avec ou sans apport d'hydrogène, avec un catalyseur sous forme de poudre calibrée qui peut être récupéré en fin de test.

Le test catalytique en lit fixe génère des effluents liquides et gazeux contenant de nombreux composés, oxygénés ou non. Le développement de méthodes pour l'analyse de ces composés en utilisant les outils à disposition à IFPEN (GC et HPLC principalement) fait partie intégrante de la démarche méthodologique de la thèse.

Enfin, un test modèle d'acidité en phase aqueuse a été utilisé pour comprendre la réactivité des sites acides présents en particulier sur les oxydes tungstés. La déshydratation du cyclohexanol a ainsi été étudiée comme réaction modèle. Ce test s'effectue en autoclave et dure quelques heures.

Toutes ces méthodes sont décrites en détail dans le **chapitre 2**.

- Choix des catalyseurs

À l'heure actuelle, la littérature sur la transformation du sorbitol en phase aqueuse s'appuie essentiellement sur le catalyseur Pt/SiO₂-Al₂O₃ et comporte très peu d'études comparatives de catalyseurs. Comme dit précédemment, le platine est connu pour ses propriétés hydrogénantes et déshydrogénantes, ainsi que pour son efficacité pour la réaction de Water Gas Shift dans les conditions opératoires de la transformation du sorbitol.

C'est pourquoi le premier catalyseur étudié dans cette thèse est à base de platine supporté sur silice-alumine, choisi comme le catalyseur de référence pour l'APD/H du sorbitol. Il a été utilisé notamment pour la mise au point de l'unité de test catalytique. L'équilibre acide-métal de ce système catalytique a également été étudié en diluant le catalyseur bifonctionnel dans de la silice-alumine afin d'augmenter le ratio sites acides/sites métalliques (**chapitre 3**).

D'autres phases métalliques déposées sur silice-alumine ont ensuite été étudiées pour observer l'influence de la nature du métal sur la stabilité et la sélectivité du catalyseur bifonctionnel. Le ruthénium a ainsi remplacé le platine, puis des catalyseurs bimétalliques ruthénium-platine et rhénium-platine ont ensuite été préparés et testés (**chapitre 4**).

Il a ensuite été décidé de faire varier la composition du système catalytique en changeant la nature des phases acide et métallique afin d'identifier le couple phase acide-métal permettant d'orienter le plus sélectivement la réaction de transformation du sorbitol vers la production d'alcanes (**chapitre 5**).

Les performances catalytiques de ces catalyseurs ont été évaluées en utilisant des mélanges mécaniques où phase métallique (imprégnée sur un support inerte) et phase acide sont dissociées.

Plusieurs solides acides ont été envisagés. La stabilité en milieu hydrothermal a été un critère de choix déterminant. Les oxydes mixtes (par exemple ZrO₂-TiO₂ et ZrO₂-Al₂O₃) et les oxydes dopés avec des métaux de transitions (Mo, W, etc.) sont des solides acides ou acido-basiques qui peuvent se révéler intéressants. Parmi ceux-ci, les oxydes dopés au tungstène ont fait l'objet de travaux sur la valorisation de biomasse en phase aqueuse qui ont montré que ces catalyseurs étaient stables et actifs en milieu hydrothermal.¹¹¹ Ils ont également été étudiés lors d'un stage en appui de la thèse. Quatre oxydes tungstés ont donc été sélectionnés comme des phases acides à fort potentiel à la suite de ces travaux : Al₂O₃-WO_x, TiO₂-WO_x, ZrO₂-WO_x (ce dernier sous deux formes différentes). Parmi les métaux autres que le platine présentés comme intéressants dans la littérature (ruthénium, rhodium, très actifs, palladium et iridium, peu actifs mais sélectifs), le palladium et l'iridium ont été sélectionnés car ils présentent une bonne sélectivité pour l'hydrogénation. L'activité de la phase métallique n'est pas recherchée ici, la conversion étant très élevée quel que soit le catalyseur utilisé.

Cette étape devrait conduire à l'identification du couple acide-métal optimal. Ce couple sera ensuite étudié en détail, notamment du point de vue de l'équilibre acide-métal et de la réactivité. De nouvelles charges correspondant à des composés intermédiaires de la réaction sorbitol → hexane ont ainsi été utilisées pour mieux comprendre cette réaction (**chapitre 6**).

Références

- 1 Zartman W.H. et Adkins H., Hydrogenolysis of Sugars, *Journal of the American Chemical Society*, 1933, **55**, pp.4559-4563
- 2 Clark I., Hydrogenolysis of Sorbitol, *Industrial & Engineering Chemistry*, 1958, **50**, pp.1125-1126
- 3 Kawai M., Kawai T. et Tamaru K., Production of hydrogen and hydrocarbon from cellulose and water, *Chemistry Letters*, 1981, **10**, pp.1185-1188
- 4 Chen N.Y., Degnan T.F. et Koenig L.R., Liquid fuels from carbohydrates, *Chemtech*, 1986, **16**, pp.506-511
- 5 Montassier C., Giraud D., Barbier J. et Boitiaux J.P., Polyol transformation by liquid-phase heterogeneous catalysis over metals, *Bulletin de la Société Chimique de France*, 1989, **2**, pp.148-155
- 6 Giraud D. *Etude de l'hydrogénolyse catalytique de polyols en phase liquide -Thèse-*, Doctorat de Catalyse Organique : Université de Poitiers. 1986.
- 7 Montassier C., Menezo J.C., Moukolo J., Naja J., Hoang L.C., Barbier J. et Boitiaux J.P., Polyol conversions into furanic derivatives on bimetallic catalysts - Cu-Ru, Cu-Pt and Ru-Cu, *Journal of Molecular Catalysis*, 1991, **70**, pp.65-84
- 8 Cortright R.D., Davda R.R. et Dumesic J.A., Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water, *Nature*, 2002, **418**, pp.964-967
- 9 Huber G.W., Cortright R.D. et Dumesic J.A., Renewable alkanes by aqueous-phase reforming of biomass-derived oxygenates, *Angewandte Chemie-International Edition*, 2004, **43**, pp.1549-1551
- 10 Huber G.W., Chheda J.N., Barrett C.J. et Dumesic J.A., Production of liquid alkanes by aqueous-phase processing of biomass-derived carbohydrates, *Science*, 2005, **308**, pp.1446-1450
- 11 Huber G.W. et Dumesic J.A., An overview of aqueous-phase catalytic processes for production of hydrogen and alkanes in a biorefinery, *Catalysis Today*, 2006, **111**, pp.119-132
- 12 Huber G.W., Iborra S. et Corma A., Synthesis of transportation fuels from biomass : chemistry, catalysts, and engineering, *Chemical Reviews*, 2009, **106**, pp.4044-4098
- 13 Davda R.R. et Dumesic J.A., Renewable hydrogen by aqueous-phase reforming of glucose, *Chemical Communications*, 2004, pp.36-37
- 14 Liu J., Chu X., Zhu L., Hu J., Dai R., Xie S., Pei Y., Yan S., Qiao M. et Fan K., Simultaneous Aqueous-Phase Reforming and KOH Carbonation to Produce CO_x-Free Hydrogen in a Single Reactor, *Chemsuschem*, 2010, **3**, pp.803-806
- 15 James O.O., Maity S., Mesubi M.A., Ogunniran K.O., Siyanbola T.O., Sahu S. et Chaubey R., Towards reforming technologies for production of hydrogen exclusively from renewable resources, *Green Chemistry*, 2011, **13**, pp.2272-2284

- 16 Davda R.R., Shabaker J.W., Huber G.W., Cortright R.D. et Dumesic J.A., A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts, *Applied Catalysis B-Environmental*, 2005, **56**, pp.171-186
- 17 Montassier C., Menezes J.C., Hoang L.C., Renaud C. et Barbier J., Aqueous polyol conversions on ruthenium and on sulfur-modified ruthenium, *Journal of Molecular Catalysis*, 1991, **70**, pp.99-110
- 18 Maris E.P. et Davis R.J., Hydrogenolysis of glycerol over carbon-supported Ru and Pt catalysts, *Journal of Catalysis*, 2007, **249**, pp.328-337
- 19 Nakagawa Y. et Tomishige K., Heterogeneous catalysis of the glycerol hydrogenolysis, *Catalysis Science & Technology*, 2011, **1**, pp.179-190
- 20 Ten Dam J. et Hanefeld U., Renewable chemicals: dehydroxylation of glycerol and polyols, *Chemsuschem*, 2011, **4**, pp.1017-1034
- 21 Sohounloue D.K., Montassier C. et Barbier J., Catalytic hydrogenolysis of sorbitol, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 1983, **22**, pp.391-397
- 22 Ekou T., Flura A.I., Ekou L., Espécel C. et Royer S., Selective hydrogenation of citral to unsaturated alcohols over mesoporous Pt/Ti-Al₂O₃ catalysts. Effect of the reduction temperature and of the Ge addition, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2012, **353-354**, pp.148-155
- 23 Li N. et Huber G.W., Aqueous-phase hydrodeoxygenation of sorbitol with Pt/SiO₂-Al₂O₃: Identification of reaction intermediates, *Journal of Catalysis*, 2010, **207**, pp.48-59
- 24 Qin L.Z., Song M.J. et Chen C.L., Aqueous-phase deoxygenation of glycerol to 1,3-propanediol over Pt/WO₃/ZrO₂ catalysts in a fixed-bed reactor, *Green Chemistry*, 2010, **12**, pp.1466-1472
- 25 Amada Y., Shinmi Y., Koso S., Kubota T., Nakagawa Y. et Tomishige K., Reaction mechanism of the glycerol hydrogenolysis to 1,3-propanediol over Ir-ReO_x/SiO₂ catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, **105**, pp.117-127
- 26 D'Hondt E., de Vyver S.V., Sels B.F. et Jacobs P.A., Catalytic glycerol conversion into 1,2-propanediol in absence of added hydrogen, *Chemical Communications*, 2008, **45**, pp.6011-6012
- 27 Miyazawa T., Koso S., Kunimori K. et Tomishige K., Development of a Ru/C catalyst for glycerol hydrogenolysis in combination with an ion-exchange resin, *Applied Catalysis A: General*, 2007, **318**, pp.244-251
- 28 Peng B., Zhao C., Mejia-Centeno I., Fuentes G.A., Jentys A. et Lercher J.A., Comparison of kinetics and reaction pathways for hydrodeoxygenation of C₃ alcohols on Pt/Al₂O₃, *Catalysis Today*, 2012, **183**, pp.3-9
- 29 Otey F. et Mehlretter C., Notes- A Simple Preparation of 1,4-Anhydroerythritol, *The Journal of Organic Chemistry*, 1961, **26**, p.1673
- 30 Montassier C., Menezes J.C., Naja J., Granger P., Barbier J., Sarrazin P. et Didillon B., Polyol Conversion Into Furanic Derivatives on Bimetallic Catalysts, Nature of the Catalytic Sites, *Journal of Molecular Catalysis*, 1994, **91**, pp.119-128

- 31 Montassier C., Dumas J.M., Granger P. et Barbier J., Deactivation of supported copper-based catalysts during polyol conversion in aqueous-phase, *Applied Catalysis A-General*, 1995, **121**, pp.231-244
- 32 Ligthart G.B.W.L., Meijer R.H., Donners M.P.J., Meuldijk J., Vekemans J.A.J.M. et Hulshof L.A., Highly sustainable catalytic dehydrogenation of alcohols with evolution of hydrogen gas, *Tetrahedron Letters*, 2003, **44**, pp.1507-1509
- 33 Alcala R., Mavrikakis M., Dumesic J.A. et Dumesic J.A., DFT studies for cleavage of C-C and C-O bonds in surface species derived from ethanol on Pt(111), *Journal of Catalysis*, 2003, **218**, pp.178-190
- 34 Murata K., Takahara I. et Inaba M., Propane formation by aqueous-phase reforming of glycerol over Pt/H-ZSM5 catalysts, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 2008, **93**, pp.59-66
- 35 Liu B. et Greeley J., Decomposition Pathways of Glycerol via C-H, O-H, and C-C Bond Scission on Pt(111): A Density Functional Theory Study, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**, pp.19702-19709
- 36 Shabaker J.W., Huber G.W. et Dumesic J.A., Aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over Sn-modified Ni catalysts, *Journal of Catalysis*, 2004, **222**, pp.180-191
- 37 Wawrzetz A., Peng B., Hrabar A., Jentys A., Lemonidou A.A. et Lercher J.A., Towards understanding the bifunctional hydrodeoxygenation and aqueous phase reforming of glycerol, *Journal of Catalysis*, 2010, **269**, pp.411-420
- 38 Kirilin A.V., Tokarev A.V., Murzina E.V., Kustov L.M., Mikkola J.P. et Murzin D.Y., Reaction products and transformations of intermediates in the aqueous-phase reforming of sorbitol, *Chemosuschem*, 2010, **3**, pp.708-718
- 39 Pescarmona P.P., Janssen K.P.F., Delaet C., Stroobants C., Houthoofd K., Philippaerts A., De Jonghe C., Paul J.S., Jacobs P.A. et Sels B.F., Zeolite-catalysed conversion of C3 sugars to alkyl lactates, *Green Chemistry*, 2010, **12**, pp.1083-1089
- 40 Chheda J.N., Huber G.W. et Dumesic J.A., Liquid-phase catalytic processing of biomass-derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals, *Angewandte Chemie-International Edition*, 2007, **46**, pp.7164-7183
- 41 Anastas P.T., Warner J.C., *Green Chemistry: Theory and Practice*, in Oxford University Press, 1998
- 42 Chaminand J., Djakovitch L., Gallezot P., Marion P., Pinel C. et Rosier C., Glycerol hydrogenolysis on heterogeneous catalysts, *Green Chemistry*, 2004, **6**, pp.359-361
- 43 Heras J.M. et Viscido L., The Behavior of water on metal-surfaces, *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 1988, **30**, pp.281-338
- 44 West R.M., Braden D.J. et Dumesic J.A., Dehydration of butanol to butene over solid acid catalysts in high water environments, *Journal of Catalysis*, 2009, **262**, pp.134-143
- 45 Shinohara Y., Nakajima T. et Suzuki S., A theoretical study of the dehydration and the dehydrogenation processes of alcohols on metal oxides using MOPAC, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 1999, **460**, pp.231-244

- 46 Granger P., Dumas J.M., Montassier C. et Barbier J., Stabilité en phase aqueuse de catalyseurs à base de cuivre, *Bulletin de la Société Chimique de France*, 1995, **92**, pp.1557-1575
- 47 Hoang L.C., Menezo J.C., Montassier C. et Barbier J., Stability in aqueous phase of ruthenium catalysts, *Bulletin de la Société Chimique de France*, 1991, pp.491-495
- 48 Wen G., Xu Y., Xu Z. et Tian Z., Characterization and catalytic properties of the Ni/Al₂O₃ catalysts for aqueous-phase reforming of glucose, *Catalysis Letters*, 2009, **129**, pp.250-257
- 49 Besson M. et Gallezot P., Deactivation of metal catalysts in liquid phase organic reactions, *Catalysis Today*, 2003, **81**, pp.547-559
- 50 Doudah A., Marecot P., Labruquere S. et Barbier J., Stability of supported platinum catalysts in aqueous phase under hydrogen atmosphere, *Applied Catalysis A-General*, 2001, **210**, pp.111-120
- 51 Bedrane S., Descorme C. et Duprez D., An optimized route for the preparation of well dispersed supported ruthenium catalysts, *J.Mater.Chem*, 2002, **12**, pp.1563-1567
- 52 Menezo J.C., Hoang L.C., Montassier C., Barbier J. et Boitiaux J.P., Préparation et caractérisation de catalyseurs à base de ruthénium supporté, *Bulletin de la Société Chimique de France*, 1993, **130**, pp.493-500
- 53 Ketchie W.C., Maris E.P. et Davis R.J., In-situ X-ray absorption spectroscopy of supported Ru catalysts in the aqueous phase, *Chemistry of Materials*, 2007, **19**, pp.3406-3411
- 54 Ravenelle R.M., Schuber F., D'Amico A., Danilina N., van Bokhoven J.A., Lercher J.A., Jones C.W. et Sievers C., Stability of Zeolites in Hot Liquid Water, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**, pp.19582-19595
- 55 Li N., Tompsett G.A. et Huber G.W., Renewable high-octane gasoline by aqueous-phase hydrodeoxygenation of C5 and C6 carbohydrates over Pt/zirconium phosphate catalysts, *ChemSuschem*, 2010, **3**, pp.1154-1157
- 56 Gandarias I., Arias P.L., Requies J., G³emez M.B. et Fierro J.L.G., Hydrogenolysis of glycerol to propanediols over a Pt/ASA catalyst: The role of acid and metal sites on product selectivity and the reaction mechanism, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, **97**, pp.248-256
- 57 Ravenelle R.M., Copeland J.R., Kim W.G., Crittenden J.C. et Sievers C., Structural Changes of γ -Al₂O₃-Supported Catalysts in Hot Liquid Water, *ACS Catalysis*, 2011, **1**, pp.552-561
- 58 Ravenelle R., Copeland J., Van Pelt A., Crittenden J. et Sievers C., Stability of Pt/Al₂O₃ Catalysts in Model Biomass Solutions, *Topics in Catalysis*, 2012, **55**, pp.162-174
- 59 Ravenelle R.M., Diallo F.Z., Crittenden J.C. et Sievers C., Effects of Metal Precursors on the Stability and Observed Reactivity of Pt/ γ -Al₂O₃ Catalysts in Aqueous Phase Reactions, *ChemCatChem*, 2012, **4**, pp.492-494
- 60 Carniti P., Gervasini A. et Marzo M., Silica-niobia oxides as viable acid catalysts in water: Effective vs. intrinsic acidity, *Catalysis Today*, 2010, **152**, pp.42-47
- 61 Shabaker J.W., Huber G.W., Davda R.R., Cortright R.D. et Dumesic J.A., Aqueous-phase reforming of ethylene glycol over supported platinum catalysts, *Catalysis Letters*, 2003, **88**, pp.1-8

- 62 Vispute T.P. et Huber G.W., Production of hydrogen, alkanes and polyols by aqueous phase processing of wood-derived pyrolysis oils, *Green Chemistry*, 2009, **11**, pp.1433-1445
- 63 West R.M., Tucker M.H., Braden D.J. et Dumesic J.A., Production of alkanes from biomass derived carbohydrates on bi-functional catalysts employing niobium-based supports, *Catalysis Communications*, 2009, **10**, pp.1743-1746
- 64 Banu M., Sivasanker S., Sankaranarayanan T.M. et Venuvanalingam P., Hydrogenolysis of sorbitol over Ni and Pt loaded on NaY, *Catalysis Communications*, 2011, **12**, pp.673-677
- 65 Zhao L., Zhou J.H., Sui Z.J. et Zhou X.G., Hydrogenolysis of sorbitol to glycols over carbon nanofiber supported ruthenium catalyst, *Chemical Engineering Science*, 2010, **65**, pp.30-35
- 66 Zhang Q., Qiu K., Li B., Jiang T., Zhang X., Ma L. et Wang T., Isoparaffin production by aqueous phase processing of sorbitol over the Ni/HZSM-5 catalysts: Effect of the calcination temperature of the catalyst, *Fuel*, 2011, **90**, pp.3468-3472
- 67 Sun P., Yu D., Hu Y., Tang Z., Xia J., Li H. et Huang H., H₃PW₁₂O₄₀/SiO₂ for sorbitol dehydration to isosorbide: High efficient and reusable solid acid catalyst, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2011, **28**, pp.99-105
- 68 Shabaker J.W., Davda R.R., Huber G.W., Cortright R.D. et Dumesic J.A., Aqueous-phase reforming of methanol and ethylene glycol over alumina-supported platinum catalysts, *Journal of Catalysis*, 2003, **215**, pp.344-352
- 69 Gong L., Lu Y., Ding Y., Lin R., Li J., Dong W., Wang T. et Chen W., Selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over a Pt/WO₃/TiO₂/SiO₂ catalyst in aqueous media, *Applied Catalysis A: General*, 2010, **390**, pp.119-126
- 70 Wen G., Xu Y., Ma H., Xu Z. et Tian Z., Production of hydrogen by aqueous-phase reforming of glycerol, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, **33**, pp.6657-6666
- 71 Weingarten R., Tompsett G.A., Conner J. et Huber G.W., Design of solid acid catalysts for aqueous-phase dehydration of carbohydrates: The role of Lewis and Bronsted acid sites, *Journal of Catalysis*, 2011, **279**, pp.174-182
- 72 Zhou J.H., Zhang M.G., Zhao L., Li P., Zhou X.G. et Yuan W.K., Carbon nanofiber/graphite-felt composite supported Ru catalysts for hydrogenolysis of sorbitol, *Catalysis Today*, 2009, **147**, Supplement, p.S225-S229
- 73 Miyazawa T., Kusunoki Y., Kunimori K. et Tomishige K., Glycerol conversion in the aqueous solution under hydrogen over Ru/C plus an ion-exchange resin and its reaction mechanism, *Journal of Catalysis*, 2006, **240**, pp.213-221
- 74 Soares R.R., Simonetti D.A. et Dumesic J.A., Glycerol as a source for fuels and chemicals by low-temperature catalytic processing, *Angewandte Chemie-International Edition*, 2006, **45**, pp.3982-3985
- 75 Bandura A.V. et Lvov S.N., The Ionization Constant of Water over Wide Ranges of Temperature and Density, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2006, **35**, pp.15-30
- 76 Tanksale A., Beltramini J.N. et Lu G.M., A review of catalytic hydrogen production processes from biomass, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010, **14**, pp.166-182

- 77 Davda R.R., Shabaker J.W., Huber G.W., Cortright R.D. et Dumesic J.A., Aqueous-phase reforming of ethylene glycol on silica-supported metal catalysts, *Applied Catalysis B-Environmental*, 2003, **43**, pp.13-26
- 78 Somorjai G.A., *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, éd Wiley, 1994
- 79 Iriondo A., Barrio V.L., Cambra J.F., Arias P.L., Guemez M.B., Navarro R.M., Sanchez-Sanchez M.C. et Fierro J.L.G., Hydrogen production from glycerol over nickel catalysts supported on Al₂O₃ modified by Mg, Zr, Ce or La, *Topics in Catalysis*, 2008, **49**, pp.46-58
- 80 Zhu L.J., Guo P.J., Chu X.W., Yan S.R., Qiao M.H., Fan K.N., Zhang X.X. et Zong B.N., An environmentally benign and catalytically efficient non-pyrophoric Ni catalyst for aqueous-phase reforming of ethylene glycol, *Green Chemistry*, 2008, **10**, pp.1323-1330
- 81 Lehnert K. et Claus P., Influence of Pt particle size and support type on the aqueous-phase reforming of glycerol, *Catalysis Communications*, 2008, **9**, pp.2543-2546
- 82 Montassier C., Menezo J.C., Naja J., Barbier J., Dominguez J.M., Sarrazin P. et Didillon B., Preparation and Characterization of Copper-Based Bimetallic Catalysts, *Journal of Molecular Catalysis*, 1994, **91**, pp.107-117
- 83 Huber G.W., Shabaker J.W., Evans S.T. et Dumesic J.A., Aqueous-phase reforming of ethylene glycol over supported Pt and Pd bimetallic catalysts, *Applied Catalysis B-Environmental*, 2006, **62**, pp.226-235
- 84 Kunkes E.L., Soares R.R., Simonetti D.A. et Dumesic J.A., An integrated catalytic approach for the production of hydrogen by glycerol reforming coupled with water-gas shift, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, **90**, pp.693-698
- 85 Kunkes E.L., Simonetti D.A., Dumesic J.A., Pyrz W.D., Murillo L.E., Chen J.G. et Buttrey D.J., The role of rhenium in the conversion of glycerol to synthesis gas over carbon supported platinum-rhenium catalysts, *Journal of Catalysis*, 2008, **260**, pp.164-177
- 86 Shabaker J.W., Simonetti D.A., Cortright R.D. et Dumesic J.A., Sn-modified Ni catalysts for aqueous-phase reforming: Characterization and deactivation studies, *Journal of Catalysis*, 2005, **231**, pp.67-76
- 87 Huber G.W., Shabaker J.W. et Dumesic J.A., Raney Ni-Sn catalyst for H₂ production from biomass-derived hydrocarbons, *Science*, 2003, **300**, pp.2075-2077
- 88 Shabaker J.W. et Dumesic J.A., Kinetics of aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons: Pt/Al₂O₃ and Sn-modified Ni catalysts, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, **43**, pp.3105-3112
- 89 Tanksale A., Zhou C.H., Beltramini J.N. et Lu G.Q., Hydrogen production by aqueous phase reforming of sorbitol using bimetallic Ni-Pt catalysts: metal support interaction, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 2009, **65**, pp.83-88
- 90 Maris E.P., Ketchie W.C., Murayama M. et Davis R.J., Glycerol hydrogenolysis on carbon-supported PtRu and AuRu bimetallic catalysts, *Journal of Catalysis*, 2007, **251**, pp.281-294
- 91 Simonetti D.A. et Dumesic J.A., Catalytic production of liquid fuels from biomass-derived hydrocarbons : catalytic coupling at multiple length scales, *Catalysis Reviews*, 2009, **51**, pp.441-484

- 92 Balaraju M., Rekha V., Prasad P., Devi B., Prasad R. et Lingaiah N., Influence of solid acids as co-catalysts on glycerol hydrogenolysis to propylene glycol over Ru/C catalysts, *Applied Catalysis A-General*, 2009, **354**, pp.82-87
- 93 Huber G.W. *Renewable hydrogen and liquid alkanes from aqueous-phase processing of biomass-derived carbohydrates - Thèse-*, Chemical Engineering PhD : University of Wisconsin-Madison. 2005.
- 94 Li N., Tompsett G.A., Zhang T., Shi J., Wyman C.E. et Huber G.W., Renewable gasoline from aqueous phase hydrodeoxygenation of aqueous sugar solutions prepared by hydrolysis of maple wood, *Green Chemistry*, 2011, **13**, pp.91-101
- 95 Hayduk W. et Laudie H., Solubilities of gases in water and other associated solvents, *AIChE*, 1973, **19**, pp.1233-1238
- 96 de Hemptinne J.C. *Effet de la présence de molécules d'oxygénés pour la solubilité de l'hydrogène dans l'eau*. 2011. Note technique IFPEN réf NT R0740R-JCDH/mj-154/11.
- 97 Luo N.J., Fu X.W., Cao F.H., Xiao T.C. et Edwards P.P., Glycerol aqueous phase reforming for hydrogen generation over Pt catalyst - Effect of catalyst composition and reaction conditions, *Fuel*, 2008, **87**, pp.3483-3489
- 98 Blommel P.G., Keenan G.R. et Rozmiarek R.T., Catalytic conversion of sugar into conventional gasoline, diesel, jet fuel, and other hydrocarbons, *International Sugar Journal*, 2012, **110**, pp.672-679
- 99 Kunkes E.L., Simonetti D.A., West R.M., Serrano-Ruiz J.C., Gartner C.A. et Dumesic J.A., Catalytic conversion of biomass to monofunctional hydrocarbons and targeted liquid-fuel classes, *Science*, 2008, **322**, pp.417-421
- 100 Marcilly C., *Catalyse Acido-Basique : application au Raffinage et à la Pétrochimie*, éd. Technip, 2003.
- 101 de Klerk A., Leckel D.O. et Prinsloo N.M., Butene Oligomerization by Phosphoric Acid Catalysis: Separating the Effects of Temperature and Catalyst Hydration on Product Selectivity, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, **45**, pp.6127-6136
- 102 Dumesic, J. A., Simonetti, D. A., and Kunkes, E. L. Single-reactor process for producing liquid-phase organic compounds from biomass. US Patent US2009/0255171A1.
- 103 Simonetti D.A. et Dumesic J.A., Catalytic Strategies for Changing the Energy Content and Achieving C-C Coupling in Biomass-Derived Oxygenated Hydrocarbons, *Chemsuschem*, 2008, **1**, pp.725-733
- 104 West R.M., Kunkes E.L., Simonetti D.A. et Dumesic J.A., Catalytic conversion of biomass-derived carbohydrates to fuels and chemicals by formation and upgrading of mono-functional hydrocarbon intermediates, *Catalysis Today*, 2009, **147**, pp.115-125
- 105 Blanc B., Bourrel A., Gallezot P., Haas T. et Taylor P., Starch-derived polyols for polymer technologies : preparation by hydrogenolysis on metal catalysts, *Green Chemistry*, 2000, **2**, pp.89-91

- 106 Kusunoki Y., Miyazawa T., Kunimori K. et Tomishige K., Highly active metal-acid bifunctional catalyst system for hydrogenolysis of glycerol under mild reaction conditions, *Catalysis Communications*, 2005, **6**, pp.645-649
- 107 Lin Y.C. et Huber G.W., The critical role of heterogeneous catalysis in lignocellulosic biomass conversion, *Energy and Environmental Science*, 2009, **2**, pp.68-80
- 108 Gallezot P., Process options for converting renewable feedstocks to bioproducts, *Green Chemistry*, 2007, **9**, pp.295-302
- 109 Chheda J.N. et Dumesic J.A., An overview of dehydration, aldol-condensation and hydrogenation processes for production of liquid alkanes from biomass-derived carbohydrates, *Catalysis Today*, 2007, **123**, pp.59-70
- 110 www.virent.com. 2012.
- 111 Chambon F., Rataboul F., Pinel C., Cabiac A., Guillon E. et Essayem N., Cellulose hydrothermal conversion promoted by heterogeneous Bronsted and Lewis acids: Remarkable efficiency of solid Lewis acids to produce lactic acid, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, **105**, pp.171-181

CHAPITRE 2
PARTIE EXPÉRIMENTALE

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	59
I. PRÉPARATION DES CATALYSEURS	60
I.1. CATALYSEURS MONOMÉTALLIQUES.....	60
I.2. CATALYSEURS BIMÉTALLIQUES.....	62
I.3. OXYDES DOPÉS AU TUNGSTÈNE.....	62
I.4. PRÉTRAITEMENT DU CATALYSEUR PT/SA	64
II. CARACTÉRISATION DES CATALYSEURS.....	65
II.1. ANALYSE ÉLÉMENTAIRE	65
II.2. DIFFRACTION DES RAYONS X	65
II.3. ADSORPTION-DÉSORPTION D'AZOTE.....	66
II.4. TITRAGE H₂-O₂.....	67
II.5. RÉDUCTION EN TEMPÉRATURE PROGRAMMÉE (TPR).....	68
II.6. DÉSORPTION D'AMMONIAC EN TEMPÉRATURE PROGRAMMÉE (TPD_{NH3})	69
II.7. SPECTROSCOPIE RAMAN.....	69
II.8. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE (MEB ET MET)	70
III. ÉVALUATION DE LA STABILITÉ ET DES PROPRIÉTÉS CATALYTIQUES	71
III.1. TEST DE STABILITÉ HYDROTHERMALE	71
III.2. TEST DE DÉSHYDRATATION DU CYCLOHEXANOL : MESURE DE L'ACIDITÉ DANS L'EAU	71
III.3. TEST DE TRANSFORMATION DU SORBITOL EN LIT FIXE	72
III.3.1. PRÉSENTATION DE L'UNITÉ	72
III.3.2. CHARGEMENT DU RÉACTEUR	73
III.3.3. DÉROULEMENT D'UN TEST	74
III.3.4. FIN DU TEST ET RÉCUPÉRATION DU CATALYSEUR USÉ	75
III.3.5. CALCULS DES CONVERSIONS, DES RENDEMENTS ET DU BILAN CARBONE	75
III.3.6. CALCUL DE LA DISTRIBUTION DU CARBONE AU SEIN D'UNE FAMILLE	77
III.3.7. MÉTHODOLOGIE ANALYTIQUE.....	77
III.3.7.1. Analyse de la phase gaz : GC-TCD et GC-FID	78
III.3.7.2. Analyse de la phase aqueuse par GC-FID.....	81
III.3.7.3. Dosage du sorbitol par HPLC-RI.....	83
III.3.7.4. Dosage du carbone de la phase aqueuse	84
III.3.7.5. Analyse des poly-oxygénés par HPLC	84
III.3.7.6. Analyse des acides carboxyliques par CI.....	86
RÉFÉRENCES	87

Introduction

Les expérimentations de la thèse ont eu lieu à IFPEN, dans le département R065-Catalyse par les Métaux et les solides Acido-Basiques de la direction R06-Catalyse et Séparation. Seule la préparation des catalyseurs bimétalliques (voir partie I.2) a eu lieu à l'IC2MP (Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers, ex-LACCO), dans l'équipe Catalyse par les Métaux.

À IFPEN, les moyens mis à disposition pour la thèse sont :

- les équipements classiques de préparation de catalyseurs (verrerie, four à moufle, four tubulaire, étuve)
- un autoclave de 500 mL pour les traitements hydrothermaux et le test de conversion du cyclohexanol
- une unité de test catalytique en lit fixe couplée à deux chromatographes en phase gaz (GC) équipés d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) et d'un détecteur à conductivité thermique (TCD) non connectés à l'unité en lit fixe
- un chromatographe en phase liquide à haute performance (HPLC) équipé d'un détecteur RI (indice de réfraction).

Le développement d'un test catalytique de transformation du sorbitol en lit fixe a été l'un des objectifs de la première année de thèse. Le développement de méthodes pertinentes d'analyse des produits de transformation du sorbitol s'est poursuivi tout au long de la thèse.

Dans ce chapitre, les méthodes de préparation (partie I) et de caractérisations (partie II) des catalyseurs utilisés pendant la thèse sont présentées, puis les trois tests utilisés pour évaluer la stabilité en milieu hydrothermal ainsi que les propriétés catalytiques de ces solides sont exposés (partie III), en détaillant en particulier les méthodes analytiques.

I. Préparation des catalyseurs

I.1. Catalyseurs monométalliques

Les catalyseurs monométalliques ont été préparés par différentes méthodes de dépôt de précurseurs métalliques sur des supports commerciaux. Les supports utilisés lors de cette thèse sont la silice-alumine siralox30 (SASOL, 30%_{masse} silice) notée SA par la suite et la zircone ZrO₂ monoclinique (MEL Chemicals). La zircone monoclinique a été calcinée avant imprégnation à 400°C sous flux d'air sec. La silice-alumine a été simplement séchée à l'étuve ventilée (110°C) pendant une nuit.

Les méthodes de préparation des catalyseurs ont été choisies en suivant des méthodes déjà existantes à IFPEN (préparation de Pt/SiO₂-Al₂O₃) ou en s'inspirant de méthodes de la littérature présentées dans le Tableau 1.

Tableau 1. Méthodes de préparation de catalyseurs de la littérature.

Réf.	Catalyseur	Imprégnation	Séchage	Calcination	Réduction
1, 2	Ru/SA	Ru(acac) ₃ dans toluène, en excès	Sous vide	250°C, sous azote, 2h	350°C, 10%H ₂
3-6	Pt/ZrO ₂	H ₂ PtCl ₆ , à sec	110-120°C, 1 h-1 nuit	400-650°C, 1-4 h, sous air	400-500°C, 1 h, 10-30%H ₂
7-10	Pd/ZrO ₂	H ₂ PdCl ₄ , à sec	110°C, 1 nuit	400-500°C, 3 h, sous air	Pas de réduction ou 400°C, 3 h, sous H ₂
11, 12	Ir/ZrO ₂	H ₂ IrCl ₆ , en excès	120°C, 1 nuit	300-500°C, 4h	500°C, 4h

Les catalyseurs à base de **platine, de palladium et d'iridium** ont été préparés par imprégnation à sec. Les précurseurs utilisés sont respectivement : H₂PtCl₆ (Alfa Aesar), H₂PdCl₄ obtenu par la réaction PdCl₂ (Johnson Matthey Company) + 2 HCl (réalisée au laboratoire), H₂IrCl₆ (Strem). La teneur souhaitée en métal est de 2,4%_{masse} pour le platine, 1,2%_{masse} pour le palladium et 2,1%_{masse} pour l'iridium, ces trois teneurs massiques correspondant à une teneur molaire de 125 μmol_{métal}.g⁻¹.

La technique de l'imprégnation à sec consiste à préparer une solution contenant la masse exacte de précurseur correspondant à la teneur voulue en métal rapportée à la masse de support sec, dissoute dans un volume d'eau correspondant au volume de reprise en eau du support, puis à imprégner le support sous forme d'extrudés avec cette solution, en plaçant les extrudés dans un drageoir en rotation sous une burette de solution de précurseur réglée au goutte-à-goutte. La masse de support sec est calculée en tenant compte de la perte au feu (PAF) : la masse perdue par le support lors d'un traitement en four à moufle à 550°C, 4 h, 10°C.min⁻¹ est supposée correspondre à l'eau contenue dans le support. Pour la silice-alumine, la PAF est d'environ 9% ; pour la zircone, d'environ 3% (la mesure de PAF est réalisée avant chaque imprégnation). Le volume de reprise en eau (VRE) est mesuré sur le support pré-traité (séché ou calciné) en imprégnant des extrudés avec une solution d'eau colorée jusqu'à

l'humidité naissante. Le VRE de la silice-alumine est de $0,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ et celui de la zircone de $0,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

Après une étape de maturation de quelques heures (3-4h), le catalyseur a ensuite été séché en étuve ventilée (110°C), calciné sous flux d'air sec et sera réduit *in situ* lors des tests en lit traversé. Des réductions *ex situ* ont aussi été réalisées pour certains échantillons, par exemple avant le test de stabilité hydrothermale. Le Tableau 2 résume les traitements thermiques des différents catalyseurs.

Tableau 2. Traitements thermiques des catalyseurs monométalliques.

Cat.	Réf.	Calcination	Réduction <i>in situ</i> *	Réduction <i>ex situ</i> **
Pt/SA	84856 84992 84993 97929	520°C, 2 h Débit : $2 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ Paliers 1 h à 150°C , 250°C , 350°C Rampes $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	450°C, 2 h 30 Rampe $1,5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, sous N_2 ($0,075 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$) Palier : 30 min sous N_2 , 2 h sous H_2 ($0,2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$)	500°C, 2 h 30 Rampes $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, sous N_2 ($10 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$) Palier : 30 min sous N_2 , 2 h sous H_2 ($10 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$)
Ru/SA	89329	250°C, 2 h (azote) Débit : $2 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ Rampe $1^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	350°C, 2 h 30 Rampe $1,5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, sous N_2 ($0,075 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$) Palier : 30 min sous N_2 , 2 h sous H_2 ($0,2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$)	Le catalyseur est réduit lors de la préparation
Pt/ZrO ₂	104179 107228	520°C, 2 h Débit : $2 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ Paliers 1 h à 150°C , 250°C , 350°C Rampes $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	450°C, 2 h 30 Rampe $1,5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, sous N_2 ($0,075 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$) Palier : 30 min sous N_2 , 2 h sous H_2 ($0,2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$)	450°C, 2 h 30 Rampe $1,5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, sous N_2 ($0,075 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$) Palier : 30 min sous N_2 , 2 h sous H_2 ($0,2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$)
Pd/ZrO ₂	105897	400°C, 3 h Débit : $1 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ Rampe $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	150°C, 2 h 30 450°C, 2 h 30 Rampe $1,5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, sous N_2 ($0,075 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$) Palier : 30 min sous N_2 , 2 h sous H_2 ($0,2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$)	150°C, 2 h 30 Rampe $1,5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, sous N_2 ($0,075 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$) Palier : 30 min sous N_2 , 2 h sous H_2 ($0,2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$)
Ir/ZrO ₂	106414	520°C, 2 h Débit : $2 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ Paliers 1h à 150°C , 250°C , 350°C Rampes $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	500°C, 2 h 30 Rampe $1,5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, sous N_2 ($0,075 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$) Palier : 30 min sous N_2 , 2 h sous H_2 ($0,2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$)	500°C, 2 h 30 Rampe $1,5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, sous N_2 ($0,075 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$) Palier : 30 min sous N_2 , 2 h sous H_2 ($0,2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$)

* Réduction réalisée dans l'unité de test catalytique en lit fixe.

** Réduction réalisée dans un four tubulaire avant tests en autoclave ou avant certaines caractérisations (DRX, MET, titrage H_2 - O_2 , physisorption d'azote).

Le catalyseur Ru/SiO₂-Al₂O₃ a été préparé par imprégnation en excès de siralox30 par une solution de Ru(acac)₃ (Strem) dissous dans l'acétone. La teneur souhaitée en ruthénium est $1,2\%_{\text{masse}}$ (c'est-à-dire l'équivalent molaire de $2,5\%_{\text{masse}}$ de platine).

L'imprégnation en excès consiste à préparer une solution de précurseur dissous dans un solvant (acétone) avec une concentration fixe, soit $0,025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le rapport volume de solution/masse de catalyseur est ensuite fixé par la teneur finale en métal souhaitée, en considérant que 10% du métal introduit ne sera pas déposé. Ici, il est de $6,67 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$. Le support silice-alumine est préalablement broyé et tamisé pour obtenir une granulométrie de 215-355 μm puis séché à l'étuve (110°C) pendant

une nuit. Il est ensuite placé dans un erlen avec la solution de précurseur. L'erlen reste 3 jours sur une table d'agitation (vitesse 90). Le support imprégné est ensuite récupéré en éliminant l'acétone par évaporation sous vide au rotavapor (bain à 60°C, 556 mbar, 1h).

Le catalyseur a ensuite été séché sous azote puis réduit à 350°C (voir Tableau 2). Le principal inconvénient de ce catalyseur est la volatilité de l'oxyde RuO_4 ($T_{\text{eb}} = 40^\circ\text{C}$) qui interdit tout traitement thermique en présence d'air.

I.2. Catalyseurs bimétalliques

Trois lots de catalyseurs bimétalliques (PtRu ou PtRe) ont été préparés par la méthode de la réduction catalytique développée au LACCO.¹³ Le catalyseur monométallique parent est le catalyseur de référence Pt/SA (voir partie I.1).

Le catalyseur Pt/SA est d'abord pré-réduit à 500°C sous flux d'hydrogène, puis il est refroidi jusqu'à température ambiante toujours sous flux d'hydrogène. La solution acidifiée (HCl, pH = 1) préalablement dégazée de précurseur métallique (RuCl_3 (Alfa Aesar) ou NH_4ReO_4 (Aldrich)) est alors mise au contact du catalyseur. La réaction de réduction catalytique est maintenue durant 1 h sous agitation permanente assurée par un barbotage d'hydrogène. Après élimination du liquide, le catalyseur est séché sous hydrogène à 100°C puis réduit pendant 12 h sous flux d'hydrogène à 350°C. Les teneurs visées en co-métal sont équimolaires par rapport au platine, soit 1,2%_{masse} pour le ruthénium et 2,2%_{masse} pour le rhénium, en considérant que tout le métal introduit va être déposé. Un lot de catalyseur avec une teneur en ruthénium deux fois plus importante (2,4%_{masse}) a également été préparé. Enfin, deux blancs ont été préparés pour vérifier le caractère redox du dépôt de ruthénium ainsi que l'influence de la méthode de réduction catalytique sur les propriétés du catalyseur parent : un lot où le monométallique Pt/SA est remplacé par le support SA seul et un lot où la solution de précurseur de RuCl_3 est remplacée par une solution aqueuse de HCl de même pH. Le Tableau 3 récapitule les préparations de bimétalliques. À l'issue de la préparation, les catalyseurs sont à l'état réduit.

Tableau 3. Préparation de catalyseurs bimétalliques.

Catalyseur	Référence	Nature du précurseur	Stœchiométrie molaire visée	Teneurs massiques correspondantes (% _{masse})
RuPt/SA	99971	RuCl_3	Ru = Pt	1,2%Ru2,4%Pt/SA
2RuPt/SA	99972	RuCl_3	Ru = 2 Pt	2,4%Ru2,4%Pt/SA
RePt/SA	99973	NH_4ReO_4	Re = Pt	2,2%Re2,4%Pt/SA
Blanc Pt/SA	99976	-	Pt	-
Blanc Ru/SA	99978	RuCl_3	pas de Pt	-

I.3. Oxydes dopés au tungstène

La méthode de préparation des oxydes dopés au tungstène a été mise au point lors d'un stage IFPEN.¹⁴ Lors de la thèse, les oxydes utilisés comme supports sont la zircone monoclinique (à partir de $\text{Zr}(\text{OH})_4$ MEL Chemicals), l'alumine gamma (PURAL SB3 Condea) et l'oxyde de titane rutile

(IFPEN, synthèse hydrothermale). Le précurseur de tungstène choisi est l'acide tungstique H_2WO_4 qui permet d'obtenir de bonnes dispersions.¹⁵

50 mL d'une solution de H_2WO_4 dissous dans H_2O_2 (30% v/v dans H_2O ; concentration de H_2WO_4 $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$) sont préparés et agités sous atmosphère d'argon pendant 3 h. Cette solution est ajoutée au goutte-à-goutte (1 mL.min^{-1}) à une suspension de 10 g de support oxyde ou de précurseur hydrate dans 75 mL d'eau. Le support est utilisé sans aucun prétraitement. Cette solution est laissée sous agitation pendant une nuit. La solution est ensuite centrifugée (30 min, 8000 tr/min). Le solide récupéré est séché à l'étuve (80°C , une nuit) puis calciné pendant 3 h à une température variable sous flux d'air (2°C.min^{-1} , $1 \text{ L.h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{catalyseur}}^{-1}$). La réaction d'échange du dimère $(W_2O_3(O_2)_4(H_2O)_2)^{2-}$ présent en solution avec les hydroxyles présents sur le support est exothermique, mais l'échauffement de la réaction est contrôlé ($\Delta T = 20^\circ\text{C}$) en plongeant le support dans l'eau dès le début de l'échange et en ajoutant la solution de précurseur au goutte-à-goutte, grâce à un pousse-seringue.

Une zircone dopée au tungstène a également été préparée par calcination à 700°C d'hydrate de zircone dopé au tungstène commercial (MEL Chemicals). Ce catalyseur est appelé $ZrO_2\text{-W(MEL)}$ dans la suite du manuscrit.

Dans le cas des zircons et de l'alumine dopées au tungstène, une mise en forme par extrusion a été réalisée. Le catalyseur extrudé a été préparé avec 20 g de $Zr(OH)_4$ commercial (MEL Chemicals) et 80 g de $Zr(OH)_4\text{-}WO_3$ commercial (MEL Chemicals) pour le premier lot, 50 g de $Zr(OH)_4$ commercial (MEL Chemicals) et 50 g de $Zr(OH)_4\text{-}WO_x$ fait au laboratoire pour le second lot, 50 g de $AlO(OH)$ commercial (MEL Chemicals) et 50 g de $AlO(OH)\text{-}WO_x$ commercial (MEL Chemicals) pour le dernier lot. De l'eau est ajouté au mélange de poudre pour former une pâte. Le mélange est pétri environ 30 min puis extrudé pour former des cylindres de 1,8 mm de diamètre. Les catalyseurs sont ensuite séchés une nuit à 80°C et calcinés aux températures données dans le Tableau 4.

Le Tableau 4 donne les conditions opératoires de préparation des oxydes dopés au tungstène.

Tableau 4. Préparation d'oxydes dopés au tungstène.

Catalyseur	n° CATASEPA	Support avant imprégnation	Extrusion	Calcination	Support après calcination
$TiO_2\text{-}WO_x$	102061 105886 105891 107223 107224	TiO_2 rutile	-	600°C , 3h	TiO_2 rutile
$Al_2O_3\text{-}WO_x$	105079	$AlO(OH)$	Mélange avec $AlO(OH)$ 50/50	650°C , 2h	$\gamma\text{-}Al_2O_3$
$ZrO_2\text{-}WO_x$	105308	$Zr(OH)_4$	Mélange avec $Zr(OH)_4$ 50/50	700°C , 2h	ZrO_2 tétragonale
$ZrO_2\text{-}WO_x$ (MEL)	104281	$Zr(OH)_4$	Mélange avec $Zr(OH)_4$ 80/20	700°C , 2h	ZrO_2 tétragonale

I.4. Prétraitement du catalyseur Pt/SA

Lors d'un stage précédant la thèse,¹⁶ il avait été observé que le catalyseur Pt/SA réduit frittait lors d'un test de transformation du sorbitol en phase aqueuse en autoclave. C'est pourquoi différents traitements ont été appliqués à ce catalyseur afin de stabiliser la phase métallique et de limiter le frittage des particules en conditions réactionnelles. Ces traitements sont de deux types : le vapotraitement (ou steaming) consiste à soumettre le catalyseur à un flux de gaz contenant de la vapeur d'eau, à haute température, et le trempage est une immersion du catalyseur dans de l'eau dégazée, sous atmosphère inerte. Les conditions de prétraitement sont détaillées dans le Tableau 5.

Le vapotraitement a été réalisé avec différents teneurs en eau (jusqu'à 40%_{masse}), à des températures n'affectant pas la silice-alumine (450°C au maximum). Le trempage a eu lieu à température ambiante.

Tableau 5. Conditions opératoires des prétraitements du catalyseur Pt/SA.

Catalyseur	Réf.	Réduction avant traitement	Traitement	Température (°C)	Teneur en eau (% _{masse})	Durée (h)
Pt/SA-VP1	85549	non	vapotraitement	450	20	2
Pt/SA-VP2	86023	non	vapotraitement	450	40	2
Pt/SA-VP3	86024	non	vapotraitement	450	40	6
Pt/SA-T1	87987	H ₂ , 2 h, 500°C	trempage	21	Eau liquide	3

II. Caractérisation des catalyseurs

Conformément au fonctionnement IFPEN, les caractérisations de catalyseurs ont été conduites dans des laboratoires du département R053-Caractérisation des Matériaux de la direction R05-Physique et Analyse par des techniciens expérimentés, selon des méthodes développées par IFPEN. La plupart de ces méthodes sont des méthodes classiques. Une méthode de minéralisation des catalyseurs à base de ruthénium pour le dosage par ICP a été développée spécifiquement pour la thèse, ainsi qu'une séquence de titrage H₂-O₂ pour ces mêmes catalyseurs. La seule exception concerne le dosage du carbone sur les catalyseurs usés, réalisé à l'extérieur.

II.1. Analyse élémentaire

Suivant les éléments et la précision de la mesure recherchée, l'analyse élémentaire est réalisée par plasma à couplage inductif (ICP pour *Inductively Coupled Plasma*) ou par fluorescence X (FX). Pour les catalyseurs usés, le coke est mesuré par conductibilité thermique dans un laboratoire extérieur.

Le Tableau 6 donne les conditions opératoires des analyses élémentaires.

Tableau 6. Conditions opératoires des analyses élémentaires.

Élément recherché	Analyse	Appareil	Précision relative
Si, Al	FX sur perle	PW2404 (Panalytical)	5%
W	FX sur perle	ARL Advantix	3%
Zr, Ti, Ir, Cl, Pt, W*	FX sur poudre	ARL Advantix	20%
Ru	ICP-OES	Arcos	10%
Re	ICP-OES	Arcos	10%
Pd	ICP-OES	Arcos	10%
C	conductibilité thermique	Micro VARIO cube	-

*pour les catalyseurs usés, la quantité d'échantillon n'est pas suffisante pour faire une perle.

II.2. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est utilisée pour identifier les phases cristallines présentes dans les catalyseurs et la taille des cristallites de platine lorsque cela est possible. C'est une technique non destructive. L'échantillon est soumis à un rayonnement X qui diffracte dans le réseau cristallin. L'angle de diffraction est mesuré par un détecteur qui relève l'intensité du rayonnement sur une gamme d'angles. Un diffractogramme composé de pics de diffraction est ainsi obtenu. Les phases cristallines sont identifiées grâce à des pics de référence, à l'aide de la base de données internationale ICDD (logiciel EVA).

Si un composé est présent sous forme cristalline et donne un ou plusieurs pics de diffraction isolé, la taille moyenne des cristallites correspondants peut être calculée grâce à la formule de Scherrer qui relie la largeur des pics de diffraction à la taille des cristallites :

$$t = \frac{k \times \lambda}{\sqrt{H^2 - s^2} \times \cos \theta} \quad \text{formule de Scherrer}$$

avec t la taille du cristallite (son diamètre si on l'estime sphérique), k un facteur de correction instrumental ($k = 0,9$ pour une largeur à mi-hauteur), λ la longueur d'onde de l'onde incidente, H la largeur à mi-hauteur du pic, s la largeur minimum due à l'erreur instrumentale (ici, $s = 0,007$, valeur obtenue avec un échantillon de référence de LaB_6) et θ la moitié de la déviation de l'onde (la moitié de la position du pic sur le diagramme).

Le système de diffraction des rayons X utilisé est un diffractomètre de marque X'pert PRO MPD θ - θ du fournisseur PANalytical.

II.3. Adsorption-désorption d'azote

L'isotherme d'adsorption/désorption d'azote est utilisé pour caractériser la texture (surface, volume mésoporeux, distribution en taille des pores, etc.) des supports et des solides acides. Les catalyseurs étudiés dans cette thèse sont des matériaux essentiellement mésoporeux, c'est-à-dire que le diamètre de leurs pores est compris entre 2 et 50 nm. Ils présentent donc des isothermes de type IV.

Formalisés en 1938 par Brunauer, Emmet et Teller,¹⁷ les phénomènes d'adsorption sont décrits comme un remplissage de différentes couches de sites d'adsorption de deux niveaux d'énergie : E_1 pour la première couche et E_ℓ pour les autres, E_ℓ correspondant à l'énergie de liquéfaction de l'adsorbat. Cette théorie aboutit à l'équation BET :

$$\frac{P/P_0}{V_{ads}(1 - P/P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad \text{Équation BET}$$

avec V_{ads} : volume adsorbé par gramme de solide ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) ; V_m : volume adsorbé à la monocouche ; C : constante dépendante du matériau ; P/P_0 : pression relative.

Dans le domaine de validité du modèle BET, c'est-à-dire pour des pressions relatives comprises entre $[0,05-0,35]$, la régression linéaire de la droite $V_{ads} = f(P/P_0)$ donne les valeurs expérimentales de V_m et C . La surface spécifique est alors déterminée selon l'équation :

$$S_{BET} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}) = 0,2688 \times a_m \times V_m$$

où a_m : surface occupée par une molécule d'adsorbat (Å^2) et $a_m (\text{N}_2) = 16,2 \text{ Å}^2$; V_m : Volume à la monocouche ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$).

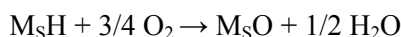
Le volume poreux est calculé d'après $V_{dés}$ à $P/P_0 = 0,95$.

La distribution en taille de pores est obtenue par la méthode BJH (Barret, Joyner, Halenda) d'après l'isotherme de désorption. Cette méthode complexe est basée sur l'analyse de l'hystérèse de désorption et permet d'obtenir des informations sur les pores d'un solide mésoporeux en s'appuyant sur des données thermodynamiques, géométriques et expérimentales.¹⁸

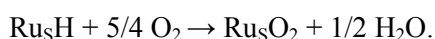
L'appareil utilisé pour ces analyses est un *Micromeritics ASAP 2420*. L'échantillon de catalyseur subit d'abord un prétraitement à 350°C , 3 h (zircons, oxyde de titane, alumines) ou 450°C , 4 h (silice-alumine) qui permet de désorber les espèces physisorbées sur la surface du solide.

II.4. Titrage H₂-O₂

Le titrage H₂-O₂ est utilisé pour mesurer la dispersion d'un métal supporté, c'est-à-dire le rapport entre atomes de surface accessibles et atomes présents en totalité sur l'échantillon. L'échantillon est d'abord pré-réduit puis saturé en hydrogène. Un flux de gaz inerte le balaye ensuite pour éliminer l'hydrogène physisorbé. Enfin, des pulses d'oxygène sont envoyés sur l'échantillon pour titrer l'hydrogène chimisorbé suivant les réactions



valable pour le platine et l'iridium, où M_S représente les atomes métalliques de surface ou



La consommation d'oxygène est mesurée grâce à un TCD en sortie de montage. La Figure 1 résume la séquence utilisée pour le titrage H₂-O₂ sur un appareil Autochem 2920. L'échantillon subit d'abord un traitement thermique pour éliminer les espèces qui peuvent être chimisorbées sur la surface du catalyseur.

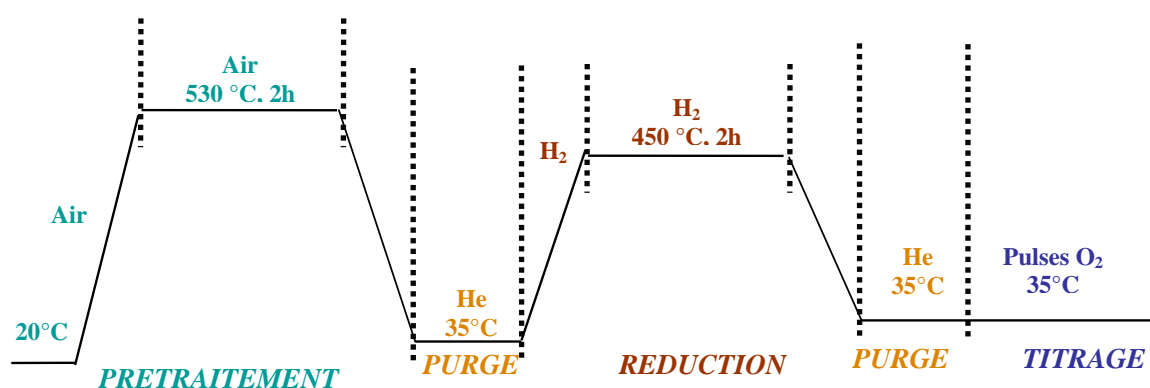


Figure 1. Séquence utilisée pour le titrage H₂-O₂ sur les catalyseurs monométalliques à base de platine, d'iridium et de ruthénium. Pour le ruthénium, le prétraitement s'effectue sous hélium à 30°C.

Pour un catalyseur monométallique, la dispersion du métal est définie par :

$$D = \frac{M_M \times V_a}{V_m \times \%M \times \chi}$$

avec V_a = volume d'oxygène adsorbé (mL.g⁻¹); M_M = masse molaire du métal (g.mol⁻¹); V_m = volume molaire des gaz parfaits (24666 cm³ à 25°C); χ = coefficient stœchiométrique O₂/M (3/4 pour Pt et Ir, 5/4 pour Ru); % M = teneur massique en métal déterminée par FX.

Le diamètre moyen d'une particule de métal peut ensuite être évalué grâce à un modèle de particule sous forme cuboctaédrique qui lie dispersion et diamètre,¹⁹ représenté sur la Figure 2.

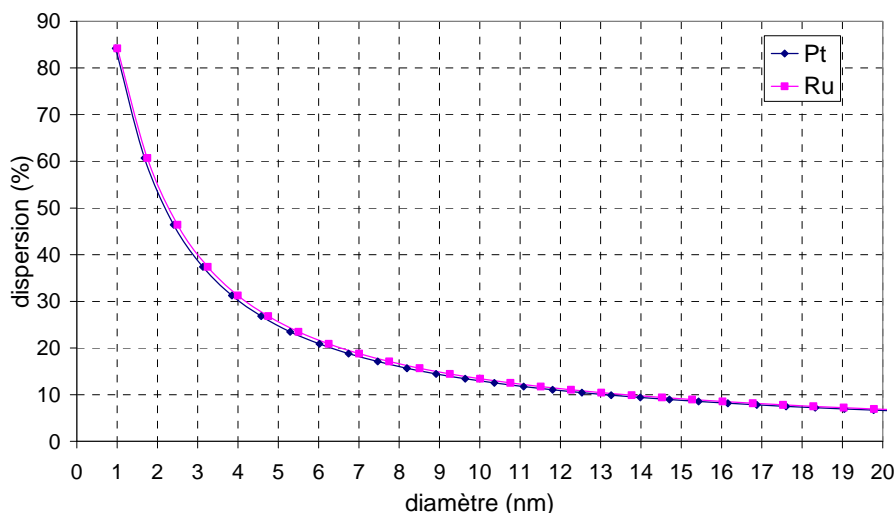


Figure 2. Relation dispersion-diamètre des particules de platine et de ruthénium d'après un modèle de particule de forme cuboctaédrique.

II.5. Réduction en température programmée (TPR)

La TPR permet de connaître la réductibilité d'un catalyseur. La technique consiste à balayer avec un flux de gaz contenant de l'hydrogène un échantillon de catalyseur sous forme calcinée (oxydée) tout en appliquant une rampe de température à l'échantillon. La consommation d'hydrogène est mesurée grâce à un TCD en sortie de montage. Des pics de consommation d'hydrogène en fonction de la température sont ainsi obtenus, chaque pic correspondant à la réduction d'une espèce. La température de réduction d'une espèce permet d'évaluer sa réductibilité, tandis que le nombre de moles d'hydrogène consommées pour une espèce donnée (l'aire d'un pic) est corrélé au nombre d'atomes accessibles et réductibles.

La Figure 3 donne les conditions opératoires utilisées pour les TPR sur un appareil Autochem II2920.

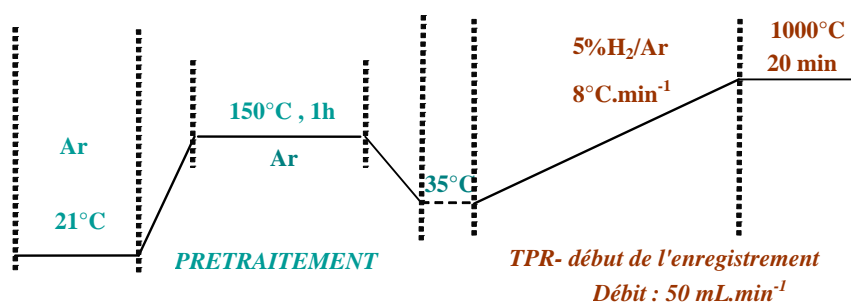


Figure 3. Séquence utilisée pour la TPR.

II.6. Désorption d'ammoniac en température programmée (TPD_{NH3})

La TPD_{NH3} permet d'analyser l'acidité d'un catalyseur en phase gaz. Cette technique de chimisorption a été réalisée grâce à un appareil de type Autochem II 2920 qui possède une détection TCD (utilisée pour la quantification des signaux) et un spectromètre de masse Pfeiffer Vacuum. Ce dernier permet de vérifier la non-désorption d'autres espèces gazeuses (ex : eau, chlore...) pouvant fausser le dosage de l'ammoniac.

L'échantillon subit d'abord un traitement thermique à 500°C sous flux d'hélium. Puis il est balayé par un flux d'ammoniac dilué (10%NH₃/He) à 150°C. Les molécules d'ammoniac s'adsorbent alors sur les sites acides suivant une réaction du type :



Un balayage à l'hélium pendant 30 min à la même température permet ensuite d'éliminer l'ammoniac physisorbé sur la surface du catalyseur. Enfin, la désorption proprement dite a lieu pendant une rampe de température de 10°C/min de 150 à 600°C, sous flux d'hélium.

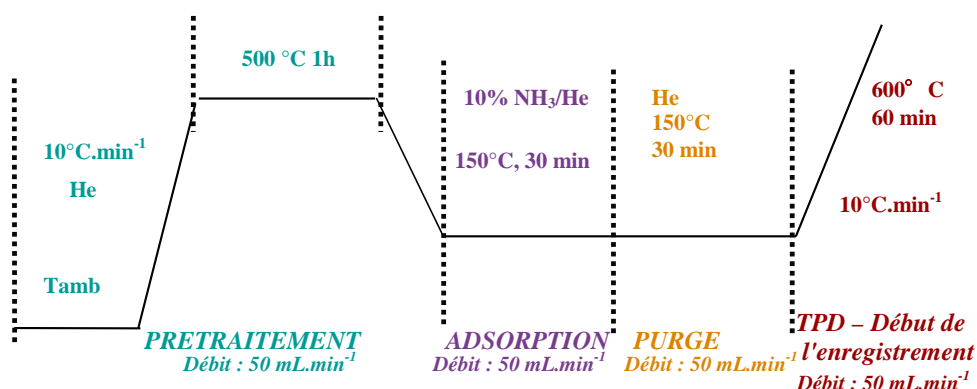


Figure 4. Séquence utilisée pour la TPD_{NH3}.

L'intégration de l'aire sous la courbe de consommation de l'ammoniac donne la quantité de molécules NH₃ désorbées. L'aire sous la courbe peut également être découpée en différentes zones permettant de distinguer la force des sites acides dosés : lors de la thèse, l'aire sous la courbe a ainsi été divisée en quatre zones (150-250°C, 250-350°C, 350-450°C, 450-550°C).

II.7. Spectroscopie Raman

La spectrométrie Raman est, comme la spectrométrie infrarouge, une technique analytique sensible aux variations géométriques du réseau²⁰ qui permet de mesurer l'énergie de vibration des liaisons des molécules. Alors que la spectrométrie infrarouge est basée sur la variation du moment dipolaire d'une molécule, la spectrométrie Raman mesure la variation de la polarisabilité grâce au

phénomène de diffusion inélastique, ou effet Raman. A titre de rappel, la polarisabilité d'une molécule exprime la faculté d'un nuage électronique à acquérir un moment dipolaire électrique induit sous l'effet d'un champ électrique.²¹ De plus, elle permet des analyses localisées sur des points de la surface du catalyseur (1 μm^2 environ), avec une profondeur très limitée.

Dans le cas présent, cette technique a permis de différencier les espèces tungstène tétraédriques, et des espèces tungstène octaédriques. Elle permet aussi d'évaluer, de façon relative, la force de l'interaction entre le support et l'espèce déposée (ici le tungstène). En effet plus une bande est large, plus l'interaction est forte entre le tungstène et la surface. L'interaction tungstène-support peut également être matérialisée par des bandes du spectre Raman (cas de l'interaction W-Zr). Enfin il est possible de différencier les espèces tétraédriques monotungstates ou polytungstates, le nombre d'onde étant d'autant plus grand que l'espèce est condensée.¹⁵

Les spectres Raman ont été acquis sur un spectromètre LabRam ARAMIS (HORIBA Jobin-Yvon) équipé d'un détecteur CCD et d'un laser Nd-YAG de longueur d'onde 532 nm. La focalisation a été réalisée via un objectif de grossissement x50 LWD (long working distance) ce qui conduit à un point focal sur l'échantillon de l'ordre d'environ 2 μm . Le domaine maximum observé s'étend de 100 à 1100 cm^{-1} avec un réseau de 1800 mm^{-1} permettant d'obtenir une résolution spectrale de 1 cm^{-1} .

II.8. Microscopie électronique (MEB et MET)

La microscopie électronique à transmission (MET) permet d'observer les particules métalliques déposées sur un support, d'évaluer leur homogénéité (diamètre et répartition) et de mesurer leur taille. Elle a été utilisée pour le platine, le ruthénium et le palladium.

L'avantage de la MET est de donner des informations localisées et non pas des valeurs moyennes comme la DRX ou la chimisorption. Elle est donc très utile pour avoir des données sur la distribution en taille des particules métalliques. Grâce à l'analyse EDS, la nature chimique d'un point localisé de l'échantillon peut être connue. Ceci permet de savoir par exemple si une particule observée est mono- ou bi-métallique et dans le dernier cas quelle est la proportion de chaque métal. Le pointé EDS donne en fait la composition de toute l'épaisseur de l'échantillon sur une zone donnée.

La microscopie électronique à balayage (MEB) donne quant à elle des images de la surface d'un solide, avec un contraste topologique ou chimique. Elle est utile pour connaître la morphologie des catalyseurs. Dans le microscope électronique à balayage, le faisceau d'électrons balaye la surface de l'échantillon qui réémet des électrons secondaires, qui sont captés par des détecteurs. Une cartographie de la surface du catalyseur est ainsi obtenue. Dans le cas du contraste chimique, la répartition d'un élément sur la surface du catalyseur est observée.

Ici, la MEB a été utilisée pour observer la répartition des amas d'oxyde de tungstène qui se forment sur les oxydes.

III. Évaluation de la stabilité et des propriétés catalytiques

La stabilité des catalyseurs en milieu hydrothermal est une des problématiques de la thèse. C'est pourquoi un test de stabilité hydrothermale a été mis en place afin de mieux comprendre le comportement des catalyseurs métalliques et bifonctionnels en présence d'eau.

Pour les catalyseurs acides, la question du devenir des sites acides dans le milieu réactionnel s'est posée. Afin d'évaluer l'acidité des catalyseurs dans l'eau, un test sur une réaction acide modèle, la déshydratation du cyclohexanol, a été développé.

Enfin, un test de transformation du sorbitol en lit fixe a été mis au point. Il permet de mesurer les performances des catalyseurs (activité et sélectivité) et de mieux comprendre la réactivité du sorbitol grâce à l'analyse des produits formés. Des caractérisations post-test des catalyseurs donnent aussi des informations sur l'impact du milieu réactionnel sur les solides catalytiques.

III.1. Test de stabilité hydrothermale

Ce test consiste à immerger le catalyseur sous forme extrudée (2,5 g) à 225°C dans 250 mL d'eau dégazée pendant 2 h, dans un autoclave de 500 mL, sous atmosphère azote (la pression autogène de l'eau est alors de 25 bar) et sous agitation (800 rpm). Ce test vise à observer les modifications subies par le catalyseur lorsqu'il est mis en contact avec de l'eau liquide.

En sortie de test, les catalyseurs sont séchés à l'étuve ventilée (110°C) pendant une nuit et caractérisés. L'eau utilisée pendant le test peut éventuellement être analysée par ICP-OES pour détecter la présence d'éléments dissous par le lessivage du catalyseur. Aucun lessivage n'a été détecté sur ce type de test pendant la thèse.

III.2. Test de déshydratation du cyclohexanol : mesure de l'acidité dans l'eau

Pour évaluer l'acidité en phase aqueuse, une nouvelle réaction modèle a été mise au point lors du stage de Master 2 de Régis Koerin.¹⁴ Le but est de suivre la disparition du cyclohexanol due à la réaction acide de déshydratation provoquée par le catalyseur dans des conditions proches du test de transformation du sorbitol en phase aqueuse (voir Figure 5).

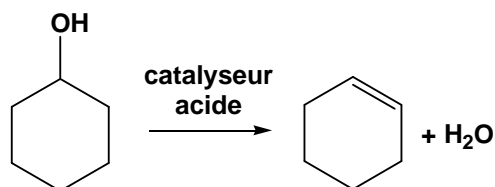


Figure 5. Réaction de déshydratation du cyclohexanol en cyclohexène.

Le catalyseur sous forme de poudre de granulométrie contrôlée (150-355 μm , 2,5 g) est placé dans un panier en métal suspendu dans un autoclave de 500 mL équipé de pales auto-aspirantes au-dessus de 250 mL d'une solution aqueuse de cyclohexanol à 10 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. L'autoclave est ensuite purgé à l'azote, puis mis en température (240°C), sous agitation faible (100 rpm). Lorsque les conditions de température et de pression sont stables (pression autogène de l'eau : 34 bar), le panier contenant le catalyseur est lâché dans la solution de cyclohexanol et l'agitation est fixée à 800 rpm. Après 2 h, le test est arrêté en refroidissant l'autoclave (refroidissement à air comprimé). Le catalyseur est récupéré et mis à l'étuve (110°C) pour une nuit.

Expérimentalement, la concentration en cyclohexanol, $C_{\text{cyclo}}(t)$, est suivie au cours du temps. Des échantillons prélevés à intervalles réguliers (0,5-0,7 g) sont analysés par chromatographie en phase gazeuse. Il est considéré que le volume prélevé ne perturbe pas le déroulement du test.

La conversion du cyclohexanol est calculée grâce à l'équation :

$$X_{\text{cyclohexanol}} = \left(1 - \frac{C_{\text{cyclohexanol}}(t)}{C_{\text{cyclohexanol}}(0)}\right) * 100$$

où $X_{\text{cyclohexanol}}$ est la conversion du cyclohexanol en % et $C_{\text{cyclohexanol}}(0)$ est la concentration en cyclohexanol à $t = 0$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

En considérant la réaction d'ordre 1, les constantes cinétiques k peuvent être déterminées en calculant le coefficient directeur de la droite $\ln(1/(1-X/100))$ en fonction du temps. La comparaison de ces constantes cinétiques permettra de comparer l'activité des solides acides.

III.3. Test de transformation du sorbitol en lit fixe

III.3.1. Présentation de l'unité

Le schéma de principe de l'unité en lit traversé T005 est présenté en Figure 6. La charge de sorbitol dissous dans l'eau est placée dans un **flacon sous bullage d'argon** afin d'éliminer l'oxygène dissous. Elle est ensuite envoyée vers le **réacteur** grâce à une **pompe** d'alimentation de type HPLC. Avant d'arriver dans le réacteur elle est mélangée au gaz vecteur (l'unité comporte **deux bouteilles de gaz H_2 et N_2** dont le débit est régulé par des **débitmètres Brooks**). Le mélange gaz-liquide traverse le réacteur de bas en haut (configuration "upflow"). Un **four tubulaire** maintient le réacteur à une température homogène ($\Delta T < 2^\circ\text{C}$) à l'aide de trois zones de chauffe. En sortie de réacteur, le mélange liquide-gaz remplit un **séparateur** refroidi par un circuit à eau perdue, en sortie duquel les effluents liquides sont récupérés. En aval du séparateur, un régulateur de pression détend l'effluent gaz à pression atmosphérique. Un dispositif permet de collecter l'effluent gazeux (**ampoule à gaz**) et de mesurer le débit gazeux (**compteur gaz**).

La question de la diffusion de l'hydrogène dans la phase aqueuse s'est posée, ce gaz étant connu pour être très peu soluble dans l'eau. D'après les données thermodynamiques fournies par la direction Chimie et Physico-Chimie Appliquées d'IFPEN,²² la solubilité de l'hydrogène dans nos conditions, c'est-à-dire entre 200 et 240°C, 22 et 37 bar, en présence de composés oxygénés, serait inférieure à la stoechiométrie de la réaction d'APD/H du sorbitol (voir annexe C). L'hydrogène est donc toujours en défaut dans la phase liquide.

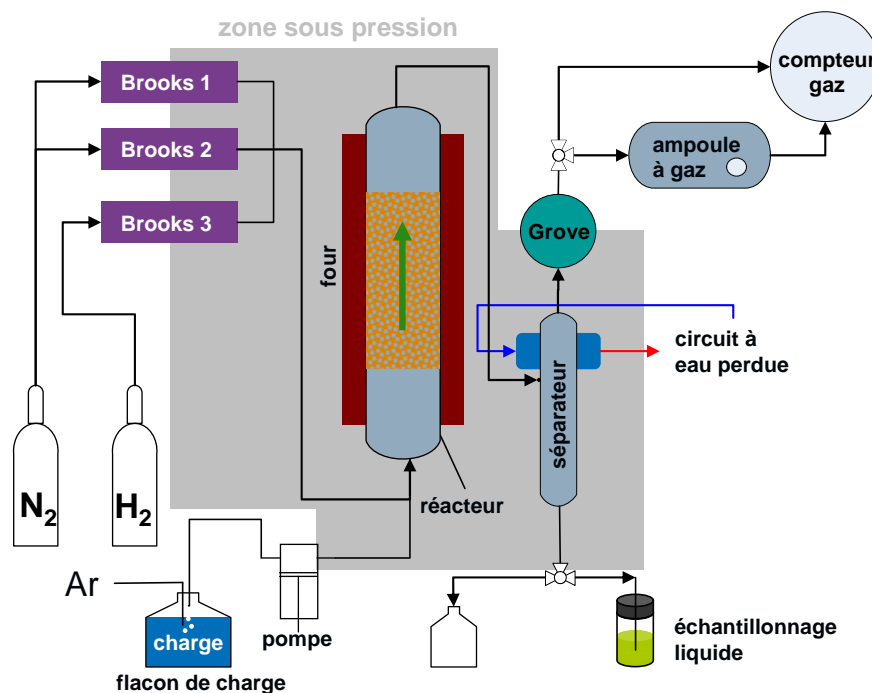


Figure 6. Schéma de principe de l'unité T005.

III.3.2. Chargement du réacteur

Un chargement optimal a été déterminé par l'étude des limitations diffusionnelles pour le catalyseur de référence Pt/SA, en se basant sur le rendement en hydrocarbures à 240°C. Il est représenté sur la Figure 7. Le catalyseur est dilué dans du SiC de granulométrie 500 μm afin d'obtenir un lit catalytique de volume constant (12,6 cm^3). Le lit catalytique est placé entre deux couches de SiC. Cette configuration permet d'avoir un préchauffage et un mélange des réactifs avant le lit catalytique, d'avoir une température homogène dans le lit ($\Delta T < 2^\circ\text{C}$) et de récupérer le catalyseur à la fin du test en tamisant le contenu du réacteur.

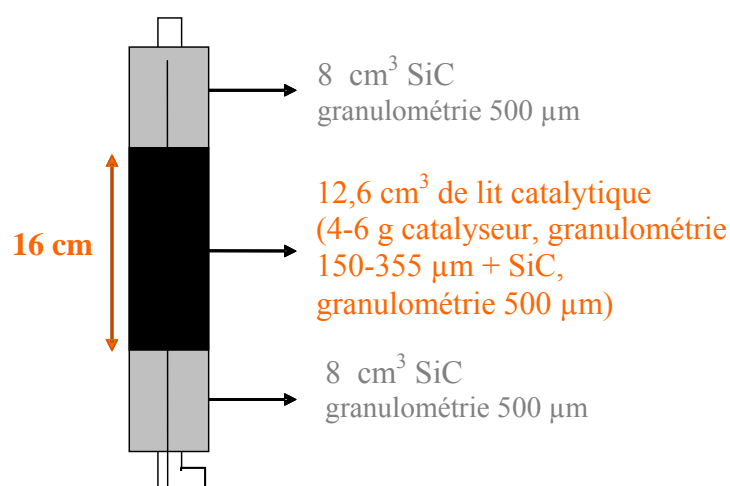


Figure 7. Chargement du réacteur de l'unité T005.

Certains tests ont été réalisés sur des mélanges mécaniques de plusieurs catalyseurs (voir chapitre 3, partie IV, chapitre 4, parties I.3 et II.3 et chapitre 5).

Dans le cas de mélanges mécaniques Pt/SiO₂-Al₂O₃ et SiO₂-Al₂O₃, des extrudés de chaque catalyseur ont été broyés ensemble. La fraction 150-355 µm a été récupérée par tamisage.

Pour les autres, le mélange mécanique est réalisé par mélange de deux poudres de même granulométrie dans un pilulier. Dans tous les cas, le mélange mécanique des catalyseurs A et B donnent des grains constitués soit de 100% A soit de 100% B. Ce mélange mécanique est ensuite dilué dans du SiC pour atteindre le volume de lit catalytique souhaité, soit 12 cm³. Par exemple, pour le mélange Pt/ZrO₂ + SA, 2 g de Pt/ZrO₂ en poudre 150-350 µm et 4 g de SA en poudre 150-350 µm sont mélangés pour préparer le mélange catalytique, ce qui représente un volume de 11 cm³. 1 cm³ de SiC est ensuite ajouté pour que le lit catalytique ait le volume souhaité. Les mélanges mécaniques sont notés M/ZrO₂ + AC (M = Pt, Pd, Ir ; AC = SiO₂-Al₂O₃ ou oxyde tungsté). Sauf indication contraire, les proportions de mélange sont 1:2 soit 4 g de solide acide + 250 µmol de métal.

III.3.3. Déroulement d'un test

Le déroulement d'un test catalytique standard est le suivant : le catalyseur broyé et tamisé à la granulométrie voulue est chargé dans le réacteur. Le catalyseur est ensuite séché et réduit sous hydrogène pur, comme cela a été dit partie I.1. La température de réduction dépend du métal utilisé (voir Tableau 2). Après refroidissement à 50°C, de l'eau dégazée est envoyée dans le réacteur par la pompe HPLC à un débit de 0,5 mL.min⁻¹ et se mélange à un flux d'azote ; puis la pression est montée progressivement jusqu'à la valeur attendue (22-37 bar), grâce à un régulateur de pression ; le réacteur est ensuite chauffé à la température voulue (200-240°C).

Quand les conditions de pression et de température sont stabilisées, la charge de sorbitol dissous dans l'eau (10%masse) remplace l'eau pure et l'hydrogène remplace l'azote. La concentration de la charge et le rapport débit d'hydrogène/débit de charge ont été optimisés : le rapport molaire H₂/sorbitol est fixé à 25.

Lors d'un test standard, différentes températures et vitesses spatiales sont étudiées, comme le montre le Tableau 7. La pression est toujours supérieure de 5 bar à la pression autogène de l'eau à une température donnée afin de s'assurer que la phase aqueuse reste liquide. Pour chaque jeu de conditions, plusieurs bilans gaz et liquides sont réalisés, espacés d'une heure au minimum : à t = 0, le volume de gaz donné par le compteur gaz en sortie d'unité est relevé et un vial taré est installé en sortie de séparateur ; à t = 10 min, le volume de gaz est relevé afin de calculer le débit gaz, puis l'ampoule de gaz est isolé et les prélèvements gaz sont effectués à la seringue pour analyse GC ; à t = 30 min, le vial est récupéré, pesé pour vérifier le débit liquide et stocké au congélateur pour les analyses ultérieures (TOC, HPLC, GC). Le passage d'un jeu de conditions à l'autre s'effectue de manière progressive : la rampe de température est de 3°C.min⁻¹ et la pression augmente par serrage manuel du déverseur (Grove) ; les débits de gaz et de liquide sont augmentés par trois paliers de 4 min entre deux conditions. Un test dure environ une semaine.

Tableau 7. Conditions opératoires d'un test standard.

Jeu de conditions	1	2	3	4
Température (°C)	200	220	240	240
Pression (bar)	22	29	37	37
PPH (h ⁻¹)*	2	2	2	4
Concentration de la charge (g _{sorbitol} .kg ⁻¹)	100	100	100	100
Débit d'hydrogène (NmL.min ⁻¹)	40	40	40	80
Débit de charge (mL.min ⁻¹)	0,13	0,13	0,13	0,13

* PPH = $Q_{\text{charge}}/m_{\text{cat}}$ avec Q_{charge} = débit massique de la charge.

III.3.4. Fin du test et récupération du catalyseur utilisé

À la fin du test, la charge est remplacée par de l'eau dégazée pendant 3 h afin de laver le catalyseur et d'éliminer les éventuels cristaux de sorbitol formés dans les lignes, puis l'unité est balayée par un flux d'azote à 240°C, pendant une nuit, sans eau, afin de sécher le catalyseur. Le réacteur est ensuite placé une nuit à l'étuve ventilée (110°C) pour terminer le séchage.

Le catalyseur est ensuite récupéré par broyage-tamissage : le SiC est suffisamment dur pour conserver sa granulométrie lors d'un broyage manuel. La fraction inférieure à 80 µm est donc récupérée pour analyse.

Avant certaines analyses, notamment le titrage H₂-O₂ et la TPR, un post-traitement par combustion contrôlée est réalisé afin d'éliminer les dépôts carbonés présents sur le catalyseur. Le principe de la combustion contrôlée est de calciner le catalyseur en contrôlant l'exothermicité de la combustion des dépôts carbonés. Ce traitement a lieu sur 1 g de catalyseur placé dans un réacteur en quartz, dans un four tubulaire. L'échantillon est soumis à une montée en température composée de 4 paliers (150°C, 350°C, 450°C, 500°C) de 40 min, où un flux d'air dilué à 25% dans l'azote est envoyé sur le catalyseur pendant 10 min puis un flux d'air dilué à 50% pendant 30 min. Entre deux paliers, la montée en température se fait sous azote, à 5°C.min⁻¹. Enfin, un palier de 2 h à 530°C a lieu sous air pur pour terminer la calcination. En cas d'échauffement dans le réacteur lors d'un palier, l'air est coupé pour stopper la combustion.

III.3.5. Calculs des conversions, des rendements et du bilan carbone

Le premier critère envisagé pour l'évaluation des catalyseurs bifonctionnels est la conversion (X%) du sorbitol, définie comme suit :

$$X_{\text{sorbitol}} = \left(1 - \frac{C_{\text{sorbitol}}}{C_{\text{charge}}}\right) \times 100$$

avec C_{charge} : concentration du sorbitol dans la charge (g.kg⁻¹) ; C_{sorbitol} : concentration du sorbitol en sortie d'unité (g.kg⁻¹).

La concentration du sorbitol en entrée est celle de la charge ; en sortie, la concentration du sorbitol est mesurée par HPLC, en faisant l'hypothèse que la variation de débit liquide est négligeable entre l'entrée et la sortie de l'unité. D'après les pesées de liquide collectées en sortie de séparateur, cette hypothèse est réaliste.

D'après la littérature de la réactivité du sorbitol, les premières étapes de la transformation du sorbitol sont deux réactions de cyclodéshydratation, catalysées uniquement par des sites acides.²³ En première approximation, la conversion du sorbitol représente donc principalement l'activité de la phase acide du catalyseur. L'activité du catalyseur bifonctionnel serait donc mieux représentée par la conversion globale du sorbitol, de l'anhydrosorbitol et de l'isosorbide, calculée comme suit :

$$X_{\text{sorbitol+anhydrosorbitol+isosorbide}} = \left(1 - \frac{C_{\text{sorbitol}} + C_{\text{anhydrosorbitol}} + C_{\text{isosorbide}}}{C_{\text{charge}}}\right) \times 100$$

avec C_{charge} : concentration du sorbitol dans la charge ($\text{g}_{\text{carbone}} \cdot \text{kg}^{-1}$) ; C_{sorbitol} : concentration du sorbitol en sortie d'unité ($\text{g}_{\text{carbone}} \cdot \text{kg}^{-1}$) ; $C_{\text{anhydrosorbitol}}$: concentration de l'anhydrosorbitol en sortie d'unité ($\text{g}_{\text{carbone}} \cdot \text{kg}^{-1}$) ; $C_{\text{isosorbide}}$: concentration de l'isosorbide en sortie d'unité ($\text{g}_{\text{carbone}} \cdot \text{kg}^{-1}$).

Le deuxième critère d'évaluation des catalyseurs est la structure des rendements par famille de produits (alcanes, CO_2 , composés mono-oxygénés, composés poly-oxygénés). Les rendements sont exprimés en fonction du $\%_{\text{carbone}}$ et sont calculés de la manière suivante :

$$\text{Rdt}_i(\text{gaz}) = \frac{\%_{\text{carbone}}_i \times C_i \times Q_{\text{gaz}} \times M_i}{\%_{\text{carbone}}_{\text{sorbitol}} \times C_{\text{charge}} / 1000 \times Q_{\text{charge}}} \times 100$$

$$\text{Rdt}_j(\text{liquide}) = \frac{\%_{\text{carbone}}_j \times C_j / 1000 \times Q_{\text{effluent}}}{\%_{\text{carbone}}_{\text{sorbitol}} \times C_{\text{charge}} / 1000 \times Q_{\text{charge}}} \times 100$$

$$\text{et } \%_{\text{carbone}}_{i \text{ ou } j} = \frac{\text{nombre d'atomes C dans } i \text{ ou } j \times M_{\text{C}}}{M_i} \times 100$$

avec C_i : concentration du composé i dans la phase gaz ($\%_{\text{mol}}$) ; C_j : concentration du composé j dans la phase aqueuse ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) ; C_{charge} : concentration du sorbitol dans la charge ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) ; Q_{gaz} : débit de gaz en sortie d'unité ($\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$) ; Q_{charge} : débit de charge en entrée d'unité ($\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$) ; Q_{effluent} : débit de liquide en sortie d'unité, assimilé à Q_{charge} ($\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$) ; M_{C} : masse atomique du carbone (soit $12,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) ; M_i : masse molaire de i ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Les concentrations des produits cibles doivent être mesurées en sortie de séparateur dans la phase gaz et dans la phase liquide. L'analyse des produits de réaction est donc un élément essentiel de l'étude des catalyseurs.

Comme tous les composés oxygénés dissous dans la phase aqueuse n'ont pas été identifiés, le bilan carbone est basé sur l'analyse COT (dosage du carbone organique total dans l'eau). Sa formule est donnée ci-dessous :

$$\text{Bilan C} = \frac{\sum(\%_{\text{carbone}}_i \times C_i \times Q_{\text{gaz}} \times M_i) + C_{\text{COT}} \times Q_{\text{effluent}} \times \rho / 1000}{\%_{\text{carbone}}_{\text{sorbitol}} \times C_{\text{charge}} \times Q_{\text{charge}}} \times 100$$

avec C_i : concentration du composé i dans la phase gaz ($\%_{\text{mol}}$) ; C_{COT} : concentration en carbone de la phase aqueuse donnée par l'analyse COT ($\text{g}_{\text{carbone}} \cdot \text{L}^{-1}$) ; C_{charge} : concentration du sorbitol dans la charge ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) ; Q_{gaz} : débit de gaz en sortie d'unité ($\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$) ; Q_{charge} : débit de charge en entrée d'unité ($\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$) ; Q_{effluent} : débit de liquide en sortie d'unité, assimilé à Q_{charge} ($\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$) ; $\%_{\text{carbone}}_i$: voir plus haut ; M_i : masse molaire de i ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) ; ρ : masse volumique de l'eau ($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$).

III.3.6. Calcul de la distribution du carbone au sein d'une famille

Pour étudier la compétition rupture de liaison C-C/rupture de liaison C-O, la distribution du carbone en fonction du nombre d'atomes de carbone a été calculée. Le plus souvent, cette distribution est donnée au sein d'une famille : la famille des hydrocarbures, la famille des alcools, etc. Par exemple, la distribution au sein de la famille des hydrocarbures est calculée par la formule ci-dessous :

$$D_n = \frac{\sum \text{Rdt}(\text{hydrocarbures à } n \text{ atomes de carbone})}{\sum \text{Rdt}(\text{hydrocarbures})} \times 100$$

avec D_n : distribution du carbone des composés hydrocarbures à n atomes de carbone (%carbone, $1 \leq n \leq 6$) ;
Rdt : voir plus haut (%carbone).

III.3.7. Méthodologie analytique

Un milieu réactionnel multiphasique entraîne automatiquement un système analytique complexe. La réaction de transformation du sorbitol forme de nombreux produits oxygénés en phase aqueuse qui ne sont pas tous identifiés (il faut rappeler qu'au début de la thèse, il n'existait, dans la littérature, aucune description détaillée de la phase aqueuse provenant de la transformation des polyols à 6 atomes de carbone). De plus, les méthodes d'analyse de ce type de produits sont peu répandues à IFPEN pour l'instant. C'est pourquoi l'un des objectifs de la thèse était de développer des méthodes analytiques pour pouvoir caractériser l'ensemble des effluents recueillis lors des tests catalytiques. Le Tableau 8 rassemble les différentes méthodes utilisées lors de la thèse.

Tableau 8. Méthodes analytiques utilisées pendant la thèse.

Effluent analysé	Méthode	Type de composés détectés	Commentaires
Gaz	GC-FID colonne PONA	hydrocarbures C_1 à C_6	méthode quantitative
Gaz	GC-TCD colonne PPQ	CO_2	méthode quantitative, développée lors de la thèse
Phase aqueuse	GC-FID colonne PONA	mono-alcools C_1 à C_6 cétones C_1 à C_6 dérivés furaniques dérivés pyraniques diols	méthode semi-quantitative, développée lors de la thèse
Phase aqueuse	HPLC-RI colonne Rezex Ca^{2+}	sorbitol	méthode quantitative développée lors de la thèse
Phase aqueuse	HPLC-RI colonne Rezex Ca^{2+}	composés poly- oxygénés	méthode semi-quantitative développée par IFPEN
Phase aqueuse	CI colonne Dionex AS18	acides carboxyliques	méthode semi-quantitative développée par IFPEN
Phase aqueuse	COT	carbone présent dans la phase aqueuse	méthode quantitative, externalisée chez SGS

Une partie des analyses des produits de transformation du sorbitol a également été réalisée par le laboratoire de chromatographie en phase liquide du département R052 (Caractérisation des Produits) d'IFPEN, par des méthodes développées spécialement pour ce type d'effluent.

Enfin, les analyses COT (carbone organique total) ont été externalisées chez SGS (société privée dont les laboratoires d'analyse sont basés à Rouen).

III.3.7.1. Analyse de la phase gaz : GC-TCD et GC-FID

L'effluent gazeux est composé d'hydrocarbures, de CO (cas très rare) et de CO₂ en mélange dans l'hydrogène qui est à la fois le gaz vecteur, un réactif de la réaction d'APD/H et un produit de la réaction d'APR. La phase gaz est analysée grâce à deux GC délocalisées. Un échantillon de gaz est prélevé dans l'ampoule de l'unité T005 et injecté dans l'insert de chaque GC à l'aide d'une seringue gaz de 500 µL. Pour les deux méthodes d'analyse, le méthane est utilisé comme standard. Un étalon externe 5%CH₄/He (Air Liquide) est injecté tous les jours à la seringue.

Le CO₂, le CO et l'hydrogène ne sont pas détectés par le détecteur FID. Le CO₂ est analysé sur un GC-TCD équipé d'une colonne Porapak Q (Varian), avec l'hélium comme gaz vecteur, et d'un détecteur à conductivité thermique (TCD). La méthode d'analyse dure 43 min, comme le montre la Figure 8.

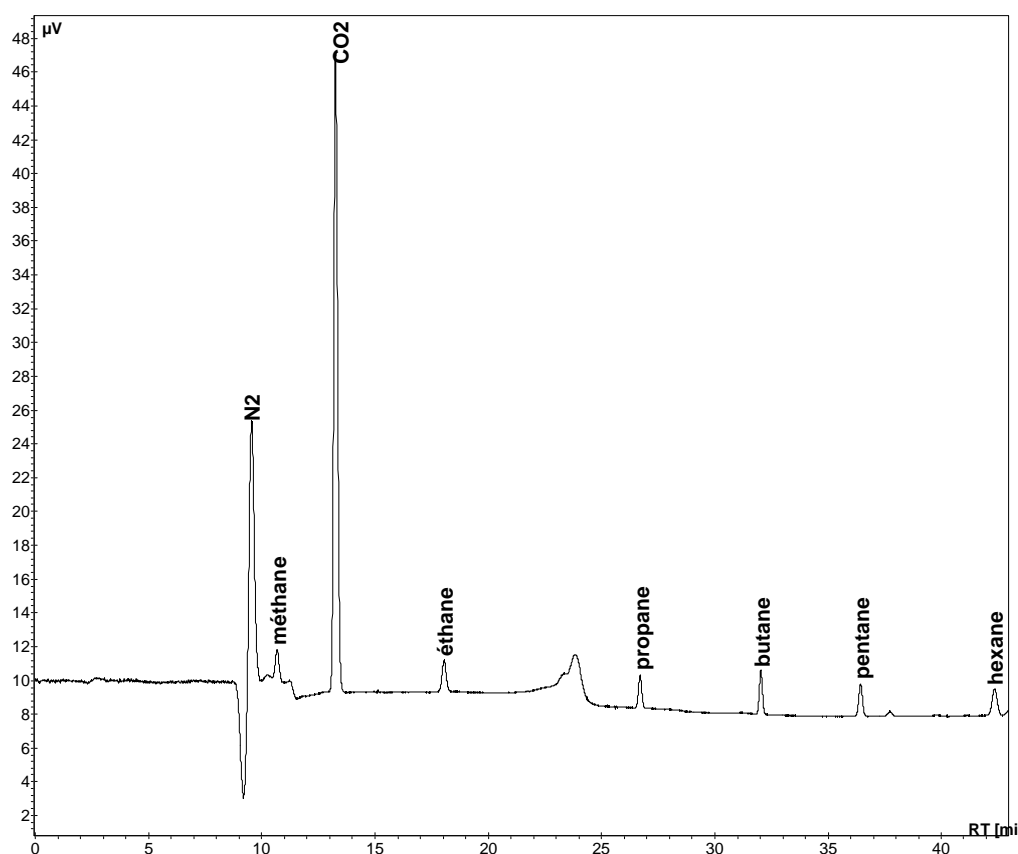


Figure 8. Exemple de chromatogramme obtenu avec la méthode GC-TCD.

Les coefficients de réponse utilisés sont ceux reportés dans la littérature,²⁴ en accord avec les valeurs obtenues lors de l'analyse de mélanges étalons (voir Tableau 9). La valeur retenue pour le facteur de réponse du CO₂ est 0,66.

Le CO est analysé ponctuellement sur une GC-TCD d'un autre laboratoire d'IFPEN. Il n'est pas pris en compte dans les bilans de l'unité T005. L'hydrogène, qui représente la majeure partie de l'effluent gaz, n'est pas quantifié : il est impossible de déterminer quelle quantité d'hydrogène est consommée et produite pendant la réaction.

Tableau 9. Facteurs de réponse de la méthode GC-TCD.

Composé	Facteur de réponse* massique théorique	Facteur de réponse* massique expérimental (gaz étalon 01**)	Facteur de réponse* massique expérimental (gaz étalon 02***)
Méthane	1	1	1
CO ₂	0,72	0,673	0,626

* facteur de réponse relatif au méthane. $RF = (\%_i \times Aire(CH_4)) / (\%_{CH_4} \times Aire(i))$

** gaz étalon 01 : mélange de 2%CH₄ ; 1%C₂H₆ ; 0,1%C₂H₄ ; 1%C₃H₈ ; 0,1%C₃H₆ ; 1%C₄H₁₀ ; 10%CO₂ ; 30%He dans N₂.

*** gaz étalon 02 : mélange de 1%CH₄ ; 0,5%C₂H₆ ; 0,05%C₂H₄ ; 0,5%C₃H₈ ; 0,05%C₃H₆ ; 0,5%C₄H₁₀ ; 5%CO₂ ; 30%N₂ dans He.

Les hydrocarbures sont analysés par GC-FID. La GC-FID est équipée d'une colonne HP-PONA (Agilent), avec l'hélium comme gaz vecteur, et d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). La méthode d'analyse dure 45 min (Figure 9).

Les hydrocarbures analysés sont principalement les n-alcanes de C1 à C6. Quelques cycloalcanes comme le cyclopentane et le méthylcyclopentane sont parfois détectés, ainsi que des alcènes en très petites quantités. Les n-alcanes ont été identifiés par injection de mélanges étalons. Les composés minoritaires ont été identifiés à l'aide d'analyses GC-MS.

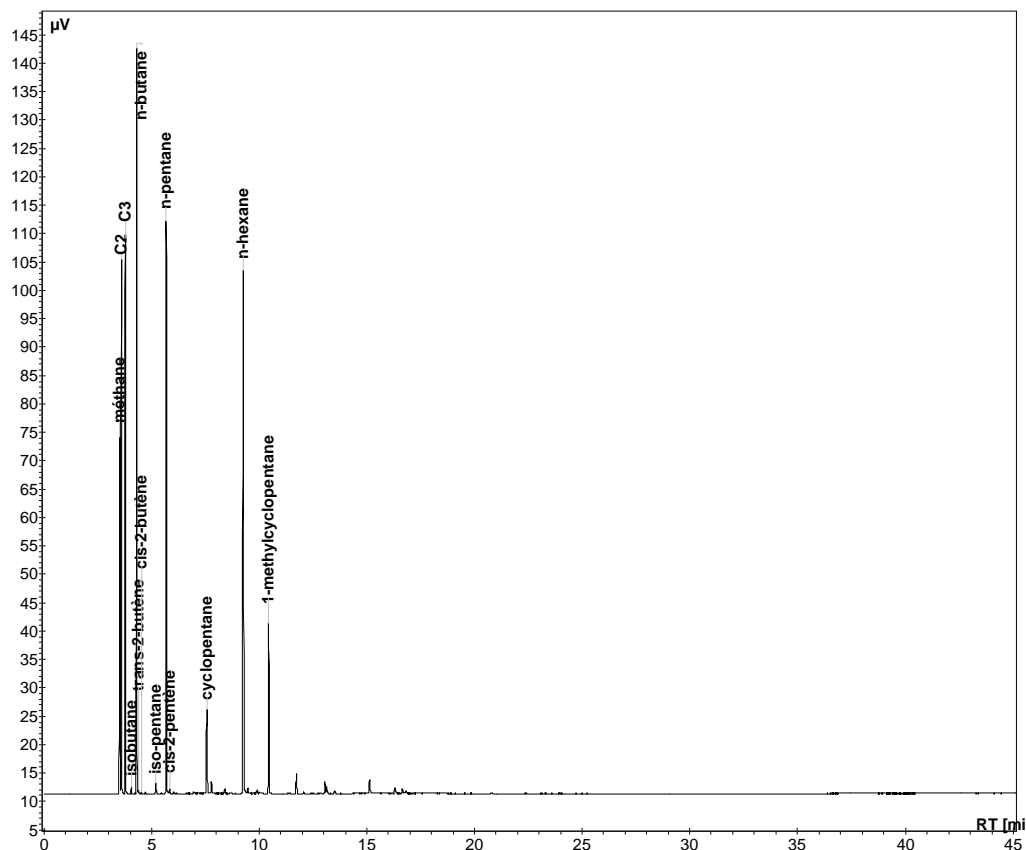


Figure 9. Exemple de chromatogramme obtenu avec la méthode GC-FID.

Les coefficients de réponse utilisés sont ceux reportés dans la littérature,²⁴ en accord avec les valeurs obtenues lors de l'analyse de mélanges étalons (voir Tableau 10).

Tableau 10. Facteurs de réponse de la méthode GC-FID.

Composé	Facteur de réponse* massique théorique	Facteur de réponse* molaire expérimental (gaz étalon 01**)	Facteur de réponse* molaire expérimental (gaz étalon 02***)
Méthane	1	1	1
Éthane	0,533	0,518	0,524
n-Propane	0,367	0,362	0,358
n-Butane	0,309	0,297	0,279
n-Pentane	0,238	-	-
n-Hexane	0,198	-	-

* facteur de réponse relatif au méthane. $RF = (\%_i \times Aire(CH_4)) / (\%_{CH_4} \times Aire(i))$

** gaz étalon 01 : mélange de 2%CH₄ ; 1%C₂H₆ ; 0,1%C₂H₄ ; 1%C₃H₈ ; 0,1%C₃H₆ ; 1%C₄H₁₀ ; 10%CO₂ ; 30%He dans N₂.

*** gaz étalon 02 : mélange de 1%CH₄ ; 0,5%C₂H₆ ; 0,05%C₂H₄ ; 0,5%C₃H₈ ; 0,05%C₃H₆ ; 0,5%C₄H₁₀ ; 5%CO₂ ; 30%N₂ dans He.

III.3.7.2. Analyse de la phase aqueuse par GC-FID

L'effluent liquide est composé principalement de molécules oxygénées dissoutes dans l'eau. Malheureusement, les composés organiques ne sont pas présents en quantité suffisante pour former une phase organique. De plus, ils sont suffisamment légers pour être entraînés par le gaz vecteur et sont donc analysés uniquement dans la phase gazeuse.

Les composés peu oxygénés (1 ou 2 atomes d'oxygène) sont analysés par une méthode de GC-FID, sur le même appareillage que la phase gaz (colonne PONA), grâce à un injecteur automatique. La méthode d'analyse dure 115 min (Figure 10). Entre deux échantillons, un mélange eau/méthanol est injecté dans la colonne afin d'éliminer les résidus présents.

Les composés détectés par cette méthode ont été identifiés et semi-quantifiés par injection de solutions aqueuses de composés commerciaux. Les composés ayant plus d'un atome d'oxygène sont cependant difficiles à quantifier par des méthodes GC car ils donnent des pics de chromatogramme larges et de forme irrégulière. Certains composés ont été identifiés par spectrométrie de masse. Leur facteur de réponse est alors attribué arbitrairement en se basant sur les composés proches.

Tableau 11. Composés oxygénés analysés par la méthode GC-FID.

Composé	Mode d'identification	Facteur de réponse*	Commentaire
méthanol	étalonnage	1,03E-02	semi-quantitatif
éthylène glycol	étalonnage	2,79E-03	qualitatif
éthanol	étalonnage	7,97E-03	semi-quantitatif
acétone	étalonnage	4,91E-03	semi-quantitatif
1,2-propanediol	étalonnage	2,19E-03	qualitatif
1-propanol	étalonnage	6,25E-03	semi-quantitatif
iso-propanol	étalonnage	3,33E-03	semi-quantitatif
2,3-butanedione	étalonnage	4,08E-03	semi-quantitatif
butanone	étalonnage	4,17E-03	semi-quantitatif
1,2-butanediol	étalonnage	1,5E-03	qualitatif
2,3-butanediol	étalonnage	1,20E-03	qualitatif
1,2,4-butanetriol	étalonnage	2,08E-03	qualitatif
1-butanol	étalonnage	5,64E-03	semi-quantitatif
2-butanol	étalonnage	2,78E-03	semi-quantitatif
tetrahydrofurane	étalonnage	4,55E-03	semi-quantitatif
2,3-pentanedione	étalonnage	3,37E-03	semi-quantitatif
2-pentanone	étalonnage	3,83E-03	semi-quantitatif
3-pentanone	étalonnage	4,92E-03	semi-quantitatif
1,2-pentenediol	étalonnage	1,43E-03	qualitatif, analysé en HPLC
1-pentanol	étalonnage	5,17E-03	semi-quantitatif
2-pentanol	étalonnage	2,54E-03	semi-quantitatif
2-méthyltetrahydrofurane	étalonnage	3,95E-03	semi-quantitatif
3-méthyltetrahydrofurane	SM	3,95E-03	semi-quantitatif
2-méthylfurane	SM	3,95E-03	semi-quantitatif
tétrahydropyrane	étalonnage	4,55E-03	semi-quantitatif
n-pentane	SM	3,57E-03	semi-quantitatif
cyclopentane	SM	3,57E-03	semi-quantitatif
3,4-hexanedione	étalonnage	2,94E-03	semi-quantitatif
2-hexanone	étalonnage	3,66E-03	semi-quantitatif
3-hexanone	étalonnage	4,82E-03	semi-quantitatif
1,2-hexanediol	étalonnage	1,66E-03	qualitatif, analysé en HPLC
1,2,6-hexanetriol	étalonnage	1,82E-03	qualitatif, analysé en HPLC
1-hexanol	étalonnage	4,86E-03	semi-quantitatif
2-hexanol	étalonnage	2,41E-03	semi-quantitatif
3-hexanol	étalonnage	2,36E-03	semi-quantitatif
2,5-diméthyltetrahydrofurane	étalonnage	3,5E-03	semi-quantitatif
2,4-diméthyltetrahydrofurane	SM	3,5E-03	semi-quantitatif
2,5-diméthylfurane	étalonnage	2,51E-03	semi-quantitatif
2-méthyltetrahydropyrane	SM	3,5E-03	semi-quantitatif
n-hexane	SM	3,55E-03	semi-quantitatif
5-méthyltetrahydrofuran-2-méthanol	SM	2,36E-03	semi-quantitatif
tétrahydropyran-2-méthanol	étalonnage	2,36E-03	semi-quantitatif
2,4-diméthylbutyrolactone	SM	2,4E-03	semi-quantitatif
3-méthylcyclopentanone	SM	3E-03	semi-quantitatif
2-méthylcyclopentanone	SM	3E-03	semi-quantitatif
2-méthylpentanol	SM	3E-03	semi-quantitatif
4-méthylpentanol	SM	3E-03	semi-quantitatif
2-méthylcyclopentanol	SM	3E-03	semi-quantitatif
2-acétylfurane	étalonnage	-	qualitatif
isosorbide	étalonnage	2,43E-03	qualitatif, analysé en HPLC

* facteur de réponse absolu. $RF = \text{conc}(i)/\text{Aire}(i)$.

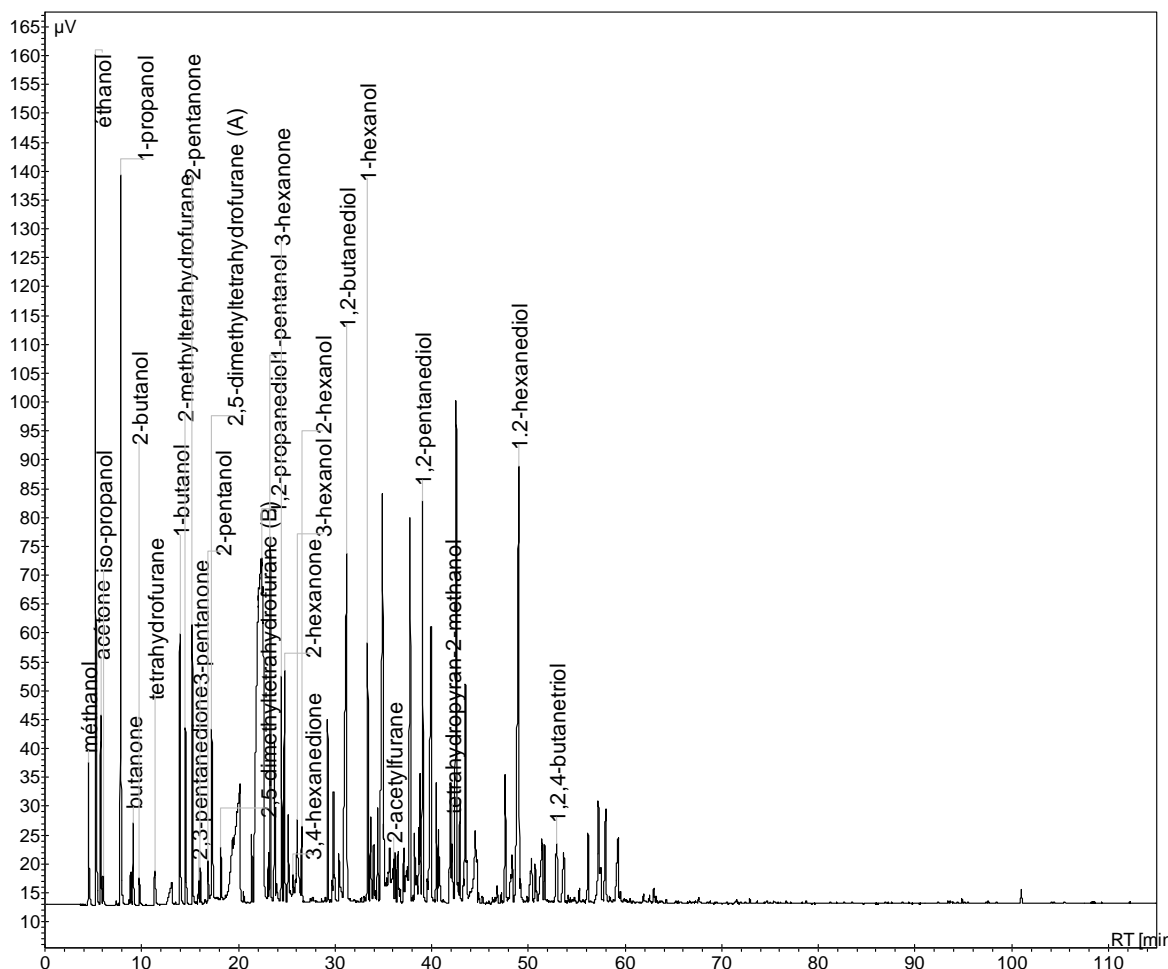


Figure 10. Exemple de chromatogramme obtenu avec la méthode GC-FID sur un effluent liquide.

III.3.7.3. Dosage du sorbitol par HPLC-RI

Le dosage du sorbitol est nécessaire pour déterminer la conversion du sorbitol. Il est réalisé grâce à l'HPLC. L'échantillon subit une dilution pour obtenir une concentration en sorbitol entrant dans le domaine d'application de la méthode. L'échantillon dilué dans l'eau est injecté en HPLC. La solution obtenue est éluée à l'aide d'une phase mobile contenant 100% d'eau à travers un ensemble précolonne/colonne de séparation jusqu'au détecteur. La détection se fait par réfractométrie. Un étalonnage externe à partir de solutions de sorbitol préparées au laboratoire permet la quantification.

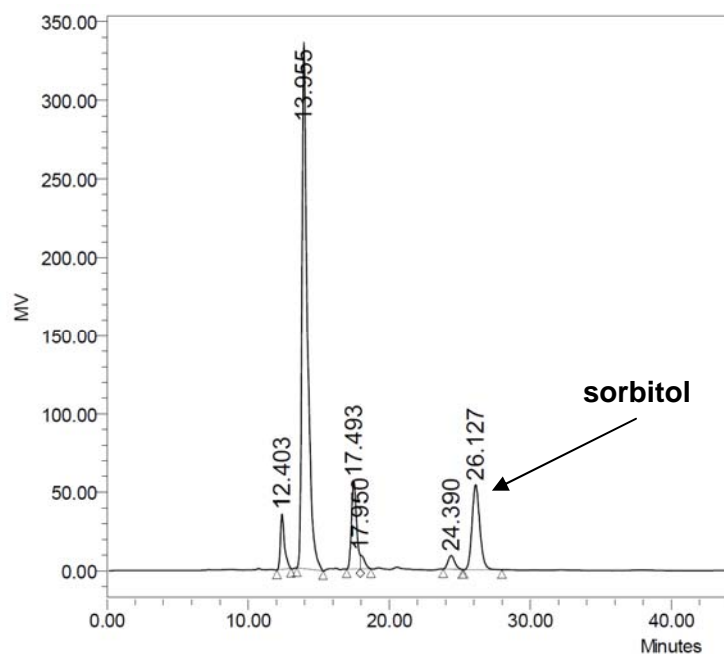


Figure 11. Exemple de chromatogramme obtenu avec la méthode HPLC-RI.

III.3.7.4. Dosage du carbone de la phase aqueuse

Un dosage global du carbone présent dans la phase aqueuse sous différentes formes est réalisé par une société extérieure (SGS). Les échantillons sont dilués à l'IFPEN afin d'atteindre une gamme de concentration de 10 à 100 $\text{mg}_{\text{carbone}}\cdot\text{L}^{-1}$. La méthode utilisée par SGS consiste à oxyder tout le carbone présent dans l'échantillon en CO_2 à 800°C, en présence d'un catalyseur, puis à doser le CO_2 formé grâce à un détecteur infrarouge. Les résultats sont donnés avec une incertitude relative de 23%. L'appareil utilisé est un *OI Analytical 1010*.

III.3.7.5. Analyse des poly-oxygénés par HPLC

Les produits poly-oxygénés sont détectés par GC-FID mais leur identification et leur quantification est compliquée du fait de la forme irrégulière de leur chromatogramme (voir Figure 12). C'est pourquoi une méthode d'identification et de quantification des poly-oxygénés par HPLC a été développée par le laboratoire d'HPLC d'IFPEN (Direction Physique et Analyses, Département Caractérisation des Produits).

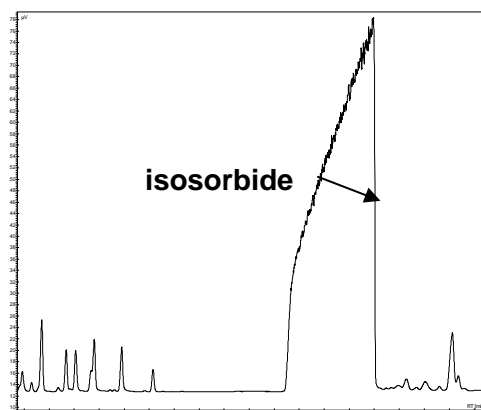
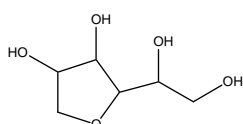
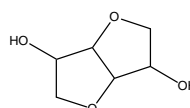


Figure 12. Exemple d'un pic d'isosorbide sur un chromatogramme GC-FID d'effluent aqueux.

Cette méthode permet d'identifier et de quantifier les composés suivants : 1,4-anhydrosorbitol, isosorbide, 1,2,6-hexanetriol, 1,2-hexanediol, 1,2-pentanediol. Les formules des deux premiers produits sont représentées ci-dessous :



1,4-anhydrosorbitol = sorbitan



Isosorbide

La méthode est réalisée sur une colonne Monosaccharide Rezex Ca²⁺, avec de l'eau ultrapure comme phase mobile. Le détecteur est un réfractomètre. De nombreux pics apparaissent en plus de ceux qui sont recherchés, ce qui peut parfois rendre l'intégration impossible (voir Figure 13).

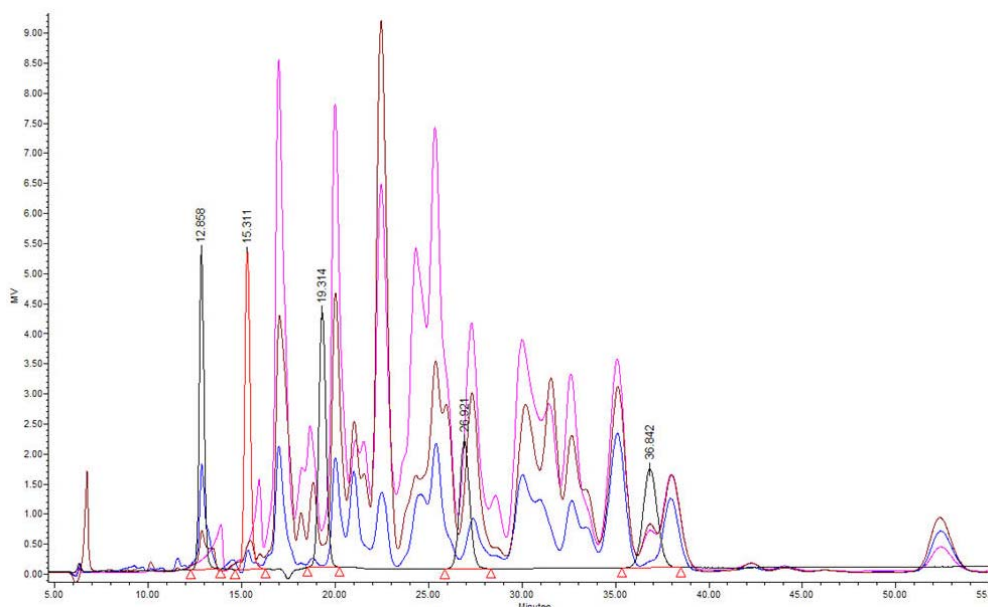


Figure 13. Exemples de chromatogrammes obtenus par HPLC. Les temps de rétention correspondent aux composés analysés.

III.3.7.6. Analyse des acides carboxyliques par CI

De la même manière que les composés poly-oxygénés non ioniques, les acides carboxyliques sont détectés en GC-FID mais non identifiables (voir Figure 14). Là encore, une méthode d'identification et de quantification des acides carboxyliques linéaires par chromatographie ionique a été développée par le laboratoire d'HPLC d'IFPEN (Direction Physique et Analyses, Département Caractérisation des Produits).

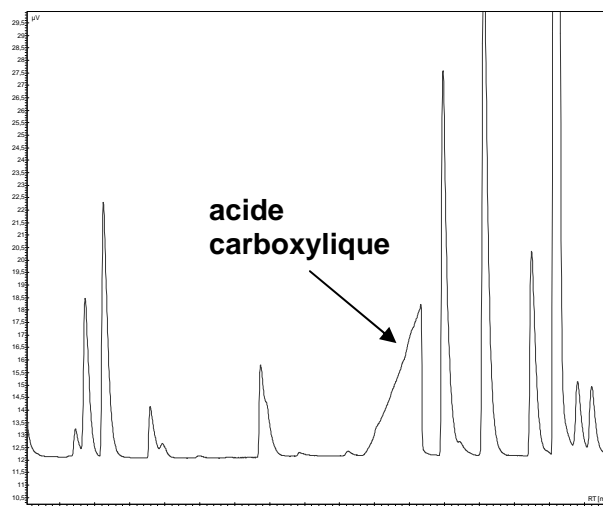


Figure 14. Exemple d'un pic d'acide carboxylique sur un chromatogramme GC-FID d'effluent aqueux.

Cette méthode permet d'identifier et de quantifier les composés suivants : acide formique, acide acétique, acide propionique, acide butyrique, acide valérique, acide hexanoïque. Les acides carboxyliques sont en fait présents sous forme anioniques (déprotonés). Elle est réalisée sur une colonne Dionex AS18 suivie d'un détecteur à conductimétrie. Des pics correspondant à des espèces ioniques différentes de celles citées ci-dessus apparaissent parfois.

Références

- 1 Bond G.C., Coq B., Dutartre R., Ruiz J.G., Hooper A.D., Proietti M.G., Sierra M.C.S. et Slaa J.C., Effect of Various Pretreatments on the Structure and Properties of Ruthenium Catalysts, *Journal of Catalysis*, 1996, **161**, pp.480-494
- 2 Coq B., Crabb E., Warawdekar M., Bond G.C., Slaa J.C., Galvagno S., Mercadante L., Ruiz J.G. et Sanchez Sierra M.C., Catalytic and structural properties of ruthenium bimetallic catalysts: Preparation and characterization, *Journal of Molecular Catalysis*, 1994, **92**, pp.107-121
- 3 Lin Y.C., Hohn K.L. et Stagg-Williams S.M., Hydrogen generation from methanol oxidation on supported Cu and Pt catalysts: Effects of active phases and supports, *Applied Catalysis A: General*, 2007, **327**, pp.164-172
- 4 Shafiei M. et Richardson J.T., Dechlorination of chlorinated hydrocarbons by catalytic steam reforming, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, **54**, pp.251-259
- 5 Stagg-Williams S.M., Soares R., Romero E., Alvarez W.E. et Resasco D.E., *Metal-support interaction on Pt/ZrO₂ catalysts for the CO₂ reforming of CH₄*, in *Studies in Surface Science and Catalysis - 12th International Congress on Catalysis Proceedings of the 12th ICC*, F.V.M. Avelino Corma, 2000, p. 3663-3668.
- 6 Nanba T., Sugawara K., Masukawa S., Uchisawa J. et Obuchi A., Optimization of Physical Mixtures of Pt/ZrO₂ and H-Form Zeolites for Catalysis of the NO-H₂-O₂ Reaction, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, **44**, pp.3426-3431
- 7 Menegazzo F., Burti P., Signoretto M., Manzoli M., Vankova S., Boccuzzi F., Pinna F. et Strukul G., Effect of the addition of Au in zirconia and ceria supported Pd catalysts for the direct synthesis of hydrogen peroxide, *Journal of Catalysis*, 2008, **257**, pp.369-381
- 8 Melada S., Rioda R., Menegazzo F., Pinna F. et Strukul G., Direct synthesis of hydrogen peroxide on zirconia-supported catalysts under mild conditions, *Journal of Catalysis*, 2006, **239**, pp.422-430
- 9 Josefina Pérez-Zurita M., Cifarelli M., Luisa Cubeiro M., Alvarez J., Goldwasser M., Pietri E., Garcia L., Aboukais A. et Lamonier J.F., Palladium-based catalysts for the synthesis of alcohols, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2003, **206**, pp.339-351
- 10 Toebes M.L., van Dillen J.A. et de Jong K.P., Synthesis of supported palladium catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2001, **173**, pp.75-98
- 11 Samoila P., Boutzeloit M., Benitez V., D'Ippolito S.A., Especel C., Epron F., Vera C.R., Marécot P. et Pieck C.L., Influence of the pretreatment method on the properties of trimetallic Pt-Ir-Ge/Al₂O₃ prepared by catalytic reduction, *Applied Catalysis A: General*, 2007, **332**, pp.37-45

- 12 Wilde M., Stolz T., Feldhaus R. et Anders K., The influence of sulfur on activity and selectivity of reforming catalysts in the conversion of individual hydrocarbons, *Applied Catalysis*, 1987, **31**, pp.99-111
- 13 Pieck C.L., Marécot P., Barbier J., Preparation of Pt-Re/Al₂O₃ catalysts by surface redox reactions I. Influence of operating variables on Re deposit in the presence of hydrochloric acid, *Applied Catalysis A*, 1996, **134**, pp.319-329
- 14 Koerin R. *Recherche de nouvelles phases acides à base d'oxydes dopés au tungstène pour la transformation du sorbitol en phase aqueuse*. Rapport de stage master 2 IFPEN, 2012, référence 62040
- 15 Loridant S., Feche C., Essayem N. et Figueras F., WO_x/ZrO₂ Catalysts Prepared by Anionic Exchange: In Situ Raman Investigation from the Precursor Solutions to the Calcined Catalysts, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**, pp.5631-5637
- 16 Marie-Laure Daignières. *Développement d'une méthodologie analytique pour l'identification des produits du reformage catalytique en phase aqueuse (APR) du sorbitol*. 2009. Rapport de stage master 2 IFPEN, référence 61080
- 17 Brunauer S., Emmett P.H. et Teller E., Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *Journal of the American Chemical Society*, 1938, **60**, pp.309-319
- 18 Barrett E.P., Joyner L.G. et Halenda P.P., The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, *Journal of the American Chemical Society*, 1951, **73**, pp.373-380
- 19 Van Hardeveld R. et Hartog F., The statistics of surface atoms and surface sites on metal crystals, *Surface Science*, 1969, **15**, pp.189-230
- 20 Jiménez Sandoval S., Yang D., Frindt R.F., Irwin J.C., Raman study and lattice dynamics of single molecular layers on MoS₂, *Physical Review B*, 1991, **44**, 3955-3962
- 21 J. Barbillat et al., *Spectrométrie Raman*, Techniques de l'ingénieur, P2 865
- 22 de Hemptinne J.C. *Effet de la présence de molécules d'oxygénés pour la solubilité de l'hydrogène dans l'eau*. Note technique IFPEN, 2011, réf NT R0740R-JCDH/mj-154/11
- 23 Li N., Huber G.W., Aqueous-phase hydrodeoxygenation of sorbitol with Pt/SiO₂-Al₂O₃: Identification of reaction intermediates, *Journal of Catalysis*, 2010, **207**, pp.48-59
- 24 Dietz W.A., Response factor for Gas Chromatographic Analyses, *Journal of Gas Chromatography*, 1967, **5**, pp.68-71

CHAPITRE 3
ÉTUDE DU CATALYSEUR DE
RÉFÉRENCE
PLATINE/SILICE-ALUMINE

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	93
I. PROPRIÉTÉS DU CATALYSEUR DE RÉFÉRENCE	94
II. IMPACT DU MILIEU RÉACTIONNEL	97
II.1. IMPACT DU MILIEU HYDROTHERMAL SUR UN CATALYSEUR NON PRÉ-TRAITÉ	97
II.2. IMPACT DU MILIEU RÉACTIONNEL SUR UN CATALYSEUR NON PRÉ-TRAITÉ	100
II.3. ÉVOLUTION DU SUPPORT DANS LE MILIEU HYDROTHERMAL ET DANS LE MILIEU RÉACTIONNEL	102
II.4. INFLUENCE DES PRÉ-TRAITEMENTS SUR LA STABILITÉ EN MILIEU HYDROTHERMAL	103
II.5. INFLUENCE D'UN PRÉ-TRAITEMENT SUR LA STABILITÉ EN MILIEU RÉACTIONNEL	106
II.6. INFLUENCE D'UN PRÉ-TRAITEMENT SUR LA RÉACTIVITÉ	106
II.7. CONCLUSIONS SUR LE COMPORTEMENT DU CATALYSEUR Pt/SA EN CONDITIONS HYDROTHERMALES	107
III. PERFORMANCES CATALYTIQUES : TRANSFORMATION DU SORBITOL	109
III.1. ÉTUDE PRÉLIMINAIRE	109
III.1.1. MISE AU POINT DU TEST.....	109
III.1.2. INFLUENCE DE LA NATURE DU GAZ VECTEUR	111
III.1.3. CONCLUSION SUR LE CHOIX DES CONDITIONS OPÉRATOIRES	112
III.2. RÉSULTATS DU TEST CATALYTIQUE AVEC LE CATALYSEUR DE RÉFÉRENCE Pt/SA	112
III.3. CONCLUSION SUR LE TEST CATALYTIQUE DE TRANSFORMATION DU SORBITOL	118
IV. ÉTUDE DE L'ÉQUILIBRE ACIDE-MÉTAL POUR LE CATALYSEUR PT/SA PAR MÉLANGE MÉCANIQUE	120
IV.1. MÉLANGES MÉCANIQUES DE CATALYSEURS Pt/SA ET SA	120
IV.2. INFLUENCE DE L'ÉQUILIBRE ACIDE/MÉTAL SUR LES PERFORMANCES CATALYTIQUES	120
IV.3. DISCUSSION SUR L'EFFET DE L'ÉQUILIBRE ACIDE-MÉTAL SUR LA RÉACTIVITÉ	124
V. CONCLUSION	125
RÉFÉRENCES	127

Introduction

Dans ce chapitre, nous nous intéressons en premier lieu à un catalyseur déjà décrit dans la littérature, $\text{Pt/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$,¹⁻⁴ qui est le catalyseur de référence pour la réaction de transformation du sorbitol.

Bien que sa réactivité soit souvent étudiée, l'évolution du catalyseur dans le milieu réactionnel est peu abordée dans la littérature de la transformation du sorbitol. Après avoir décrit les propriétés de ce catalyseur de référence fraîchement préparé (partie I), nous nous intéresserons dans une seconde partie (**partie II**) à l'effet des conditions hydrothermales (eau liquide à 200-240°C) et du milieu réactionnel sur ses propriétés physico-chimiques.

Nous aborderons ensuite la mise au point du test catalytique de transformation du sorbitol en s'appuyant sur des tests catalytiques réalisés avec le catalyseur de référence. L'influence des différents paramètres expérimentaux sera étudiée (**partie III**).

Enfin, dans la dernière partie (**partie IV**), nous étudierons l'impact du rapport sites acides/sites métalliques du catalyseur de référence sur la sélectivité de la réaction de transformation du sorbitol et particulièrement sur le rendement en hydrocarbures.

I. Propriétés du catalyseur de référence

Le catalyseur de référence Pt/SiO₂-Al₂O₃ (Pt/SA) a été préparé par des méthodes classiques d'imprégnation de H₂PtCl₆ (voir chapitre 2, partie I.1). La teneur souhaitée en platine est de 2,4%_{masse}, ce qui correspond à une teneur moyenne dans la littérature sur les catalyseurs de la transformation du sorbitol en phase aqueuse (voir chapitre 1, Tableau 1). Ce catalyseur ayant été utilisé de nombreuses fois au cours de la thèse, plusieurs lots ont été préparés. Comme cette préparation est bien connue et maîtrisée à IFPEN, il n'a pas été nécessaire de refaire toutes les caractérisations sur chaque lot.

Le Tableau 1 présente les propriétés physico-chimiques des catalyseurs SA et Pt/SA. L'imprégnation de H₂PtCl₆ entraîne le dépôt de 2,1 à 2,4%_{masse} de platine sur le catalyseur Pt/SA mais également de chlore (0,6 à 0,8%_{masse}), qui peut alors générer de l'acidité, ce qui explique l'augmentation de l'acidité observée en TPD_{NH₃} (Tableau 1, dernière ligne et Figure 1). Par ailleurs, lors de l'étape d'imprégnation, la texture du support est conservée : la surface spécifique se maintient à 320 m².g⁻¹ environ, la taille moyenne des pores est de 7,1 nm, le volume poreux se situe aux alentours de 0,6 cm³.g⁻¹. Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote sont pratiquement superposables (voir Figure 2), de même que les distributions des tailles de pores (voir Figure 3). La seule phase cristalline observable en DRX dans le support et dans le catalyseur imprégné est l'alumine gamma.

Le platine déposé sur la silice-alumine est bien dispersé : la dispersion mesurée par titrage H₂-O₂ se situe entre 72 et 81%, ce qui correspond à une taille moyenne de particules de 1,2 nm d'après le modèle cuboctaèdre. Les particules de platine sont alors trop petites pour être visibles par DRX.

Les particules de platine bien dispersées sont facilement réductibles, comme le montre la Figure 4. La température au maximum du pic de réduction du platine est de 230°C. Une faible consommation d'hydrogène est observée après 600°C sur le catalyseur Pt/SA : ce phénomène a déjà été décrit sur des catalyseurs de platine déposés sur alumine contenant du chlore, la réduction à haute température étant alors attribuée à des espèces platiniques chlorées.⁵ La silice-alumine n'est pas réductible.

Tableau 1. Propriétés physico-chimiques des catalyseurs SA et Pt/SA.

Catalyseur	SA (siralox30)	Pt/SA (lot n°1a) ^b	Pt/SA (lot n°1b) ^b	Pt/SA (lot n°1c) ^b	Pt/SA (lot n°2)
Référence	43586	84856	84992	84993	97929
Teneur en Pt (% _{masse})	-	2,1	2,1	2,3	2,4
Teneur en Cl (% _{masse})	-	0,6	0,8	0,8	0,6
Dispersion (%)	-	-	81	-	72
Phases cristallines	γ-Al ₂ O ₃	-	-	-	γ-Al ₂ O ₃
Surface BET (m ² .g ⁻¹)	318	-	-	-	325
Volume poreux (cm ³ .g ⁻¹)	0,66	-	-	-	0,61
Diamètre de pores moyen (nm)	7,1	-	-	-	7,2
Acidité totale (μmol _{NH₃} .g ⁻¹) ^a	308	-	-	-	428

^a Acidité totale mesurée par TPD_{NH₃} (intégration de l'aire sous la courbe entre 150 et 550°C).

^b Les lots n°1a, 1b, 1c ont été préparés en un seul lot d'imprégnation puis séparés en trois lots pour la calcination.

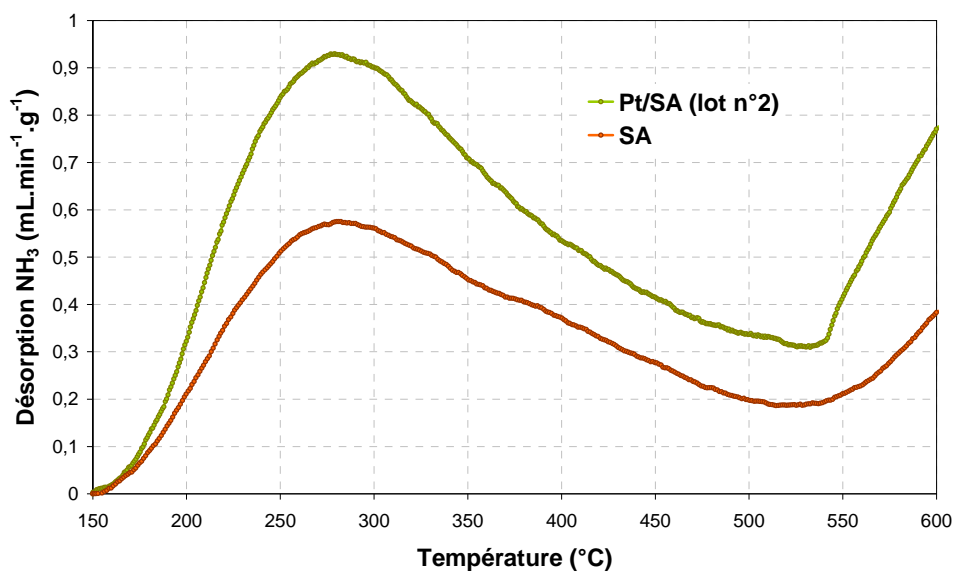


Figure 1. Profils de TPD_{NH_3} des catalyseurs SA et Pt/SA (lot n°2). Après 540°C, de l'eau se désorbe et perturbe le signal TCD.

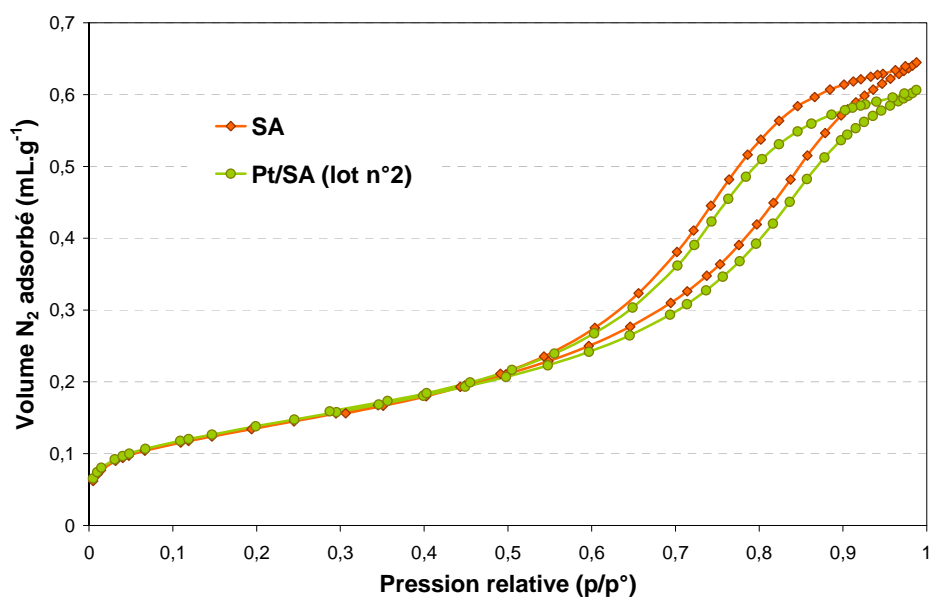


Figure 2. Isotherme d'adsorption-désorption d'azote des catalyseurs SA et Pt/SA (lot n°2).

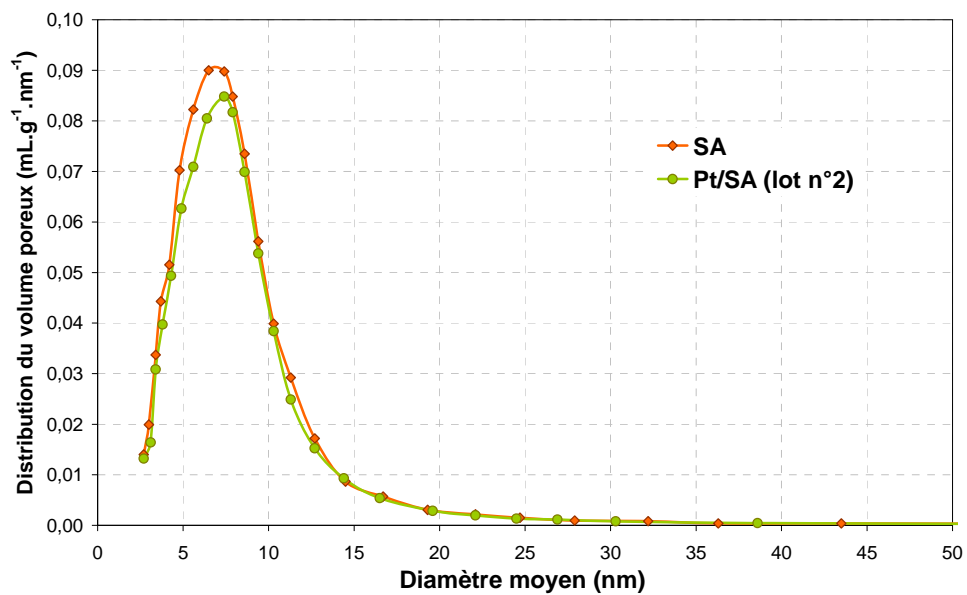


Figure 3. Distribution en taille de pores des catalyseurs SA et Pt/SA (lot n°2) (méthode BJH-désorption).

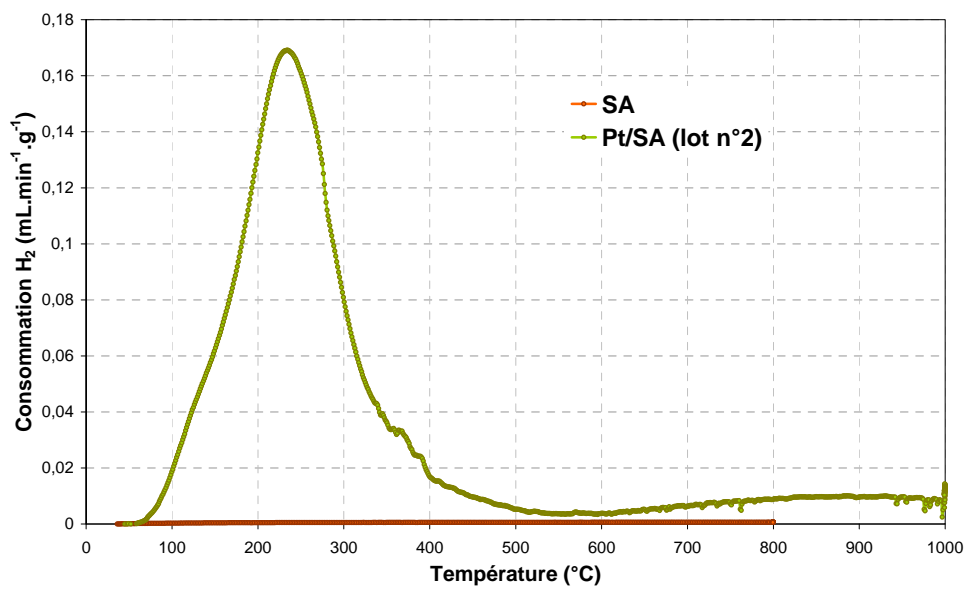


Figure 4. Profils de TPR des catalyseurs SA et Pt/SA (lot n°2).

II. Impact du milieu réactionnel

Dans la littérature de la transformation du sorbitol, la stabilité du catalyseur bifonctionnel Pt/SiO₂-Al₂O₃ dans le milieu réactionnel n'est pas rapportée. Le milieu peut être défini comme une combinaison d'eau surchauffée (200-240°C) liquide et de composés organiques aux propriétés acides. Nous étudions dans ce chapitre les deux effets de manière dissociée sur les propriétés physico-chimiques et catalytiques du catalyseur de référence Pt/SiO₂-Al₂O₃.

Ainsi, nous étudions dans un premier temps l'impact du milieu hydrothermal puis du milieu réactionnel réel sur le catalyseur de référence Pt/SA. Dans un deuxième temps, des essais de vapotraitement et de trempage sont réalisés pour vieillir le catalyseur avant le contact avec le milieu hydrothermal. Enfin, l'impact de ce type de prétraitement sur la stabilité en milieu hydrothermal puis en milieu réactionnel est évalué. La Figure 5 résume les différentes étapes de cette étude. Cette partie retrace les travaux que nous avons publiés dans un article paru en 2011 dans la revue *Catalysis Communications*.⁶

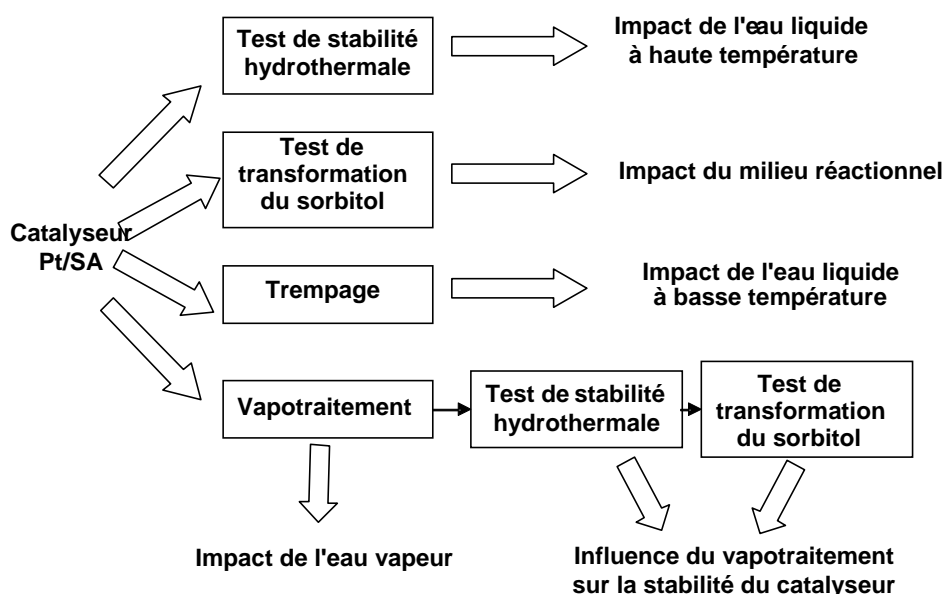


Figure 5. Étude de l'impact du milieu hydrothermal et du milieu réactionnel sur le catalyseur Pt/SA.

II.1. Impact du milieu hydrothermal sur un catalyseur non pré-traité

Un test de stabilité hydrothermale a été mis au point pendant la thèse pour observer les modifications subies par le catalyseur lorsqu'il est mis en contact avec de l'eau liquide. Il consiste à immerger le catalyseur réduit à 225°C dans de l'eau dégazée pendant 2 h, dans un autoclave, sous atmosphère d'azote (la pression autogène de l'eau est alors de 25 bar) et sous agitation. Ici, la dispersion du platine mesurée par titrage H₂-O₂ a été utilisée comme un indicateur de la stabilité de la

phase métallique tandis que la surface BET, le volume poreux et la distribution en taille de pores ont été utilisés comme indicateurs de la stabilité du support.

Tableau 2. Propriétés physico-chimiques du catalyseur Pt/SA frais, après un test de stabilité hydrothermale (Pt/SA-THT) ou après un test de transformation du sorbitol (Pt/SA-TSorb).

Catalyseur	Teneur en Pt (% _{masse})	Dispersion (%)	Taille moyenne des particules (nm)	Surface BET (m ² .g ⁻¹)	Volume poreux (cm ³ .g ⁻¹)	Diamètre moyen des pores (nm)
Pt/SA	2,1	81	1,2	326	0,62	7,2
Pt/SA-THT	-	15	8,7	303	0,69	7,1
Pt/SA-TSorb	1,8	15	8,7	265	0,51	6,7

Le catalyseur Pt/SA non pré-traité a subi le test de stabilité hydrothermale. Comme le montre le Tableau 2, la dispersion du platine diminue de 81 à 15% après le test de stabilité hydrothermale, indiquant un frittage des particules de platine. Cette diminution brutale de la dispersion a été confirmée par MET. Sur la Figure 7, il est évident que le frittage du platine est hétérogène, conduisant à un élargissement de la distribution en taille de particules : alors que le catalyseur frais contient des particules de taille homogène (1 à 2 nm), le catalyseur après test de stabilité hydrothermale comporte des particules de 1,5 à 20 nm de diamètre (voir Figure 6). La phase métallique est donc modifiée par le milieu hydrothermal.

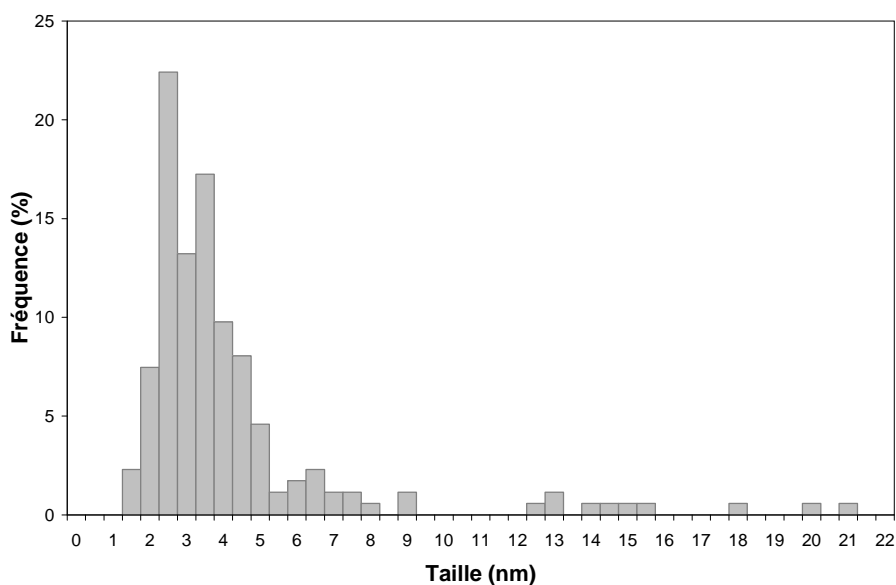


Figure 6. Distribution en taille des particules d'après clichés MET pour le catalyseur Pt/SA après test de stabilité hydrothermale.

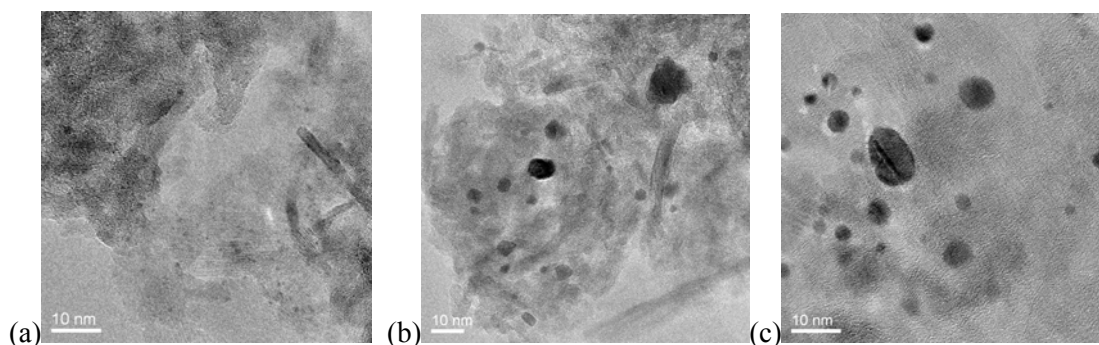


Figure 7. Clichés MET du catalyseur Pt/SA frais (a), après test de stabilité hydrothermale (b) et après test de transformation du sorbitol (c).

Concernant la phase acide, la texture du support est affectée par le milieu hydrothermal : la surface BET diminue tandis que le volume poreux augmente. La comparaison des isothermes d'adsorption-désorption d'azote montre que le support est modifié par le milieu hydrothermal : un élargissement de la boucle d'hystérésis est notamment observé sur l'isotherme d'adsorption-désorption d'azote (Figure 8). La taille moyenne des pores n'évolue pas, ainsi que la largeur de la distribution en taille de pores malgré l'augmentation du volume poreux (Figure 9).

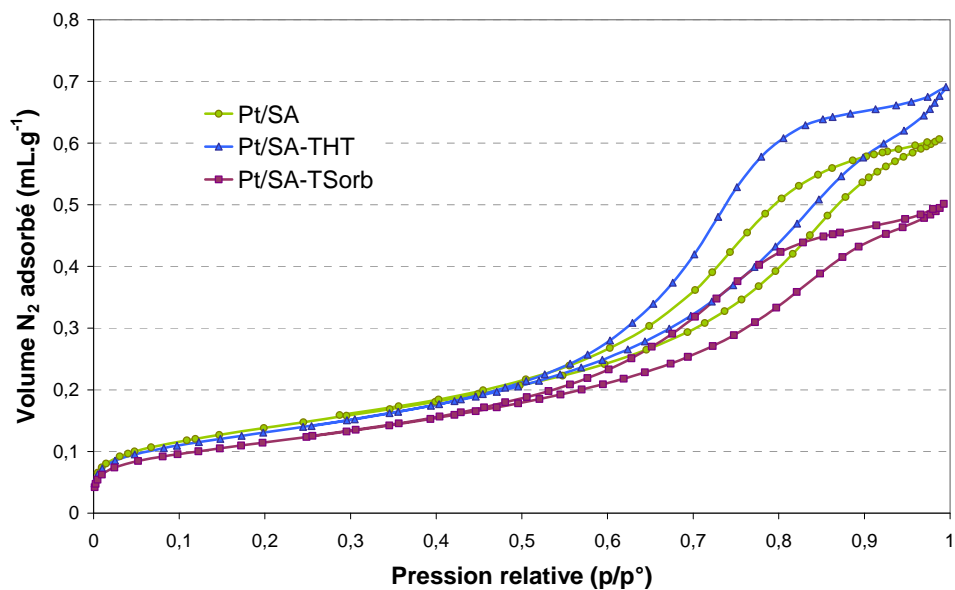


Figure 8. Isothermes d'adsorption-désorption d'azote sur le catalyseur Pt/SA frais (Pt/SA), après test de stabilité hydrothermale (Pt/SA-THT) et après test de transformation du sorbitol (Pt/SA-TSorb).

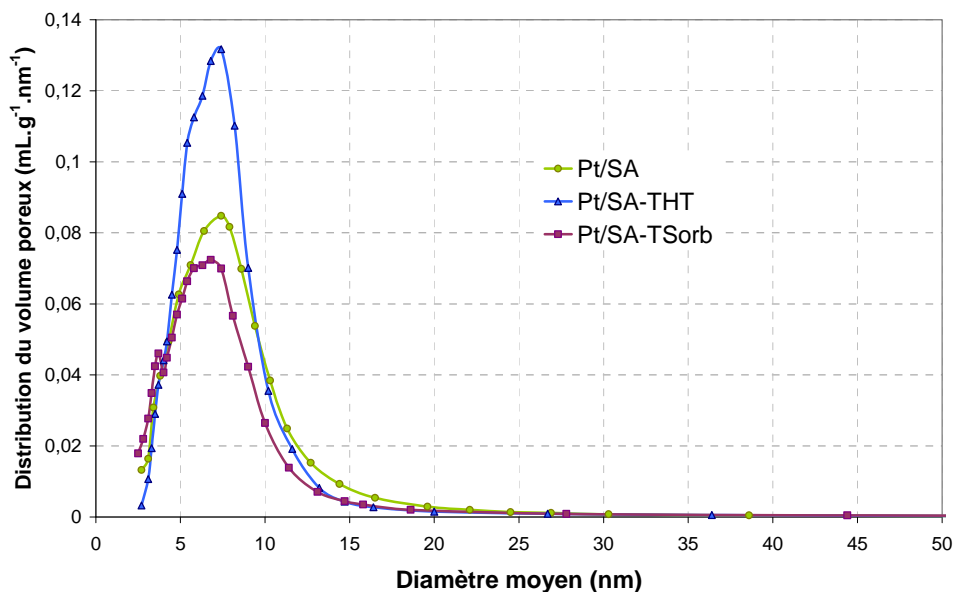


Figure 9. Distribution en taille de pores (méthode BJH-désorption) pour le catalyseur Pt/SA frais (Pt/SA), après test de stabilité hydrothermale (Pt/SA-THT) et après test de transformation du sorbitol (Pt/SA-TSorb).

II.2. Impact du milieu réactionnel sur un catalyseur non pré-traité

Le catalyseur de référence Pt/SA a ensuite été caractérisé après un test de transformation du sorbitol en lit fixe d'une durée d'une semaine. Après test, le catalyseur a été séché et caractérisé tel quel par FX et DRX, ou calciné par combustion contrôlée à 520°C (calcination par palier avec maîtrise de l'exothermie engendrée par la combustion du coke) avant le titrage H₂-O₂ et l'adsorption-désorption d'azote.

Concernant l'évolution de la phase métallique, la dispersion mesurée par titrage H₂-O₂ après un test de transformation du sorbitol pour le catalyseur Pt/SA est équivalente à celle du même catalyseur après un test de stabilité hydrothermale de 2 h, soit 15% environ (voir Tableau 2). Ceci indiquerait que la migration des particules de platine dans l'eau est très rapide : après au maximum 2 h en conditions réactionnelles, la phase métallique se stabiliserait aux alentours de 15% de dispersion. Ces valeurs de dispersion ont été confirmées par des analyses DRX et MET (voir Figure 7). Là encore, la distribution en taille des particules de platine est très large (de 1,5 à 15 nm). La dispersion de la phase métallique est donc similaire après 2 h en conditions hydrothermales et après 72 h en conditions réactionnelles. Enfin, la teneur en platine diminue légèrement ; un lessivage du platine est donc possible.

Par ailleurs, concernant l'analyse élémentaire du catalyseur Pt/SA utilisé, il est intéressant de constater que la teneur en carbone est très faible, voire indétectable (la limite de détection est 0,3%_{masse}). Il n'y donc pas eu de dépôt de coke lors de la réaction de transformation du sorbitol. Cette observation est en accord avec l'absence de désactivation observée tout au long du test de transformation du sorbitol : aucune évolution de la sélectivité n'est observée entre deux points réalisés à iso-conditions opératoires à 60 h et à 160 h de test, la conversion se maintenant par ailleurs à 100%.

Il est possible que le flux d'eau liquide entraîne les composés formés à la surface du catalyseur et empêche la formation de coke ; la présence d'hydrogène limite aussi la formation de composés insaturés précurseurs de coke à la surface du catalyseur.

Concernant l'évolution du support, la texture de la silice-alumine est modifiée de manière différente dans le milieu réactionnel et dans le milieu hydrothermal. Ainsi, comparé au catalyseur frais, la surface spécifique a diminué, de $326 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ à $265 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ tandis que la distribution en taille de pores reste centrée sur un diamètre moyen proche de 7 nm. Le volume poreux a quant à lui diminué, passant de $0,62 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ à $0,51 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

Ces évolutions texturales sont liées à des modifications structurales de la silice-alumine. En effet, il est connu qu'en présence d'eau l'alumine peut s'hydrater pour donner de nouvelles phases, par exemple la boehmite ($\text{AlO}(\text{OH})$).^{7, 8} Des analyses DRX ont donc été réalisées afin d'observer d'éventuels changements de phases. Les diffractogrammes des catalyseurs frais et usés sont présentés sur la Figure 10. La présence de kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) est observée, probablement formée par hydratation de la silice-alumine.

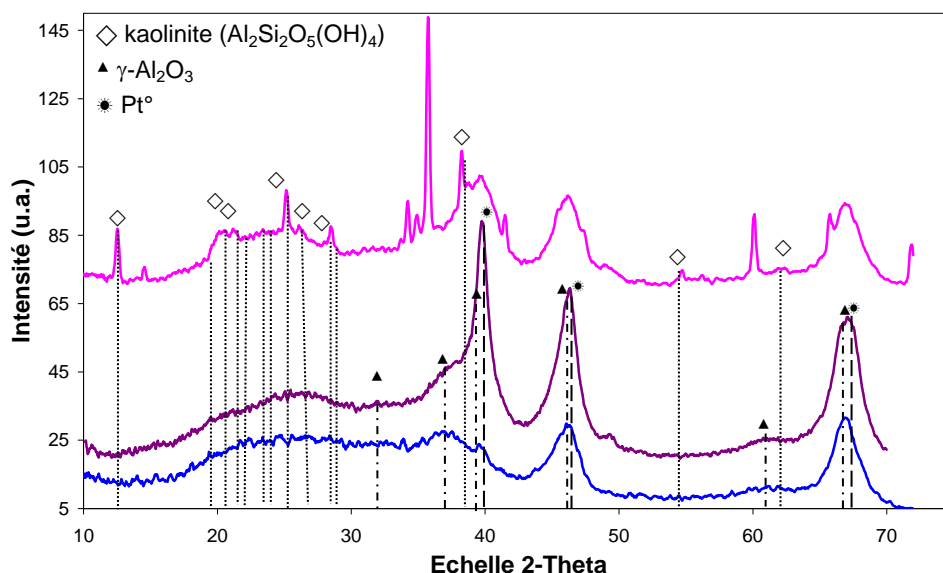


Figure 10. Diffractogrammes obtenus par DRX du catalyseur Pt/SA frais (en bas), après test de stabilité hydrothermale (au milieu) et après test de transformation du sorbitol (en haut).

Les différences entre les résultats après le test de stabilité hydrothermale et après le test catalytique indiquent que l'eau n'est pas le seul facteur de modification du catalyseur dans le milieu réactionnel. Des produits formés lors de la réaction de transformation du sorbitol peuvent aussi favoriser le frittage de la phase métallique et l'hydratation du support. Ainsi, plusieurs composés identifiés en sortie du test catalytique de transformation du sorbitol entraînent une diminution du pH, comme par exemple le CO_2 ou les acides carboxyliques. Le pH mesuré dans l'effluent liquide est de l'ordre de 3 à 4 tandis que le pH de la charge est situé entre 5 à 6. Rappelons que le pKa du CO_2 dissous sous forme H_2CO_3 est de 6,37 (acide simple à 10,32, et que les pKa des acides carboxyliques linéaires analysés va de 3,7 (acide formique) à 4,9 (acide hexanoïque), ce qui représente une acidité

suffisamment forte pour entraîner une baisse significative du pH de la phase aqueuse. L'importance du pH sur le comportement de l'alumine gamma a déjà été étudiée par Ketchie *et al.*⁹ L'accroissement du phénomène de frittage avec la diminution du pH pour le catalyseur Pt/Al₂O₃ a également été rapporté.¹⁰

Ainsi, les modifications du catalyseur dans le milieu réactionnel s'expliquent d'une part par la présence d'eau liquide en température qui favorise la migration du platine, et d'autre part par l'acidité créée par certains produits de la réaction qui favorise elle aussi le frittage du platine et entraîne des modifications importantes du support silice-alumine.

II.3. Évolution du support dans le milieu hydrothermal et dans le milieu réactionnel

L'évolution de la silice-alumine dans l'eau est très complexe et dépend de la nature du milieu (milieu hydrothermal neutre ou milieu réactionnel acide) et de la présence ou non de platine (Tableau 3). La texture du solide est affectée comme vu précédemment, mais également l'acidité mesurée par TPD_{NH₃}.

Tableau 3. Propriétés physico-chimiques de la silice-alumine imprégnée ou non de platine avant et après test de stabilité hydrothermale ou test de transformation catalytique du sorbitol.

Catalyseur	pH du milieu réactionnel	Surface BET (m ² .g ⁻¹)	Volume poreux (cm ³ .g ⁻¹)	Diamètre moyen des pores (nm)	Acidité globale (μmol _{NH₃} .g ⁻¹)	Acidité globale (μmol _{NH₃} .m ⁻²)
SA frais	-	318	0,66	7,1	308	0,97
Pt/SA-THT	neutre	303	0,69	7,1	-	-
Pt/SA-TSorb	Acide (pH 3-4)	265	0,51	6,7	378	1,42
SA-THT	neutre	288	0,69	5,9	290	-
SA-TSorb	4-5	302	0,58	6,0	320	1,06

^c Titrage des sites acides par TPD_{NH₃} (intégration de l'aire sous la courbe entre 150 et 550°C)

L'évolution de l'acidité mesurée par TPD_{NH₃} est intéressante. Il semblerait que le traitement en milieu hydrothermal entraîne une perte d'acidité tandis que celui en milieu réactionnel semble protéger ou créer des sites acides. La perte d'acidité en milieu hydrothermal a déjà été rapportée pour l'alumine.¹¹ Elle est alors attribuée à la perte de sites acides de Lewis lors de l'hydratation de l'alumine-gamma en boehmite. Le rôle « protecteur » du milieu réactionnel est également évoqué dans la littérature.¹² Il est suggéré que des dépôts carbonés se forment à la surface du catalyseur sur les sites acides forts limitent les modifications dues au milieu hydrothermal. Cette hypothèse est plausible dans le cas de la silice-alumine seule où le pourcentage de carbone sur le catalyseur utilisé s'élève à 4%_{masse}. Par contre, sur le catalyseur Pt/SA, le cokage est nul avec un pourcentage de carbone en fin de test inférieur à 0,3%_{masse}.

Il semblerait que les modifications structurales et texturales soient différentes pour le catalyseur bifonctionnel et pour la silice-alumine seule. En effet, la diminution de surface spécifique et la perte de volume poreux lors du test de transformation du sorbitol sont plus faibles en absence de platine. En

revanche, la taille moyenne des pores diminue davantage en absence de platine. La disparité des modifications de la silice-alumine en fonction de la nature du système catalytique (mono- ou bifonctionnel) pourrait provenir de la disparité des milieux réactionnels (espèces présentes, pH). En effet, les deux systèmes catalytiques conduisent à la formation de produits de natures très différentes (voir partie IV).

Il est possible aussi que les particules de métal jouent un rôle dans la stabilité du support. Ravenelle *et al.*¹¹ ont par exemple observé que lors du trempage d'un catalyseur Pt/Al₂O₃ dans l'eau à 200°C, les espèces de surface (platine ou chlore) freinent la croissance des cristaux de boehmite et stabilisent l'alumine. Ici, l'effet semble inverse : le support est moins stable en présence des particules métalliques.

II.4. Influence des pré-traitements sur la stabilité en milieu hydrothermal

Le catalyseur de référence Pt/SA a été pré-traité par vapotraitement (phase gaz) et par trempage dans l'eau liquide. L'objectif était d'augmenter la taille des particules de platine par un frittage contrôlé afin de limiter la migration hétérogène des particules observée en milieu hydrothermal.

En effet, d'après les résultats obtenus par Doudah *et al.*¹⁰ sur les catalyseurs Pt/Al₂O₃ et Pt/SiO₂ dans l'eau, le frittage du platine serait dû à une dissolution partielle de particules de platine supporté suivie d'une re-précipitation immédiate. Les espèces dissoutes se formeraient suite à l'oxydation d'atomes de platine de surface au contact de l'air, entraînant un affaiblissement des interactions métal-support. Les particules de petites tailles seraient alors plus sensibles à ce processus de frittage.¹⁰ Le pré-traitement pourrait donc limiter le frittage en milieu hydrothermal en augmentant la taille des particules de manière contrôlée.

D'après les valeurs de dispersion données dans le Tableau 4, il est évident que les deux types de pré-traitements pratiqués sur le catalyseur Pt/SA conduisent à un frittage des particules. Pour le vapotraitement, plus les conditions opératoires sont sévères en terme de teneur en eau ou de durée, plus le frittage est important. Il faut noter que la chute de dispersion est équivalente après un vapotraitement de 6 h à 450°C et 40%_{masse} d'eau et après un trempage de 3 h dans l'eau à température ambiante.

Tableau 4 : Pré-traitements appliqués au catalyseur Pt/SA.

Pré-traitement	Pré-réduction	T° (°C)	Teneur en eau (% _{masse})	Durée (h)	Dispersion (%)	Taille moyenne des particules (nm)
aucun	-	-	-	-	81	1,2
vapotraitement 1 (VP1)	Non	450	20	2	69	1,3
vapotraitement 2 (VP2)	Non	450	40	2	58	1,8
vapotraitement 3 (VP3)	non	450	40	6	52	2,1
trempage	H ₂ , 2 h, 500°C	21	eau liquide	3	56	2,0

Un test de stabilité hydrothermal a ensuite été réalisé sur le catalyseur Pt/SA-VP2, pré-traité par vapotraitement (2 h, 450°C, 40%masse d'eau), afin d'évaluer l'impact du pré-traitement sur la stabilité de la phase métallique. Les Tableaux 2 et 5 permettent de comparer les résultats du test de stabilité hydrothermale sur les catalyseurs Pt/SA non pré-traité et pré-traité.

Tableau 5 : Propriétés physico-chimiques du catalyseur Pt/SA vapotraité à 450°C pendant 2 h, 40%_{masse} d'eau (Pt/SA-VP2), après un test de stabilité hydrothermale (Pt/SA-VP2-THT) ou après un test de transformation du sorbitol (Pt/SA-VP2-TSorb).

Catalyseur	Dispersion (%)	Taille moyenne des particules (nm)	Surface BET (m ² .g ⁻¹)	Volume poreux (cm ³ .g ⁻¹)	Diamètre moyen des pores (nm)
Pt/SA-VP2	58	1,8	308	0,57	8,3
Pt/SA -VP2-THT	17	7,1	314	0,73	7,4
Pt/SA-VP2-TSorb	13	10,8	213	0,51	8,1

La baisse de dispersion est moins importante en relatif pour le catalyseur pré-traité, de 58% à 17%, que pour le catalyseur non-prétraité, de 81% à 15% (cf. Tableau 2). Cependant, Il semblerait que quel que soit l'état initial du catalyseur, la dispersion finale est la même après 2 h d'exposition à un milieu hydrothermal.

Les modifications du support sont minimales lors du test de stabilité hydrothermale pour le catalyseur Pt/SA pré-traité : une légère augmentation du volume poreux est observée (voir les isothermes sur la Figure 11), mais la surface BET n'évolue pas. Comme pour le catalyseur Pt/SA frais, l'augmentation du volume poreux ne se traduit pas par un élargissement de la distribution des tailles de pores (Figure 12). Il faut noter que des modifications du support ont lieu lors du vapotraitement, notamment une diminution de la surface spécifique de 326 m².g⁻¹ à 308 m².g⁻¹, en accord avec de précédentes études montrant un effondrement des cristallites de silice-alumine lors de vapotraitement à haute température.¹³ Le catalyseur Pt/SA a donc subi des modifications lors du vapotraitement, ce qui conduit à un matériau moins sensible au milieu hydrothermal.

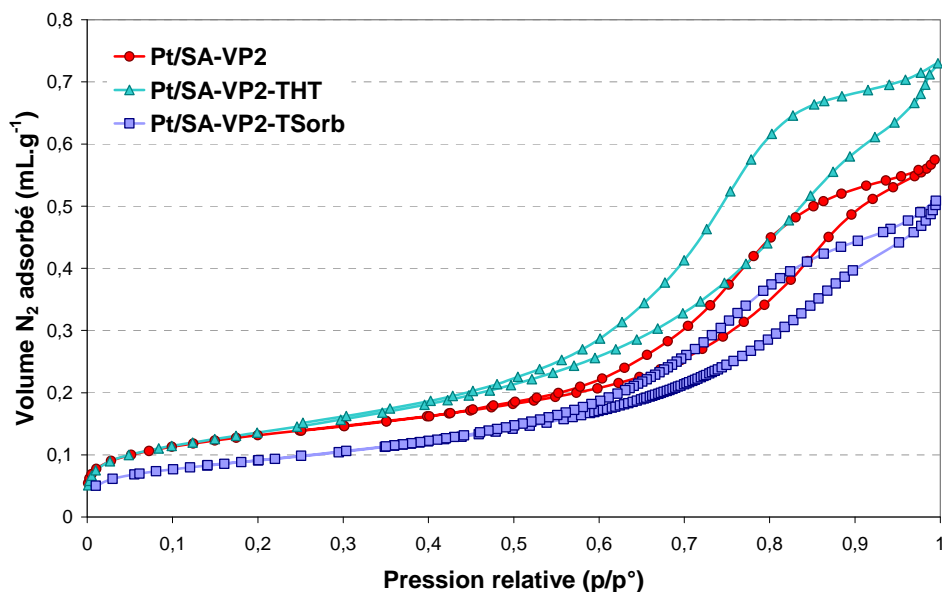


Figure 11. Isothermes d'adsorption-désorption d'azote sur le catalyseur Pt/SA vapotraité (Pt/SA-VP2), après un test de stabilité hydrothermale (Pt/SA-VP2-THT) ou après un test de transformation du sorbitol (Pt/SA-VP2-TSorb).

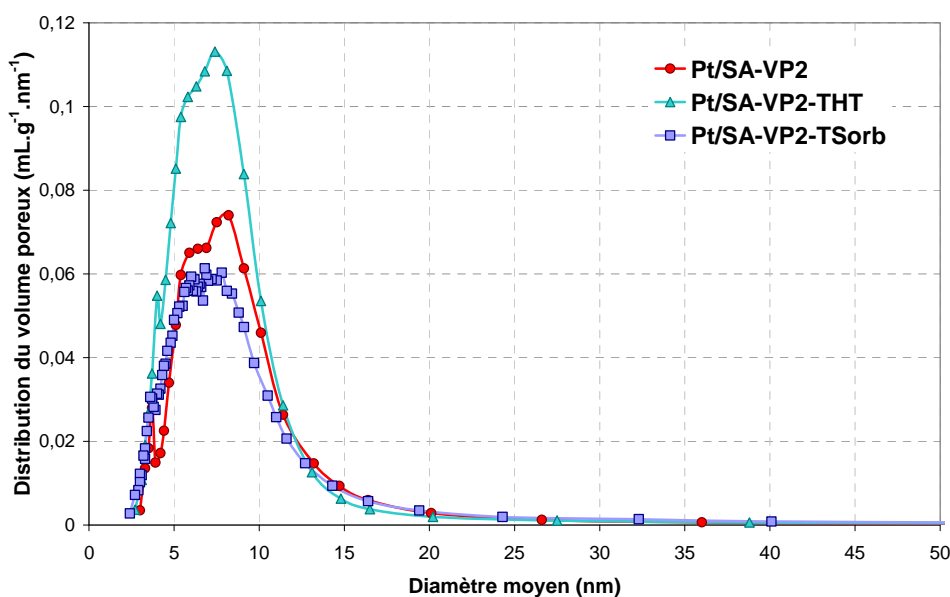


Figure 12. Distribution en taille de pores (méthode BJH-désorption) pour le catalyseur Pt/SA (Pt/SA-VP2), après un test de stabilité hydrothermale (Pt/SA-VP2-THT) ou après un test de transformation du sorbitol (Pt/SA-VP2-TSorb).

Ainsi, le vapotraitement du catalyseur Pt/SA induit un vieillissement de ce catalyseur, lequel devient moins sensible aux conditions hydrothermales que le catalyseur frais, surtout pour ce qui concerne le support.

II.5. Influence d'un pré-traitement sur la stabilité en milieu réactionnel

Le catalyseur Pt/SA-VP2 vapotraité a été testé en transformation du sorbitol en phase aqueuse, en lit fixe, puis caractérisé après test. Les résultats de caractérisations sont résumés dans le Tableau 5.

La dispersion finale du platine après un test de transformation du sorbitol (13%) est proche de celle obtenue après un test de stabilité hydrothermale (17%), comme c'était le cas pour le catalyseur Pt/SA non pré-traité (Tableau 2).

En revanche, l'évolution du support est différente : alors que pendant le test de stabilité hydrothermale, la surface BET était stable et le volume poreux augmentait, lors du test de transformation du sorbitol, la surface BET et le volume poreux diminuent, le diamètre moyen des pores évoluant peu (Tableau 5 et Figure 12).

Finalement, les modifications subies par le catalyseur lors du test de transformation du sorbitol pour un catalyseur pré-traité suivent les mêmes tendances que pour un catalyseur non pré-traité. Ici, le pré-traitement sert donc uniquement à vieillir prématurément le catalyseur et à limiter l'étendue de son évolution dans le milieu réactionnel.

II.6. Influence d'un pré-traitement sur la réactivité

La composition des effluents de test de transformation du sorbitol sur les catalyseurs Pt/SiO₂-Al₂O₃ pré-traité et non pré-traité est présentée dans le Tableau 6. Aucune désactivation n'est observée sur 50 h de test (200-240°C, 22-37 bar, PPH = 2-4h⁻¹), à 100% de conversion du sorbitol. Les deux catalyseurs conduisent à un rendement en hydrocarbures d'environ 28%_{carbone} et à un rendement en CO₂ d'environ 35%_{carbone}. Le CO₂ est un produit de la réaction d'APR, catalysée par les sites métalliques. L'importante production de CO₂ observée ici quel que soit le catalyseur est donc un indicateur de la sur-activité de la phase métallique par rapport à la phase acide.

De même, la distribution du carbone dans les hydrocarbures en fonction du nombre d'atomes de carbone présentée sur la Figure 13 ne change pas significativement après le pré-traitement.

Le vapotraitement du catalyseur Pt/SA ne conduit donc pas à une amélioration durable de la stabilité en milieu réactionnel et ne modifie pas la sélectivité de la transformation du sorbitol. Ce résultat concorde avec les observations formulées lors du test de stabilité hydrothermale : le pré-traitement entraîne un vieillissement du catalyseur et conduit à un matériau moins sensible au milieu hydrothermal. Mais l'état du catalyseur usé ne dépend pas du pré-traitement, ce qui explique que les performances catalytiques soient similaires pour un catalyseur pré-traité ou non. Les modifications induites par le milieu sont en effet rapides (voir les résultats du test de stabilité hydrothermal sur 2 h), tandis que les premiers points d'analyse des effluents lors du test de transformation du sorbitol ne sont réalisés qu'au bout de 12 h.

Tableau 6. Rendements obtenus lors du test de transformation du sorbitol pour les catalyseurs Pt/SA frais et Pt/SA-VP2 vapotraité, après 50 h de test, à 240°C, 37 bar, PPH = 2 h⁻¹ charge 10%_{masse} sorbitol.

Rendement (% _{carbone})	Pt/SA frais	Pt/SA-VP2 vapotraité
Hydrocarbures	27	31
CO ₂	35	35
Composés oxygénés	26	29

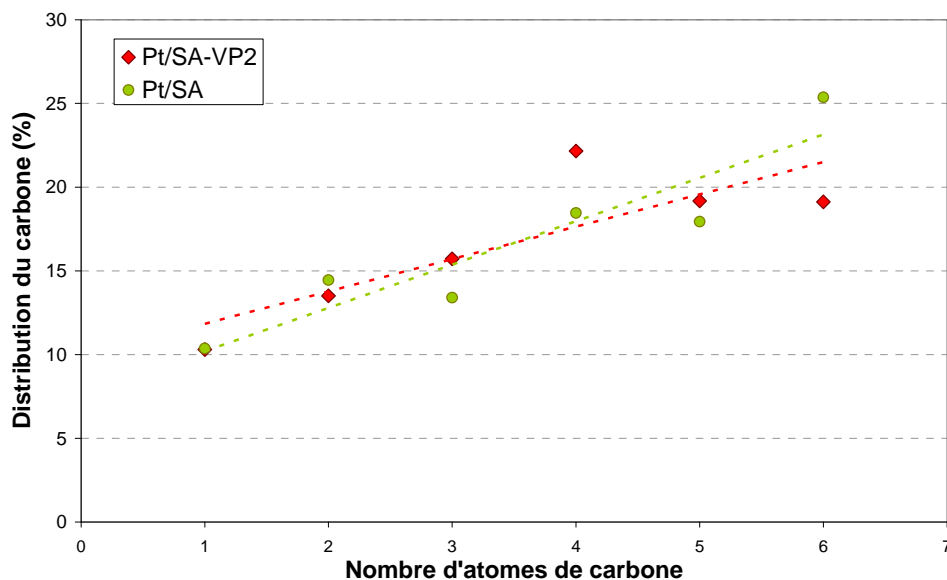


Figure 13. Distribution du carbone dans les hydrocarbures pour les catalyseurs Pt/SA frais et Pt/SA-VP2 vapotraité, après 50 h de test, à 240°C, PPH = 2 h⁻¹.

II.7. Conclusions sur le comportement du catalyseur Pt/SA en conditions hydrothermales

Dans cette partie, les effets comparatifs de l'eau, sous forme gazeuse ou liquide, et du milieu réactionnel de transformation du sorbitol en phase aqueuse sur le catalyseur Pt/SA ont été étudiés. Nous observons en premier lieu qu'un frittage du platine se produit lorsque le catalyseur est en présence d'eau sous forme liquide ou vapeur ; l'eau liquide conduit en particulier à une diminution sévère de la dispersion du métal même à température ambiante. Des conditions hydrothermales (225°C, 25 bar, eau liquide) affectent également les propriétés du support silice-alumine : une diminution notable de la surface BET est observée au bout de 2 h d'exposition.

En second lieu, il a été montré que le vapotraitement du catalyseur Pt/SA permet un vieillissement du catalyseur qui limite l'étendue des modifications engendrées par le milieu hydrothermal, tant du point de vue de la dispersion du métal que du point de vue de la texture du support. De plus, il est clair que l'évolution du catalyseur pré-traité ou non est différente en milieu hydrothermal neutre et en milieu réactionnel acide.

Enfin, le pré-traitement n'a aucun effet sur l'état final du catalyseur après test de transformation du sorbitol. De même, aucun impact sur les structures de rendement n'est visible.

En perspective, le test de stabilité hydrothermale pourrait être amélioré en utilisant une solution aqueuse acide (contenant de l'acide propionique par exemple) afin de simuler l'acidité générée *in situ*. Le test serait alors plus prédictif. Cette amélioration n'a pas été réalisée pendant la thèse faute de cuve d'autoclave suffisamment résistante à la corrosion pour mettre en œuvre ce type de test.

III. Performances catalytiques : transformation du sorbitol

III.1. Étude préliminaire

III.1.1. Mise au point du test

Les conditions opératoires ont été déterminées en s'appuyant sur les données de la littérature et sur l'expérimentation. Les points suivant ont été étudiés :

- La concentration de la charge

Le sorbitol est théoriquement soluble jusqu'à 60%_{masse} dans l'eau pure à 25°C. Plus la charge est concentrée, plus les produits de la réaction sont concentrés, ce qui facilite leur analyse. L'apparition d'une phase organique séparée de la phase aqueuse est elle aussi déterminée par la concentration en composés organiques non miscibles avec l'eau en sortie de test, donc par la concentration de la charge. D'un autre côté, le sorbitol peut subir des réactions thermiques qui conduisent à des composés polycondensés de type "caramel" et qui sont favorisées par la concentration.

Dans nos conditions, du caramel (des produits très bruns et visqueux) se forme à partir de 20%_{masse} en concentration de charge.

Il a donc été décidé de travailler avec une concentration de charge de 10%_{masse}.

- Les conditions de pression et de température

Les conditions de pression et de température ont été choisies suivant plusieurs critères. La température minimum (200°C) a été définie d'après les données de la littérature (voir chapitre 1, partie V). Il faut rappeler que pour l'APD/H du sorbitol sur Pt/Al₂O₃, le rendement en alcanes est favorisé par des températures plutôt hautes (jusqu'à 265°C). La pression a été fixée à 5 bar au-dessus de la pression autogène de l'eau pour une température donnée afin de garantir que l'eau soit à l'état liquide dans les conditions opératoires (voir Tableau 7). La température maximale a ensuite été définie en tenant compte des limitations de pression de l'unité en lit traversé : la pression limite étant de 40 bar, **la température maximale a été fixée à 240°C pour une pression maximale de 37 bar.**

Tableau 7. Pression autogène de l'eau et pression choisie pour l'unité de transformation du sorbitol à différentes températures (mesures expérimentales).

Température (°C)	Pression autogène de l'eau (bar)	Pression fixée par le Grove (bar)
200	16	22
225	24	29
240	32	37
250	39	44

- La conversion à 240°C

D'après la littérature, une température haute favorise la production d'hydrocarbures. Cependant, à 240°C, la conversion est totale en présence de catalyseur quelle que soit la vitesse spatiale (l'unité ne permet pas de dépasser 6 h⁻¹). En effet, le sorbitol est très réactif et il est difficile de diminuer la conversion, sauf en diminuant la température. De plus, quand la conversion diminue, les produits gazeux sont difficiles à quantifier avec précision car très peu concentrés.

Il a donc été décidé d'étudier les catalyseurs entre 200 et 240°C, en utilisant les résultats à 240°C pour comparer les catalyseurs entre eux, même à 100% de conversion du sorbitol.

Dans certains cas, la conversion globale sorbitol+anhydrosorbitol+isosorbide a été utilisée pour comparer l'activité des catalyseurs.

- Le bilan carbone

L'analyse des produits de réaction a demandé un développement analytique long et complexe (voir chapitre 2, partie III.3.7). Les méthodes d'analyse de la phase aqueuse ont été mises au point et améliorées tout au long de la thèse. Pour les premiers tests, les analyses ont parfois été réalisées en fin de thèse sur des échantillons congelés depuis plusieurs mois.

Afin de simplifier le calcul du bilan carbone, le TOC (carbone organique dans la phase aqueuse) a été additionné au carbone des hydrocarbures et du CO₂ de la phase gaz. Cependant, dans ces conditions, le bilan carbone ne boucle pas toujours : sur un test normal, le bilan carbone se situe entre 80 et 110%.

Plusieurs hypothèses ont été avancées pour expliquer cette "perte" de carbone : dissolution du CO₂ dans la phase aqueuse, formation d'hydrocarbures liquides volatils non dosés, etc. Des essais de dosage du CO₂ dissous à l'aide de bouteilles étalons ont été réalisés (voir annexe D). Il est raisonnable de considérer que le CO₂ dissous et non analysé représente 0,5 à 4%_{carbone} dans le bilan carbone suivant les conditions opératoires (ces valeurs sont cohérentes avec la valeur théorique de la concentration en CO₂ dissous prédite par la loi de Henry). Des essais de captage des composés volatils par du *n*-heptane liquide en sortie de séparateur ont également été réalisés. Malheureusement les composés piégés dans le *n*-heptane sont présents à des concentrations trop faibles pour être quantifiés avec précision.

Finalement, la perte de carbone dans le bilan est probablement due à une somme de pertes à l'échantillonnage et d'erreurs analytiques. **Il a donc été décidé de normaliser la distribution du carbone à 100% lorsque le bilan carbone est au moins de 80%.**

Des conditions opératoires de test catalytique de transformation du sorbitol ont donc été fixées et conservées tout au long de la thèse :

- la concentration de la charge de sorbitol est de 10%masse
- la température et la pression sont de 200°C, 21 bar au minimum et 240°C, 37 bar au maximum
- à 240°C, la conversion du sorbitol est totale
- le bilan carbone est considéré comme juste à partir de 80%.

* La vitesse spatiale (PPH) est calculée par rapport à la charge globale, sans tenir compte de la concentration.

III.1.2. Influence de la nature du gaz vecteur

Dans un premier temps, l'influence de la nature du gaz vecteur sur la distribution du carbone dans les produits obtenus avec le catalyseur de référence Pt/SA a été étudiée. Il s'agit ici des premiers tests réalisés sur l'unité ; les analyses de la phase aqueuse sont donc sommaires.

Dans les premiers tests, l'azote a été utilisé comme gaz vecteur à la place de l'hydrogène, afin d'étudier la possibilité d'une réaction autonome en hydrogène (cf. chapitre 1, partie II). La Figure 14 présente la composition de l'effluent obtenu lors de ces tests (*en noir*), à 100% de conversion du sorbitol.

La forte quantité de CO₂ formé indique que de l'hydrogène a été produit *in situ* par APR. Les alcanes présents dans les produits de réaction montrent que l'hydrogène a ensuite réagi : il est donc évident que la réaction d'APD/H a eu lieu. La réaction d'APD/H du sorbitol sans apport d'hydrogène est donc envisageable. Elle se produit avec génération *in situ* d'hydrogène à partir du sorbitol lui-même (ou de ses premiers produits de transformation).

Cependant, l'objectif de la thèse n'est pas la production d'hydrogène mais la compréhension des mécanismes de formation des alcanes. La suite de l'étude de la réactivité du sorbitol en présence du catalyseur Pt/SA a été conduite avec un apport d'hydrogène afin de limiter la réaction d'APR, c'est-à-dire la production de CO₂ et d'H₂. L'apport d'hydrogène tend à défavoriser la réaction d'APR : en effet, la part du CO₂ dans la distribution carbone passe de 49%_{carbone} (sous azote) à 35%_{carbone} (sous hydrogène).

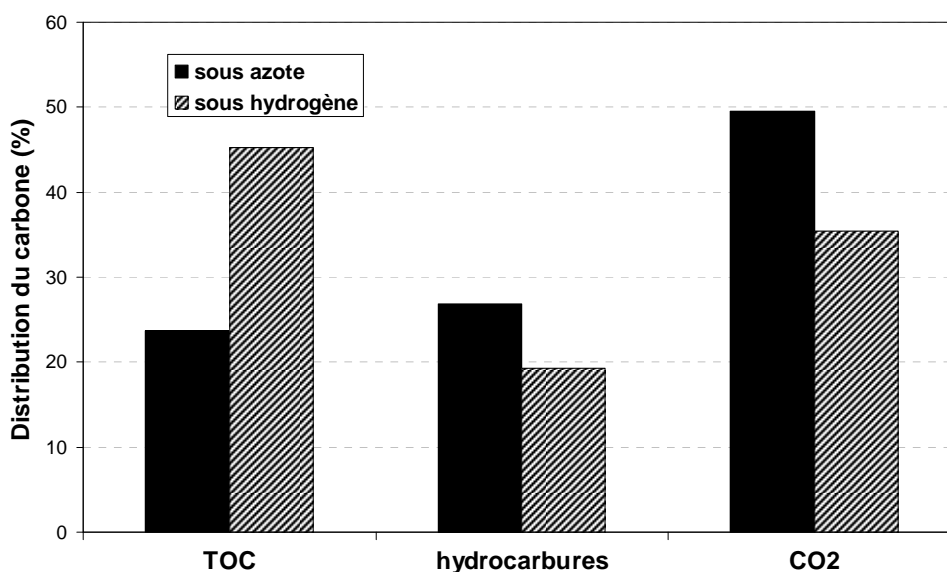


Figure 14. Distribution du carbone dans l'effluent global de transformation du sorbitol sur le catalyseur de référence Pt/SA sous gaz vecteur N₂ ou H₂.

Par ailleurs, la part des hydrocarbures diminue aussi de 26 à 19%_{carbone} en remplaçant l'azote par l'hydrogène, au profit du rendement en composés oxygénés de la phase aqueuse, ce qui laisse supposer que la transformation des composés oxygénés (principalement monofonctionnels) est moins favorable sous débit d'hydrogène. Or l'inverse pouvait être attendu, c'est-à-dire que l'apport d'hydrogène

améliore le rendement en alcanes et non en monofonctionnels (alcools, cétones, dérivés furaniques et pyraniques). Ce résultat étonnant pourrait s'expliquer par des problèmes de diffusion de l'hydrogène apporté. En effet, l'hydrogène formé par la réaction d'APR est présent à la surface du catalyseur tandis que l'hydrogène fourni en co-alimentation doit diffuser de la phase gaz à la surface du catalyseur en passant par la phase liquide pour pouvoir réagir.

Enfin, l'étude détaillée de la répartition des produits oxygénés formés sous azote et sous hydrogène, présentée dans le Tableau 8, révèle que lors du test de transformation du sorbitol sur le catalyseur Pt/SA sous azote, les composés insaturés (cétones et furanes) sont majoritaires, tandis que sous hydrogène, les alcools sont majoritaires. Ceci indique que la réaction limitante pour conduire aux alcanes est l'hydrogénation des cétones sous azote, et la déshydratation des mono-alcools sous hydrogène. Pour l'étude d'une catalyse APD/H, l'approche sous gaz vecteur H₂ semble la plus appropriée.

Tableau 8. Distribution du carbone dans les mono-oxygénés lors du test de transformation du sorbitol sur le catalyseur de référence Pt/SA sous gaz vecteur azote ou hydrogène

Gaz vecteur	Rendement en composés mono-oxygénés	Distribution du carbone dans les composés mono-oxygénés (%)		
		alcools	cétones	hétérocycles
N ₂	18	22	69	9
H ₂	30	72	16	12

III.1.3. Conclusion sur le choix des conditions opératoires

L'unité de test catalytique mise au point lors de la thèse est un outil limité par certaines contraintes : la concentration de la charge doit rester faible pour éviter les réactions thermiques de dégradation du sorbitol, la température maximale de test est de 240°C, les méthodes d'échantillonnage et d'analyse des effluents ne permettent pas toujours de boucler le bilan carbone à 100%.

Néanmoins, des tests préliminaires avec deux gaz vecteurs différents, l'un inerte (l'azote), l'autre orientant la réaction vers les mécanismes de rupture C-O (l'hydrogène), montrent que l'outil est suffisamment performant pour obtenir des informations sur le mécanisme réactionnel. Il semblerait aussi que la diffusion de l'hydrogène soit un paramètre limitant de la réaction. Il a été décidé de conduire les tests suivants sous gaz vecteur hydrogène.

III.2. Résultats du test catalytique avec le catalyseur de référence Pt/SA

La Figure 15 montre la distribution du carbone dans l'effluent global du test catalytique de transformation du sorbitol avec le catalyseur Pt/SA, à différentes températures et vitesses spatiales. La distribution du carbone est calculée à partir de données GC-TCD (rendement CO₂), de données GC-FID (rendement hydrocarbures), de TOC (composés oxygénés) et de HPLC-RI (sorbitol).

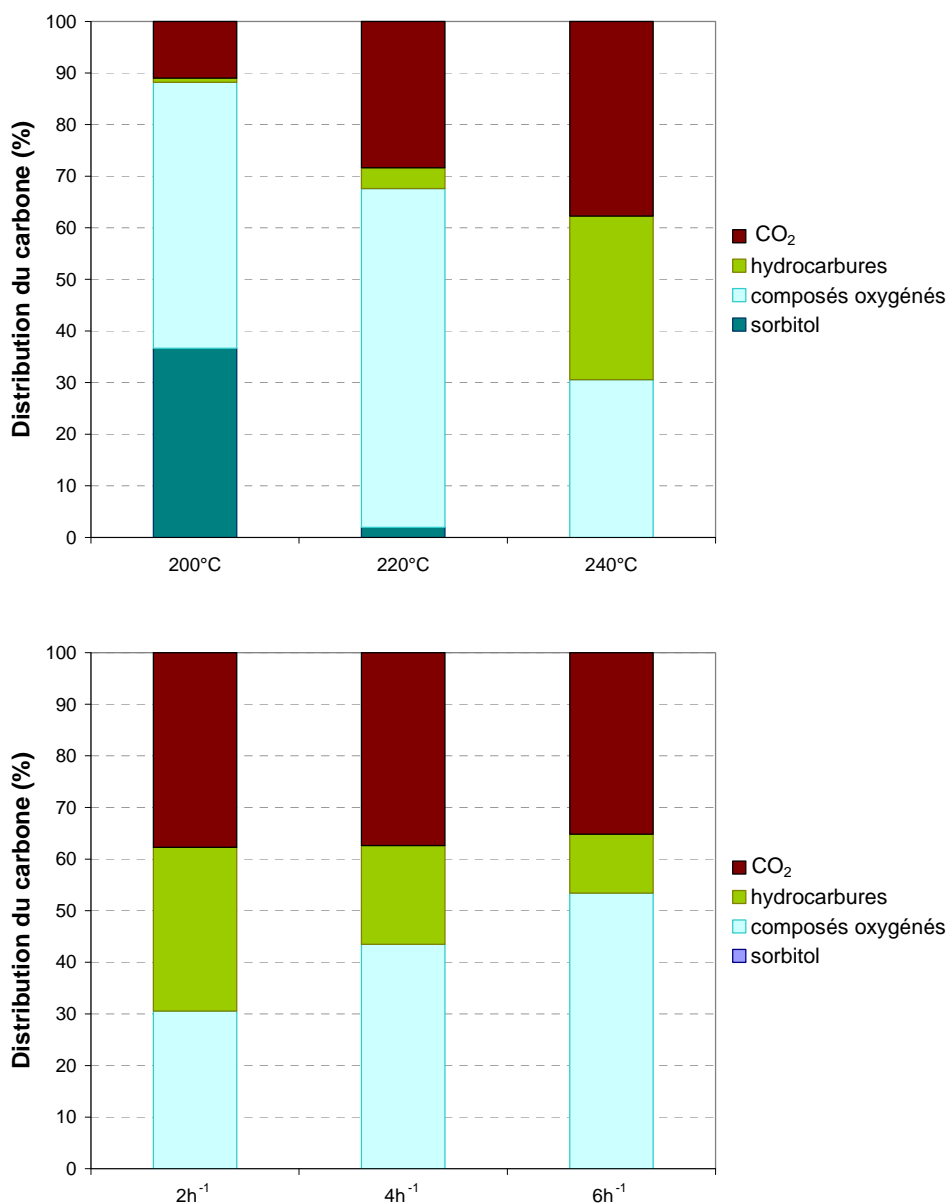


Figure 15. Distribution du carbone dans l'effluent global du test de transformation du sorbitol avec le catalyseur de référence Pt/SA en fonction de la température, à PPH = 2 h⁻¹ (*en haut*) et en fonction de la vitesse spatiale, à 240°C (*en bas*).

À basse température (200°C), la conversion du sorbitol s'élève à 65%. La majeure partie du carbone est alors dans la phase aqueuse sous forme de composés oxygénés. Cependant, des rendements faibles en hydrocarbures et en CO₂ sont observés. Quand la température atteint 220°C, le sorbitol est presque entièrement converti. Les rendements en composés oxygénés, en hydrocarbures et en CO₂ augmentent. À 240°C, le rendement en composés oxygénés diminue tandis que les rendements en hydrocarbures et en CO₂ continuent d'augmenter. À cette même température, quand la vitesse spatiale augmente de 2 h⁻¹ à 4 h⁻¹ puis à 6 h⁻¹, le rendement en hydrocarbures diminue au profit du rendement en composés oxygénés. Le rendement en CO₂ demeure élevé.

Ces résultats concordent avec les mécanismes réactionnels proposés dans la littérature et résumés dans le chapitre I (cf Figure 18). La température et la vitesse spatiale déterminent l'avancement de la réaction : quand la température augmente, la conversion du sorbitol en intermédiaires oxygénés augmente. Ces intermédiaires sont ensuite transformés en hydrocarbures et en CO₂ et sont donc présents en concentration maximale vers 220°C. La tendance est la même quand la vitesse spatiale diminue.

Le rendement important en CO₂ même à basse température indique que les mécanismes de décarboxylation/décarbonylation ont lieu dès les premières étapes de la réaction. Le CO n'est jamais détecté ici, ce qui signifie que l'équilibre de la réaction de WGS est très favorable à la production de CO₂ dans les conditions opératoires utilisées, ce qui semble logique car le milieu réactionnel est constitué d'eau principalement.

La Figure 16 présente la distribution du carbone en fonction du nombre d'atomes de carbone au sein des hydrocarbures. La présence de molécules de 1 à 6 atomes de carbone montre que le catalyseur Pt/SA n'est pas sélectif pour les réactions de déshydratation-hydrogénation et catalyse aussi des réactions de rupture de liaison C-C. La vitesse spatiale n'influence pas significativement la distribution au sein des hydrocarbures, mais la température a un impact important sur la proportion d'hydrocarbures à 5 ou 6 atomes de carbone. Les hydrocarbures présentés ici sont principalement des *n*-alcanes, mais de petites quantités de cyclopentane et de méthylcyclopentane sont également détectées.

La composition détaillée de l'effluent aqueux est donnée dans le Tableau 9. À 200°C, peu de composés mono-oxygénés sont détectés. Le carbone de la phase aqueuse est alors présent sous forme de sorbitol majoritairement et de poly-oxygénés, premiers intermédiaires de la transformation du sorbitol. Quand la température est augmentée à 220°C puis à 240°C, le carbone de la phase aqueuse est présent majoritairement sous forme de composés mono-oxygénés, principalement des alcools primaires. Des cétones et des hétérocycles (dérivés furaniques ou pyraniques) sont également présents en petites quantités. La présence importante d'alcools peut être vue ici comme la marque d'un déficit d'acidité dans le système catalytique. C'est pourquoi, pour améliorer la sélectivité en hydrocarbures C5-C6, l'équilibre acide-métal du système catalytique sera modifié par la suite en diluant le catalyseur de référence Pt/SA dans le catalyseur acide SA. Comme pour la distribution dans les hydrocarbures, la vitesse spatiale n'a pas d'effet significatif sur la distribution du carbone dans la phase aqueuse.

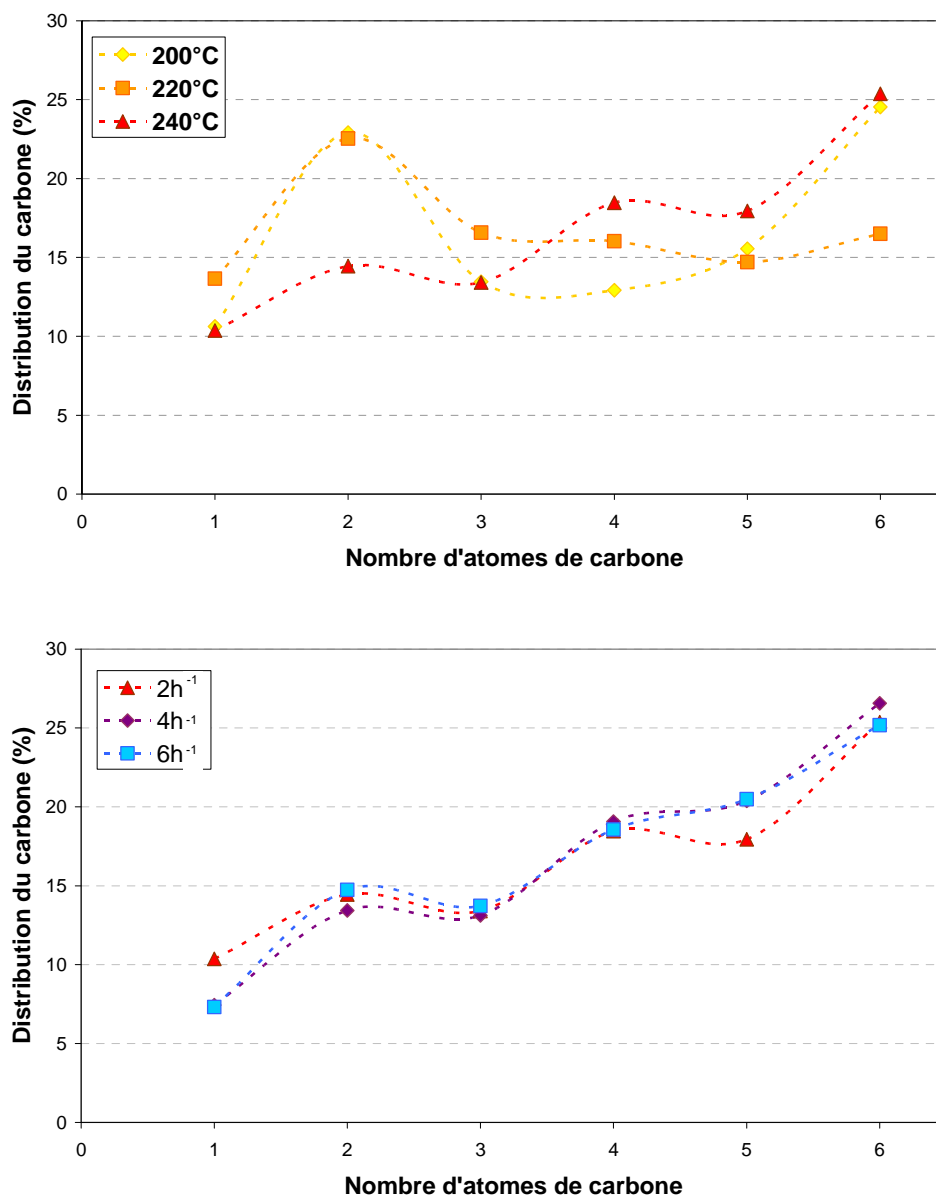


Figure 16 : Distribution du carbone dans les hydrocarbures en fonction du nombre d'atomes de carbone, à différentes températures, $PPH = 2 \text{ h}^{-1}$ (en haut) et à différentes vitesses spatiales, $T = 240^\circ\text{C}$ (en bas).

Tableau 9 (page suivante). Distribution du carbone dans les composés oxygénés de la phase aqueuse lors du test de transformation du sorbitol sur le catalyseur de référence Pt/SA.

Composé	Distribution du carbone dans les composés oxygénés de la phase aqueuse (%)					
	Conditions opératoires	200°C	220°C	240°C	4h ⁻¹	6h ⁻¹
méthanol		0,5	2,8	4,1	3,6	3,1
éthanol		<u>2,6</u>	<u>15,6</u>	<u>26,3</u>	<u>21,5</u>	<u>20,7</u>
1-propanol		<u>2,1</u>	<u>16,1</u>	<u>25,5</u>	<u>23,7</u>	<u>23,4</u>
2-propanol		<0,1	0,5	1,3	0,8	0,8
1-butanol		0,7	8,2	16,3	16,8	16,8
2-butanol		<0,1	0,5	2,0	1,6	1,8
1-pentanol		0,5	5,7	7,1	9,6	10,6
2-pentanol		0,1	0,7	1,9	1,8	2,2
1-hexanol		0,3	1,8	1,9	3,3	3,8
2-hexanol		n.d.	0,9	1,2	1,7	1,9
3-hexanol		0,1	0,6	1,2	1,6	1,7
2-méthylpentanol		0,5	1,2	0,9	0,7	0,7
TOTAL ALCOOLS		7,5	54,7	89,6	86,8	87,4
acétone		<0,1	0,5	0,5	0,5	0,4
butanone		<0,1	0,7	0,6	0,9	0,8
2-pentanone		<0,1	<u>0,9</u>	0,7	1,0	0,9
3-pentanone		<0,1	0,4	0,2	0,6	0,6
2-hexanone		<u>0,3</u>	<u>0,9</u>	<u>0,8</u>	<u>1,1</u>	<u>1,0</u>
3-hexanone		<u>0,2</u>	<u>1,9</u>	<u>1,2</u>	<u>2,4</u>	<u>1,9</u>
2-méthylcyclopentanone		<0,1	0,2	n.d.	n.d.	n.d.
TOTAL CÉTONES		0,8	5,4	3,9	6,5	5,7
tétrahydrofurane		<0,1	<u>1,2</u>	2,0	<u>1,9</u>	1,8
2-méthyltétrahydrofurane		<u>0,1</u>	<u>1,2</u>	1,8	<u>1,9</u>	1,5
tétrahydropyrane		n.d.	1,0	<u>2,7</u>	1,4	n.d.
2-méthylfurane		<0,1	n.d.	0,8	0,4	n.d.
2,5-diméthyltétrahydrofurane		<u>0,3</u>	1,0	0,6	1,7	<u>3,8</u>
2-méthyltétrahydropyrane		<0,1	0,8	<u>2,6</u>	<u>2,0</u>	<u>2,3</u>
TOTAL HÉTÉROCYCLES		0,6	5,2	10,4	9,2	9,5
sorbitol		<u>41,5</u>	<u>2,9</u>	n.d.	n.d.	n.d.
anhydrosorbitol		-	-	<0,1	<0,1	<0,1
isosorbide		-	-	<0,1	<0,1	<0,1
1,2,6-hexanetriol		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
1,2-hexanediol		<u>0,9</u>	-	<u>2,5</u>	<u>3,4</u>	<u>3,5</u>
1,2-pentanediol		0,8	-	<u>3,4</u>	<u>3,8</u>	<u>5,0</u>
éthylène glycol		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
1,2-propanediol		<0,1	0,9	n.d.	n.d.	n.d.
1,2-butanediol		<0,1	n.d.	0,2	<0,1	n.d.
5-méthyltétrahydrofuran-2-méthanol		n.d.	0,3	n.d.	0,6	n.d.
tétrahydropyran-2-méthanol		0,2	<u>1,1</u>	0,7	1,7	1,6
TOTAL POLY-OXYGÉNÉS		43,4	5,1	6,8	9,5	10,1
TOTAL ACIDES CARBOXYLIQUES		n.d.	3,1	9,0	5,4	4,1
taux d'identification*		52	73	100	100	100
Rendement en oxygénés (%_{carbone})		92,2	65,7	26,4	35,4	40,8

n.d. : non détectable : indique qu'aucun pic n'est visible au temps de rétention attendu.

<0,1 : le composé a été identifié mais n'est pas quantifiable.

Les valeurs soulignées correspondent aux deux composés majoritaires de chaque famille.

* taux d'identification = $\Sigma(\text{composés identifiés})/\text{TOC} \times 100$. La méthode de quantification des composés oxygénés de la phase aqueuse étant semi-quantitative, il peut arriver que le taux d'identification soit supérieur à 100%, il est alors noté 100.

La Figure 17 donne la distribution du carbone en fonction du nombre d'atomes de carbone dans les alcools primaires qui sont les composés majoritaires identifiés dans la phase aqueuse. Il est intéressant de noter que la distribution suit une courbe en cloche assez différente de celle tracée pour les hydrocarbures, avec l'éthanol et le 1-propanol comme produits principaux. Cette répartition des produits peut avoir plusieurs explications : il est possible que les alcools à longue chaîne soient peu présents car leur conversion par déshydratation-hydrogénation est plus rapide que pour les alcools à courte chaîne. Il est possible aussi que les composés à deux ou trois atomes de carbone soient issus de réaction de rupture C-C en milieu de chaîne, de type rétro-aldolisation. Cette réaction pourrait être catalysée par les sites acido-basiques de parties aluminiques de la silice alumine de référence.

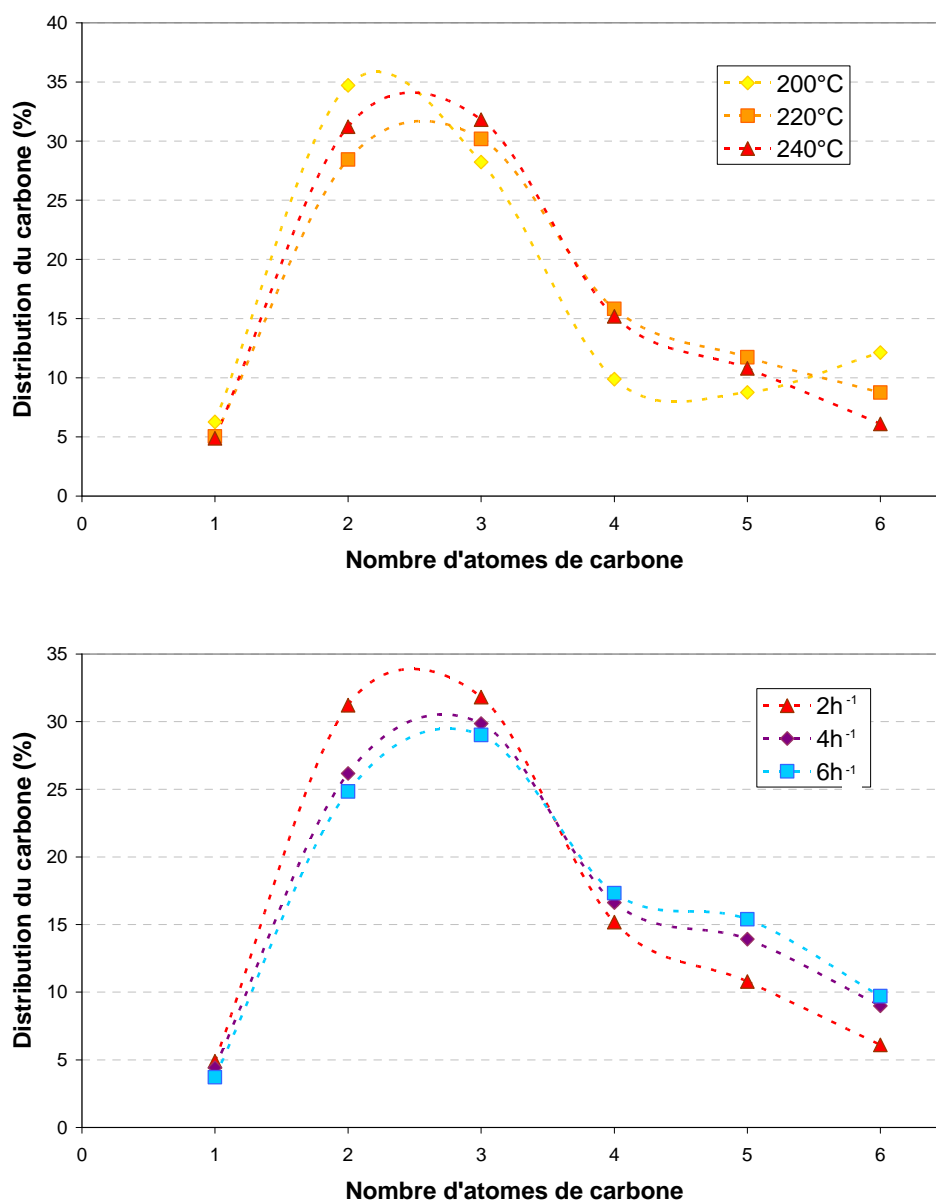


Figure 17. Distribution du carbone dans les alcools en fonction du nombre d'atomes de carbone, à différentes températures, $PPH = 2 h^{-1}$ (*en haut*) et à différentes vitesses spatiales, $T = 240^{\circ}C$ (*en bas*).

III.3. Conclusion sur le test catalytique de transformation du sorbitol

La Figure 18 donne un schéma réactionnel simplifié de la transformation du sorbitol construit d'après la littérature et d'après les résultats présentés dans la première partie de ce chapitre. Dans ce mécanisme, le sorbitol (6 atomes d'oxygène) est d'abord transformé en composés poly-oxygénés comprenant moins de 6 atomes d'oxygène par les réactions-clés décrites dans le chapitre I (**étape 1**). Les composés poly-oxygénés sont ensuite désoxygénés jusqu'à former des mono-oxygénés (**étape 2**). Les mono-oxygénés perdent leur dernier atome d'oxygène et forment des alcanes (**étape 3**). Dans le

cas de la transformation du sorbitol en présence du catalyseur Pt/SA, la conversion est totale à 240°C, 2h⁻¹ et la quantité de poly-oxygénés très faible (<7%_{carbone}), ce qui laisse supposer que l'étape la plus lente du mécanisme serait l'**étape 3**. Dans le cas d'une réaction alimentée en hydrogène, les composés mono-oxygénés sont principalement des alcools. **L'étape limitante est alors la déshydratation des mono-alcools**. Sachant que la déshydratation est une réaction équilibrée, il est possible que l'étape limitante soit en fait l'hydrogénation des alcènes formés à partir de mono-alcools, qui pourrait alors être limitée en partie par la diffusion de l'hydrogène dans le milieu réactionnel. À toutes les étapes de la réaction du CO₂ est formé par des réactions de décarbonylation-WGS ou de décarboxylation.

L'étude de l'influence de la température sur la réactivité du sorbitol en présence du catalyseur Pt/SA confirme les hypothèses émises sur le mécanisme de transformation du sorbitol. En effet, l'augmentation de la température entraîne la transformation des composés poly-oxygénés de la phase aqueuse en mono-oxygénés puis en alcanes, ce qui correspond à l'augmentation de l'avancement de la réaction.

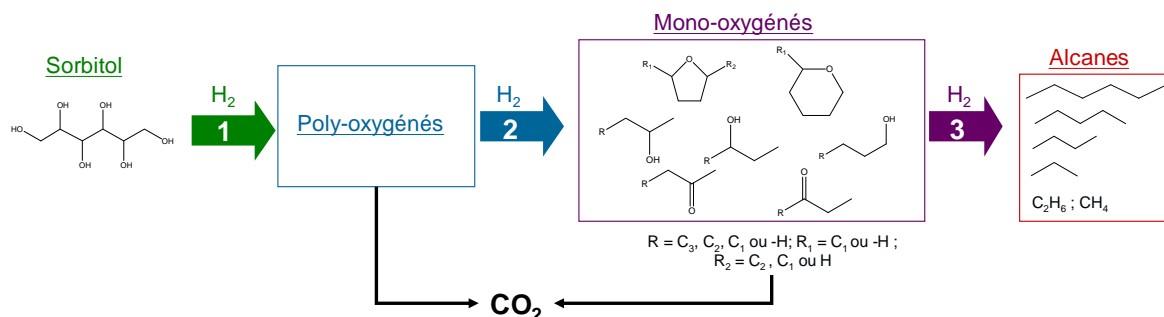


Figure 18. Schéma réactionnel simplifié de la transformation du sorbitol sur le catalyseur Pt/SA.

IV. Étude de l'équilibre acide-métal pour le catalyseur Pt/SA par mélange mécanique

L'objectif de cette partie est d'étudier l'impact de l'équilibre acide/métal du système catalytique platine + silice-alumine, dans le but de favoriser les réactions de déshydratation et d'hydrogénation et de défavoriser les réactions de rupture C-C (déshydrogénation-décarbonylation-WGS ou déshydrogénation-dismutation-décarboxylation). Pour cela, des mélanges mécaniques des catalyseurs Pt/SA et SA dans différentes proportions ont été utilisés. Cette partie reprend largement les travaux que nous avons publiés dans un article paru dans la revue *Catalysis Today* en 2012.¹⁴

IV.1. Mélanges mécaniques de catalyseurs Pt/SA et SA

Quatre mélanges mécaniques du catalyseur bifonctionnel 2,4%Pt/SiO₂-Al₂O₃ (Pt/SA) et du catalyseur monofonctionnel acide SiO₂-Al₂O₃ (SA) ont été préparés dans les proportions massiques suivantes : 100:0 ; 50:50 ; 25:75 ; 0:100. Par cette méthode, les grains de catalyseur sont constitués soit de 100% Pt/SA soit de 100%SA.

Dans la littérature, la distance sites acides-sites métalliques n'est pas présentée comme un élément déterminant pour la réactivité du sorbitol.¹⁵⁻¹⁷

IV.2. Influence de l'équilibre acide/métal sur les performances catalytiques

Les mélanges mécaniques des catalyseurs 2,4%Pt/SA et SA ont été testés dans les mêmes conditions que le catalyseur Pt/SA seul. Les conditions opératoires optimales pour le rendement en hydrocarbures pour le catalyseur Pt/SA (240°C, 2h⁻¹) sont également optimales pour les mélanges mécaniques 50:50 et 25:75. Elles ont donc été utilisées pour comparer tous les mélanges mécaniques. Dans ces conditions, la conversion du sorbitol est totale pour tous les systèmes catalytiques.

La Figure 19 donne la distribution du carbone dans l'effluent de test catalytique de transformation du sorbitol pour les quatre mélanges mécaniques Pt/SA:SA (100:0; 50:50; 25:75; 0:100) à 240°C, 2 h⁻¹.

En l'absence de platine (mélange mécanique 0:100), les rendements en CO₂ et en hydrocarbures sont nuls, ce qui montre d'une part que les mécanismes de déshydrogénation/décarbonylation ou décarboxylation ne sont pas catalysés par la phase acide, et d'autre part que le mécanisme de déshydratation/hydrogénation est un mécanisme bifonctionnel qui nécessite des sites acides et métalliques. Ces résultats concordent avec les mécanismes décrits dans la partie bibliographique (voir chapitre 1, partie II) et repris dans la Figure 18.

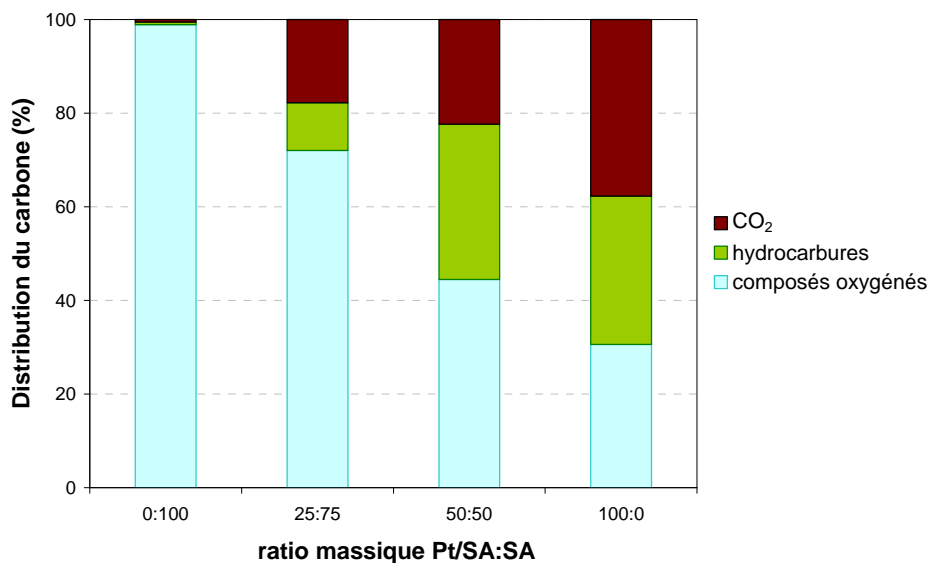


Figure 19. Distribution du carbone dans l'effluent global de transformation du sorbitol pour les quatre mélanges mécaniques Pt/SA:SA à 240°C, PPH = 2 h⁻¹.

Quand le platine est présent, la part des intermédiaires oxygénés est inversement corrélée à la proportion de platine : pour le mélange 25:75, la majeure partie du carbone est présente au sein d'intermédiaires oxygénés dans la phase aqueuse (73%_{carbone}), ce qui indique que le degré d'avancement de la réaction est bas. Au contraire, la part du CO₂ augmente quand la proportion de platine dans le système catalytique augmente. Ce résultat montre que le CO₂ est formé par des mécanismes impliquant des sites métalliques. La part des hydrocarbures varie avec l'équilibre acide/métal avec un maximum atteint pour le mélange mécanique 50:50 (33%_{carbone}). Pour ce mélange, le rendement en CO₂ est limité (20%_{carbone}). Cependant, cette production de CO₂ indésirable représente quand même une perte non négligeable de carbone.

La distribution du carbone dans les hydrocarbures en fonction du nombre d'atomes de carbone pour les mélanges mécaniques 100:0, 50:50 et 25:75 est présentée sur la Figure 20. La proportion d'hydrocarbures à 5 ou 6 atomes de carbone est plus importante pour le mélange 25:75 comparé aux deux autres. Ceci montre que lorsque le rapport sites acides/sites métalliques est optimisé, le mécanisme de déshydratation/hydrogénation est favorisé par rapport à celui de déshydrogénation/rupture des liaisons C-C, conduisant à une sélectivité en nombre d'atomes de carbone orientée vers les longues chaînes.

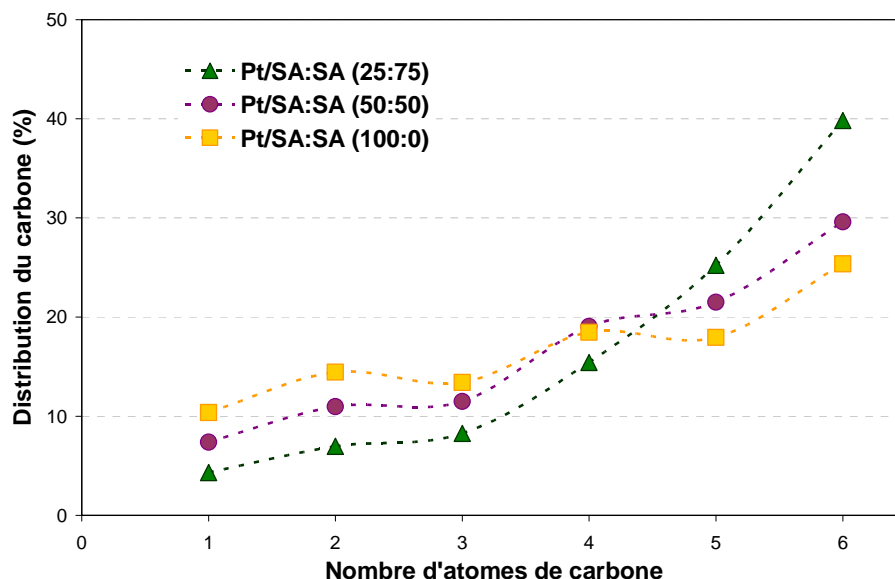


Figure 20. Distribution du carbone dans les hydrocarbures pour les quatre mélanges mécaniques Pt/SA:SA à 240°C, PPH = 2 h⁻¹.

Il est intéressant de constater que pour les mélanges 50:50 et 25:75, la part de cycloalcanes (cyclopentane et méthylcyclopentane) augmente : 18% et 44% des hydrocarbures C5-C6 sont sous forme cyclisée pour les mélanges 50:50 et 25:75, respectivement. Ces composés cycliques pourraient provenir de mécanismes de cyclisation intramoléculaire,¹⁸ qui seraient favorisés par rapport à l'hydrogénation lorsque les sites métalliques sont en défaut.

La composition détaillée de la phase aqueuse est présentée dans le Tableau 10. En l'absence de platine, le principal composé formé est l'isosorbide, produit de la réaction de déshydratation du sorbitol. La phase acide seule n'est donc pas capable d'éliminer plus de deux fonctions alcools de la molécule de sorbitol.

Quand le platine est présent dans le système catalytique, les composés majoritaires dans la phase aqueuse sont les alcools. Les cétones et les hétérocycles sont également analysés. Les molécules poly-oxygénées comme l'isosorbide sont à l'état de traces. La répartition du carbone entre alcools, cétones et hétérocycles varie avec l'équilibre acide/métal du mélange catalytique : la proportion d'alcools dans la famille des composés mono-oxygénés augmente avec la proportion de platine dans le système catalytique jusqu'au ratio 50:50 puis diminue, tandis que la proportion de cétones suit la tendance inverse à la teneur en platine. La part des hétérocycles est plus importante pour le mélange 25:75 mais est similaire pour les mélanges 50:50 et 100:0.

Tableau 10. Distribution du carbone dans l'effluent aqueux de transformation du pour les quatre mélanges mécaniques à 240°C, PPH = 2 h⁻¹.

Composé	Distribution du carbone dans les composés oxygénés de la phase aqueuse (%)				
	Ratio massique Pt/SA:SA	0:100	25:75	50:50	100:0
méthanol		0,5	1,7	3,0	3,6
éthanol		<0,1	<u>13,4</u>	<u>18,7</u>	<u>23,1</u>
1-propanol		<0,1	<u>21,0</u>	<u>21,4</u>	<u>22,5</u>
2-propanol		<0,1	0,7	1,3	1,1
1-butanol		<0,1	6,4	9,5	10,0
2-butanol		n.d.	0,5	1,2	1,2
1-pentanol		<0,1	9,7	8,5	6,3
2-pentanol		<0,1	3,8	1,9	1,7
1-hexanol		<0,1	5,1	2,5	1,7
2-hexanol		n.d.	0,9	1,8	1,0
3-hexanol		<0,1	0,7	1,7	1,1
2-méthylpentanol		n.d.	0,3	0,9	0,8
TOTAL ALCOOLS		0,6	63,9	72,5	74,1
acétone		<u>0,3</u>	1,6	0,6	0,4
butanone		<u>0,2</u>	1,0	0,8	0,6
2-pentanone		<0,1	1,5	n.d.	0,6
3-pentanone		<0,1	0,6	0,6	0,2
2-hexanone		<0,1	<u>2,5</u>	<u>1,6</u>	<u>0,7</u>
3-hexanone		n.d.	<u>3,9</u>	<u>2,4</u>	<u>1,0</u>
2-méthylcyclopentanone		<0,1	1,1	n.d.	n.d.
TOTAL CÉTONES		0,4	12,2	6,0	3,4
tétrahydrofurane		n.d.	0,4	1,7	1,7
2-méthyltétrahydrofurane		<0,1	<u>4,0</u>	<u>3,1</u>	1,6
tétrahydropyrane		n.d.	n.d.	0,8	<u>2,4</u>
2-méthylfurane		n.d.	n.d.	n.d.	0,7
2,5-diméthyltétrahydrofurane		<0,1	1,5	<u>3,1</u>	0,6
2-méthyltétrahydropyrane		n.d.	<u>1,8</u>	<u>3,1</u>	<u>2,3</u>
TOTAL HÉTÉROCYCLES		0,1	7,7	11,8	9,2
anhydrosorbitol		n.d. <u>19,6</u>	0,4 <u>n.d.</u>	n.d.	n.d.
isosorbide		n.d. <u>73,2</u>	n.d. <u>1,0</u>	n.d. <u>0,2</u>	n.d. <u>0,6</u>
1,2,6-hexanetriol		<u>19,6</u> n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
1,2-hexanediol		<u>84,6</u> n.d.	n.d. <u>1,8</u>	n.d.	n.d. <u>1,5</u>
1,2-pentanediol		n.d.	n.d. <u>4,2</u>	n.d. <u>0,2</u>	n.d. <u>2,1</u>
éthylène glycol		n.d. <u><0,1</u>	n.d. <u>1,8</u>	n.d. <u>n.d.</u>	n.d. <u>1,5</u>
1,2-propanediol		n.d.	<u>4,2</u> n.d.	<u>0,2</u>	<u>2,1</u> n.d.
1,2-butanediol		n.d. <u><0,1</u>	<0,1 <u>n.d.</u>	n.d. <u>0,1</u>	n.d. <u>0,1</u>
5-méthyltétrahydrofuran-2-méthanol		n.d.	n.d. <u>0,4</u>	0,2 <u>n.d.</u>	n.d.
tétrahydropyran-2-méthanol		n.d.	<0,1	0,2 <u>1</u>	0,6 <u>1</u>
TOTAL POLY-OXYGÉNÉS		<u>104,192,8</u>	7,3	0,7	4,4
TOTAL ACIDES CARBOXYLIQUES		0,8	5,2	9,3	9,0
taux d'identification*		100	100	100	100
Rendement en oxygénés (%_{carbone})		85,0	58,0	42,8	26,4

n.d. : non détectable : indique qu'aucun pic n'est visible au temps de rétention attendu.

<0,1 : le composé a été identifié mais n'est pas quantifiable.

Les valeurs soulignées correspondent aux deux composés majoritaires de chaque famille.

* taux d'identification = $\Sigma(\text{composés identifiés})/\text{TOC} \times 100$. La méthode de quantification des composés oxygénés de la phase aqueuse étant semi-quantitative, il peut arriver que le taux d'identification soit supérieur à 100%, il est alors noté 100.

IV.3. Discussion sur l'effet de l'équilibre acide-métal sur la réactivité

Les résultats détaillés ci-dessus prouvent que l'équilibre acide/métal a un fort impact sur les performances catalytiques du système bifonctionnel. La combinaison du platine et de la silice-alumine est capable de catalyser les réactions de déshydratation-hydrogénation du sorbitol. La silice-alumine seule catalyse la réaction de déshydratation et conduit à l'isosorbide, tandis que le mélange mécanique des catalyseurs Pt/SA et SA a un comportement qui varie avec les proportions du mélange.

Une faible teneur en platine conduit à une amélioration de la sélectivité en cétones et en hétérocycles : les intermédiaires oxygénés ne sont pas complètement hydrogénés. Ceci indique que le système catalytique est actif mais déficient en sites d'hydrogénation. Bien qu'il y ait un déficit de sites métalliques hydrogénants, une production importante de CO₂ est observée, montrant que dans les conditions opératoires de l'étude le platine favorise la voie réactionnelle déshydrogénation/décarbonylation ou décarboxylation plutôt que celle de l'hydrogénation.

Une forte teneur en platine entraîne un fort rendement en CO₂, ainsi qu'une sélectivité en alcools importante dans la phase aqueuse. Le système catalytique est alors déficient en sites acides : la déshydratation des alcools n'a pas lieu faute d'un nombre de sites acides suffisants (ou suffisamment forts) et les mécanismes de rupture des liaisons C-C sont favorisés, conduisant à une forte production de CO₂.

Quand la teneur en platine est optimale, c'est-à-dire pour le mélange mécanique 50:50 équivalent à un catalyseur 1,2%Pt/SiO₂-Al₂O₃, le rendement en CO₂ est encore important. Ceci montre les limites du système catalytique de référence, bien qu'optimisé. La voie réactionnelle de rupture des liaisons C-C ne peut pas être complètement éliminée dans le cas du système platine + silice-alumine. De plus, le rendement en alcools est toujours important (28%_{carbone}), ce qui indique que la fonction acide ne peut pas complètement déshydrater les alcools.

V. Conclusion

Les effets comparatifs de l'eau, sous forme gazeuse ou liquide, et du milieu réactionnel de transformation du sorbitol en phase aqueuse sur le catalyseur Pt/SA ont été étudiés.

Nous observons en premier lieu qu'un frittage du platine se produit lorsque le catalyseur est en présence d'eau sous forme liquide ou vapeur ; l'eau liquide conduit en particulier à une diminution sévère de la dispersion du métal même à température ambiante. Des conditions hydrothermales (225°C, 25 bar, eau liquide) affectent également les propriétés du support silice-alumine.

En second lieu, il a été montré que le vapotraitement du catalyseur Pt/SA permet un vieillissement préalable du catalyseur qui limite l'étendue des modifications engendrées par le milieu hydrothermal, tant du point de vue de la dispersion du métal que du point de vue de la texture du support. De plus, il est clair que l'évolution du catalyseur pré-traité ou non est différente en milieu hydrothermal neutre et en milieu réactionnel acide en ce qui concerne la texture du support.

Enfin, le pré-traitement n'a aucun effet sur l'état final du catalyseur après test de transformation du sorbitol. De même, aucun impact sur les structures de rendement lors de la transformation du sorbitol n'est visible.

Le catalyseur Pt/SA a ensuite été utilisé pour mettre au point les conditions opératoires du test catalytique de transformation du sorbitol en lit fixe. Les limites techniques de l'unité ont été déterminées : la concentration de la charge doit rester faible pour éviter les réactions thermiques de dégradation du sorbitol, la température maximale de test est de 240°C, les méthodes d'échantillonnage et d'analyse des effluents ne permettent pas toujours de boucler le bilan carbone à 100%.

L'étude du catalyseur Pt/SA sous flux d'azote ou d'hydrogène a par ailleurs montré que la réaction de transformation du sorbitol en alcanes sans apport d'hydrogène est envisageable (l'hydrogène est alors produit *in situ* par APR du sorbitol). De plus, elle a conduit à proposer un mécanisme général de transformation du sorbitol : il semble que l'étape limitante de la réaction de transformation du sorbitol soit la déshydratation des mono-alcools dans le cas d'une réaction alimentée en hydrogène, ce qui indique un déséquilibre sites métalliques/sites acides en faveur des sites métalliques. Sachant que la déshydratation est une réaction équilibrée, il est possible que l'étape limitante soit en fait l'hydrogénation des alcènes formés à partir de mono-alcools, qui pourrait alors être limitée en partie par la diffusion de l'hydrogène dans le milieu réactionnel. La quantité importante de produits de réactions secondaires catalysées par des sites métalliques comme le CO₂ ou le méthane confirme ce déséquilibre. Dans le cas d'une réaction non alimentée en hydrogène, l'étape limitante est l'hydrogénation des composés mono-oxygénés insaturés (cétones et hétérocycles), ce qui met en évidence un manque d'hydrogène dans le système. Les tests catalytiques présentés par la suite seront donc réalisés en présence d'hydrogène afin de faciliter les réactions de rupture C-O par déshydratation-hydrogénation.

Dans la partie IV, il est démontré que l'équilibre acide/métal a un impact important sur la réactivité du sorbitol. Le rendement en hydrocarbures dépend de deux facteurs principaux : d'abord, le métal doit être très hydrogénant et ne doit pas favoriser les réactions de rupture C-C ; ensuite, la phase

acide doit être suffisamment forte pour catalyser la déshydratation des alcools primaires et limiter les réactions indésirables de rupture C-C. Cependant, les propriétés de décarbonylation-décarboxylation du platine ne permettent pas d'éliminer la production de CO₂.

Il est donc nécessaire de modifier le système catalytique afin de surmonter le problème des ruptures C-C indésirables pour espérer obtenir un fort rendement en alcanes à longue chaîne.

Références

- 1 Huber G.W., Cortright R.D. et Dumesic J.A., Renewable alkanes by aqueous-phase reforming of biomass-derived oxygenates, *Angewandte Chemie-International Edition*, 2004, **43**, pp.1549-1551
- 2 Vispute T.P. et Huber G.W., Production of hydrogen, alkanes and polyols by aqueous phase processing of wood-derived pyrolysis oils, *Green Chemistry*, 2009, **11**, pp.1433-1445
- 3 West R.M., Tucker M.H., Braden D.J. et Dumesic J.A., Production of alkanes from biomass derived carbohydrates on bi-functional catalysts employing niobium-based supports, *Catalysis Communications*, 2009, **10**, pp.1743-1746
- 4 Li N., Tompsett G.A. et Huber G.W., Renewable high-octane gasoline by aqueous-phase hydrodeoxygenation of C5 and C6 carbohydrates over Pt/zirconium phosphate catalysts, *Chemsuschem*, 2010, **3**, pp.1154-1157
- 5 Lieske H., Lietz G., Spindler H. et Volter J., Reactions of platinum in oxygen- and hydrogen-treated Pt/Al₂O₃ catalysts: I. Temperature-programmed reduction, adsorption, and redispersion of platinum, *Journal of Catalysis*, 1983, **81**, pp.8-16
- 6 Vilcoq L., Cabiac A., Especel C., Lacombe S. et Duprez D., Study of the stability of Pt/SiO₂-Al₂O₃ catalysts in aqueous medium: Application for sorbitol transformation, *Catalysis Communications*, 2011, **15**, pp.18-22
- 7 Enache D., Roy-Auberger M., Esterle K. et Revel R., Preparation of Al₂O₃-ZrO₂ mixed supports; their characteristics and hydrothermal stability, *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2003, **220**, pp.223-233
- 8 Jun-Cheng L., Lan X., Feng X., Zhan-Wen W. et Fei W., Effect of hydrothermal treatment on the acidity distribution of gamma-Al₂O₃ support, *Applied Surface Science*, 2006, **253**, pp.766-770
- 9 Ketchie W.C., Maris E.P. et Davis R.J., In-situ X-ray absorption spectroscopy of supported Ru catalysts in the aqueous phase, *Chemistry of Materials*, 2007, **19**, pp.3406-3411
- 10 Doudah A., Marecot P., Labruquere S. et Barbier J., Stability of supported platinum catalysts in aqueous phase under hydrogen atmosphere, *Applied Catalysis A-General*, 2001, **210**, pp.111-120
- 11 Ravenelle R.M., Copeland J.R., Kim W.G., Crittenden J.C. et Sievers C., Structural Changes of γ -Al₂O₃-Supported Catalysts in Hot Liquid Water, *ACS Catalysis*, 2011, **1**, pp.552-561
- 12 Ravenelle R., Copeland J., Van Pelt A., Crittenden J. et Sievers C., Stability of Pt/Al₂O₃ Catalysts in Model Biomass Solutions, *Topics in Catalysis*, 2012, **55**, pp.162-174
- 13 Corma A., Grande M.S., Gonzalez-Alfaro V. et Orchilles A.V., Cracking Activity and Hydrothermal Stability of MCM-41 and Its Comparison with Amorphous Silica-Alumina and a USY Zeolite, *Journal of Catalysis*, 1996, **159**, pp.375-382

- 14 Vilcocq L., Cabiac A., Especel C., Lacombe S. et Duprez D., Sorbitol transformation in aqueous medium: Influence of metal/acid balance on reaction selectivity, *Catalysis Today*, 2012, **189**, pp.117-122
- 15 Huber G.W. et Dumesic J.A., An overview of aqueous-phase catalytic processes for production of hydrogen and alkanes in a biorefinery, *Catalysis Today*, 2006, **111**, pp.119-132
- 16 Miyazawa T., Kusunoki Y., Kunimori K. et Tomishige K., Glycerol conversion in the aqueous solution under hydrogen over Ru/C plus an ion-exchange resin and its reaction mechanism, *Journal of Catalysis*, 2006, **240**, pp.213-221
- 17 Balaraju M., Rekha V., Prasad P., Devi B., Prasad R. et Lingaiah N., Influence of solid acids as co-catalysts on glycerol hydrogenolysis to propylene glycol over Ru/C catalysts, *Applied Catalysis A-General*, 2009, **354**, pp.82-87
- 18 Marcilly C., *Chemistry of carbocations*, in *Acido-basic catalysis*, C. Marcilly, éd Technip, 2011, p. 131-202.

CHAPITRE 4
PHASES MÉTALLIQUES
ALTERNATIVES

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	133
I.CATALYSEURS MONOMÉTALLIQUES À BASE DE RUTHÉNIUM	134
I.1. PROPRIÉTÉS DES CATALYSEURS FRAIS	134
I.2. IMPACT DU MILIEU RÉACTIONNEL SUR LE CATALYSEUR Ru/SA	137
I.3. PERFORMANCES CATALYTIQUES : TRANSFORMATION DU SORBITOL	140
II.CATALYSEURS BIMÉTALLIQUES À BASE DE PLATINE	146
II.1. PROPRIÉTÉS DES CATALYSEURS FRAIS	146
II.1.1. CATALYSEURS RuPt/SA.....	146
II.1.2. CATALYSEUR RePt/SA.....	148
II.2. IMPACT DU MILIEU RÉACTIONNEL	150
II.3. PERFORMANCES CATALYTIQUES : TRANSFORMATION DU SORBITOL	152
II.3.1. CATALYSEURS BIMÉTALLIQUES RuPt/SA.....	152
II.3.2. COMPARAISON CATALYSEURS MONOMÉTALLIQUES/BIMÉTALLIQUES.....	158
II.3.3. CATALYSEUR BIMÉTALLIQUE RePt/SA.....	161
CONCLUSION	165
RÉFÉRENCES	167

Introduction

Dans le chapitre précédent, l'étude détaillée du catalyseur de référence Pt/SA* a mis en évidence plusieurs inconvénients liés à la phase métallique de ce système catalytique. En premier lieu, le platine subit un frittage important lorsqu'il est en contact avec le milieu réactionnel, ce qui engendre une perte de sites catalytiques et conduit à préparer des catalyseurs avec de fortes teneurs en platine. En second lieu, le platine entraîne des réactions de rupture C-C de type décarbonylation ou décarboxylation conduisant à la formation de CO₂.

Dans ce chapitre, nous décrivons plusieurs alternatives envisagées pour modifier la phase métallique et pallier à ces inconvénients.

La première piste est la substitution du platine par le ruthénium, qui est potentiellement plus stable en phase aqueuse et oriente différemment la réactivité en transformation du sorbitol. La première partie du chapitre présente les propriétés physico-chimiques du catalyseur Ru/SA et leur évolution dans le milieu réactionnel. Les distributions obtenues lors de la transformation du sorbitol sont également analysées.

Afin d'orienter la réaction de transformation du sorbitol vers la production d'hydrocarbures à longue chaîne, la deuxième piste envisagée est la préparation de catalyseurs bimétalliques RuPt/SA et RePt/SA. La bimétallicité des particules métalliques pourrait avoir un impact positif sur la réaction d'hydrogénation au détriment des réactions indésirables de rupture C-C. Après avoir caractérisé ces nouvelles phases métalliques, nous verrons comment ces catalyseurs se comportent lors de la réaction de transformation du sorbitol.

* SA désigne dans tout le chapitre la silice-alumine siralox30

I. Catalyseurs monométalliques à base de ruthénium

I.1. Propriétés des catalyseurs frais

Le catalyseur Ru/SA a été préparé par imprégnation en excès de la silice-alumine siralox30 (SA) en prenant comme précurseur $\text{Ru}(\text{acac})_3$ dissous dans l'acétone. Le catalyseur a ensuite été séché et réduit. Cette méthode permet, d'après la littérature, d'obtenir des particules de ruthénium relativement bien dispersées.^{1,2}

Le Tableau 1 présente les propriétés physico-chimiques des catalyseurs SA, Pt/SA (catalyseur de référence) et Ru/SA. L'imprégnation de $\text{Ru}(\text{acac})_3$ entraîne le dépôt de ruthénium et de résidus carbonés. Le premier lot préparé a une teneur en ruthénium de 2,8%_{masse}, alors que la teneur théorique visée était 2,4%_{masse}. En effet, lors de la préparation par imprégnation en excès, l'hypothèse a été faite que 10% du métal introduit sous forme de précurseur était perdu. Ici, cette hypothèse s'avère pessimiste. Ce premier lot a été préparé pour valider la méthode d'imprégnation en excès. Le deuxième lot préparé a une teneur de 1,3%_{masse}, soit une teneur molaire en métal similaire au catalyseur de référence 2,4%Pt/SA.

L'étape d'imprégnation du précurseur de ruthénium dans l'acétone conduit à une dégradation de la texture du support : les isothermes d'adsorption-désorption d'azote ne sont pas superposables (Figure 1), de même que les distributions en taille de pores (Figure 2). La surface spécifique diminue de 320 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ à 265 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, le volume poreux diminue légèrement. Il est connu que l'acétone et l'acétylacétone peuvent dissoudre l'alumine. Une dissolution partielle du support pourrait donc expliquer ces modifications.

La seule phase cristalline observable en DRX sur le support et sur le catalyseur imprégné est l'alumine gamma, sauf dans le cas du catalyseur 2,8%Ru/SA où des raies correspondant à des cristallites Ru° de petite taille (moins de 5 nm) sont observables (Figure 3).

Le ruthénium déposé sur la silice-alumine est plutôt bien dispersé : la dispersion mesurée par titrage $\text{H}_2\text{-O}_2$ est de 37 à 59%, ce qui correspond à une taille moyenne de particules de 1,8 nm dans le dernier cas d'après le modèle cuboctaèdre. Cette taille de particules a été confirmée par MET (voir clichés sur la Figure 6).

Il faut noter que le ruthénium présente un certain nombre d'inconvénients lors des caractérisations. En particulier, tout pré-traitement sous air est à éviter car l'oxyde de ruthénium RuO_4 est volatil ($T_{\text{eb}} = 40^\circ\text{C}$), ce qui ne permet pas d'appliquer les mêmes conditions de titrage $\text{H}_2\text{-O}_2$ que pour le platine, pour lequel un pré-traitement par calcination est appliqué. Un nouveau chainage a donc été mis au point avec un pré-traitement sous gaz inerte.

Tableau 1. Propriétés physico-chimiques des catalyseurs monométalliques à base de Pt ou Ru déposé sur silice-alumine.

Catalyseur	SA (siralox30)	Pt/SA (lot n°4)	Ru/SA (lot n°1)	Ru/SA (lot n°2)
Référence	43586	97929	88307	89329
Teneur en Ru ou Pt (% _{masse})	-	2,4	2,8	1,3
Teneur en carbone (% _{masse})	-	-	0,8	0,3
Dispersion (%) ^a	-	70	37	59
Phases cristallines	γ -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃ , Ru ^o	γ -Al ₂ O ₃
Surface BET (m ² .g ⁻¹)	318	325	283	265
Volume poreux (mL.g ⁻¹)	0,66	0,61	0,57	0,56
Diamètre de pores moyen (nm)	7,1	7,2	6,5	7,3
Acidité totale (μ mol _{NH₃} .g ⁻¹) ^b	308	428	-	330

^a Dispersion calculée à partir des valeurs de titrage H₂-O₂.

^b Titration des sites acides par TPD_{NH₃} : intégration de l'aire sous la courbe entre 150 et 550°C.

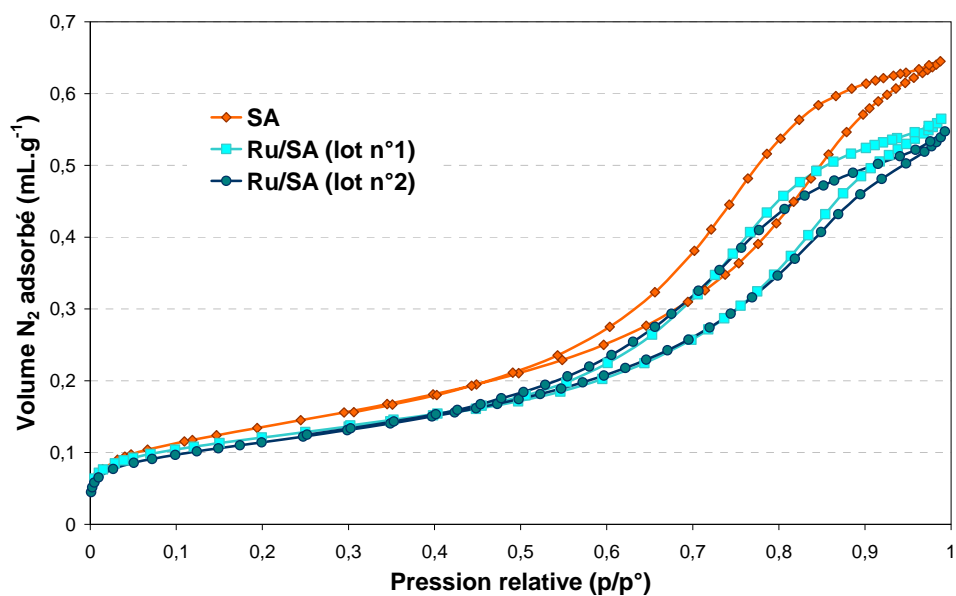


Figure 1. Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des catalyseurs SA, 2,8%Ru/SA (lot n°1) et 1,3%Ru/SA (lot n°2).

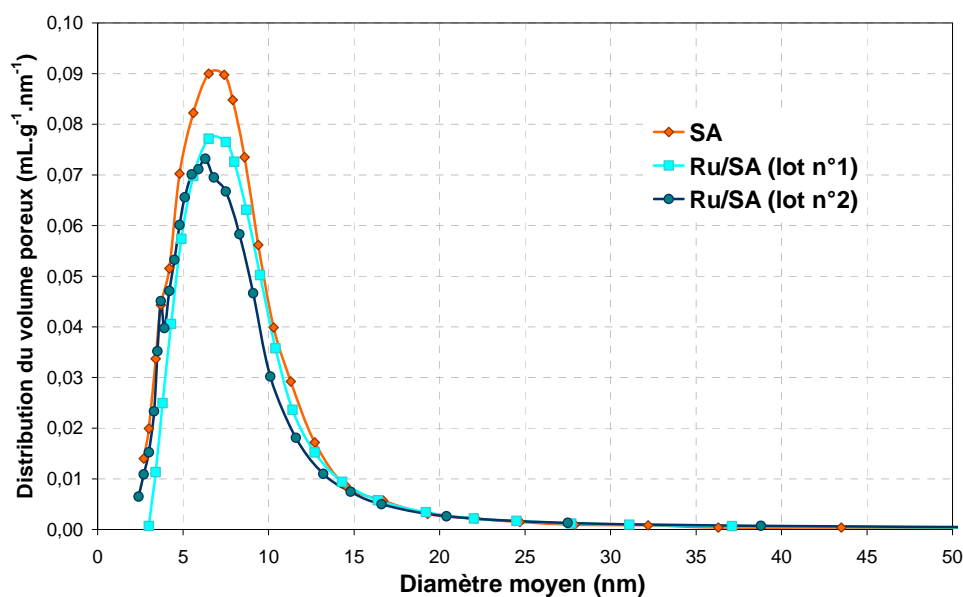


Figure 2. Distribution en taille de pores des catalyseurs SA, 2,8%Ru/SA (lot n°1) et 1,3%Ru/SA (lot n°2)(méthode BJH-désorption).

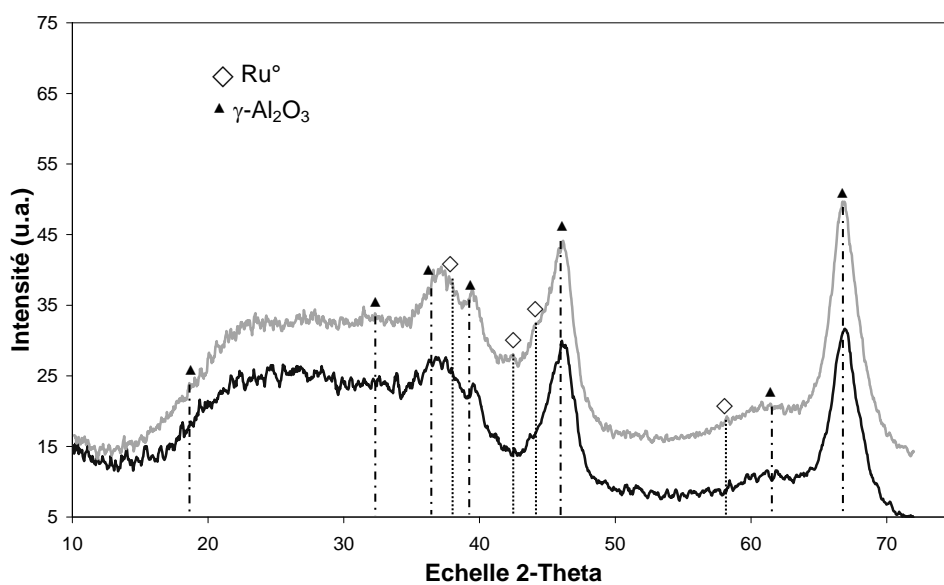


Figure 3. DRX des catalyseurs SA (en noir) et 2,8%Ru/SA (en gris).

L'acidité globale mesurée par TPD_{NH₃} montre une augmentation légère du nombre de sites acides lors de la préparation, qui n'est cependant pas comparable à celle observée lors de la préparation du catalyseur de référence Pt/SA.

I.2. Impact du milieu réactionnel sur le catalyseur Ru/SA

Le catalyseur 1,3%Ru/SA a été testé pour la transformation du sorbitol puis caractérisé après test. À la différence du catalyseur Pt/SA, le catalyseur 1,3%Ru/SA n'a pas subi de post-traitement par combustion contrôlée pour éliminer les dépôts carbonés avant le titrage H₂-O₂, à cause de la volatilité de l'oxyde de ruthénium RuO₄. Le titrage n'a donc pas eu lieu et la dispersion a été évaluée sur la base de clichés MET sur le catalyseur récupéré tel quel après test. Le Tableau 2 présente les caractérisations du catalyseur utilisé en comparaison avec le catalyseur neuf.

Tableau 2. Propriétés physico-chimiques du catalyseur Ru/SA frais et après un test de transformation du sorbitol (Ru/SA-TSorb).

Catalyseur	Réf.	Teneur en Ru (% _{masse})	Dispersion (%)	Taille moyenne des particules (nm)	Surface BET (m ² .g ⁻¹)	Volume poreux (mL.g ⁻¹)	Diamètre moyen des pores (nm)
Ru/SA	89329	1,3	59 ^a	1,7 ^a	265	0,56	7,3
Ru/SA-TSorb	94524	1,1	-	distribution large 1 → 100 nm ^b	267	0,56	7,0

^a valeurs obtenues par titrage H₂-O₂.

^b valeurs obtenues par MET.

Il est intéressant de noter que la texture du support a très peu évolué lors du test de transformation du sorbitol. La Figure 4 montre que les isothermes d'adsorption-désorption d'azote sont superposables, ainsi que les distributions en taille de pores (Figure 5). Ainsi, la silice-alumine qui avait subi des modifications importantes lors de l'imprégnation du ruthénium par l'immersion dans l'acétone suivie d'un séchage à 250°C sous gaz inerte semble avoir été stabilisée.

Concernant la phase métallique ruthénium, les clichés MET (Figure 6) montrent que les particules de ruthénium ont fritté. Sur le catalyseur frais, la majorité des particules métalliques sont de petite taille (1 nm environ), en accord avec la valeur moyenne donnée par le titrage H₂-O₂. Quelques très grosses particules (15 nm environ) sont présentes très minoritairement. Sur le catalyseur utilisé, si les petites particules sont toujours présentes, les grosses particules semblent plus nombreuses. La présence de gros amas de ruthénium (40 nm de largeur) atteste d'un frittage au moins partiel de la phase métallique. La distribution des tailles de particules est trop large pour autoriser une estimation de la dispersion à partir de la taille moyenne. Le mécanisme de frittage semble différent de celui observé sur le platine. En effet, dans le cas du platine, la morphologie des particules métalliques du catalyseur utilisé semblait indiquer un mécanisme de type vieillissement d'Ostwald. Dans le cas du ruthénium, les grosses particules supérieures à 20 nm de diamètre ont des formes irrégulières indiquant plutôt un agrégat de particules de taille moyenne.

Enfin, comme pour le catalyseur de référence Pt/SA, aucune trace de coke n'est détectée sur le catalyseur Ru/SA utilisé.

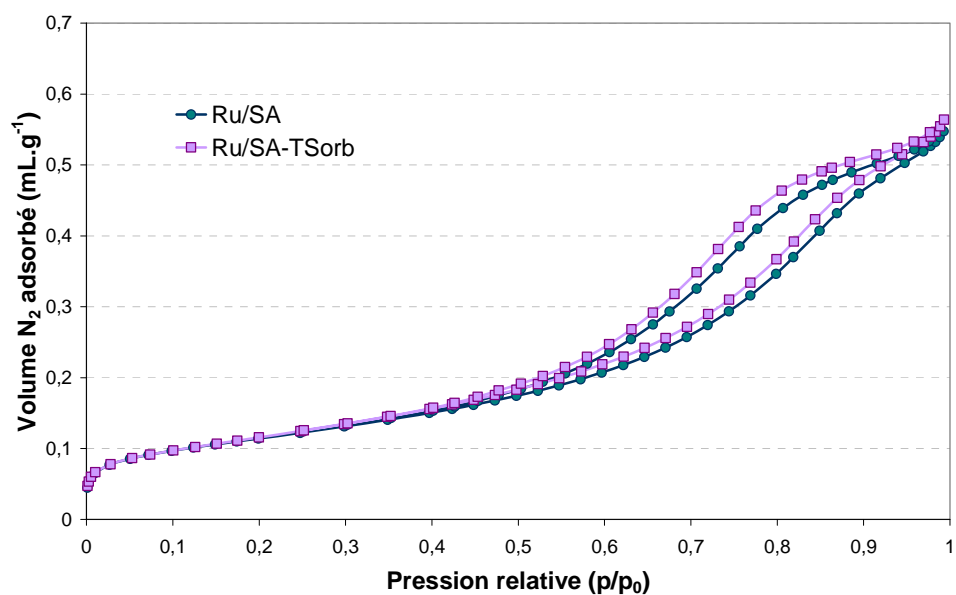


Figure 4. Isotherme d'adsorption-désorption N_2 sur les catalyseurs 1,3%Ru/SA frais (Ru/SA) et utilisé (Ru/SA-TSorb).

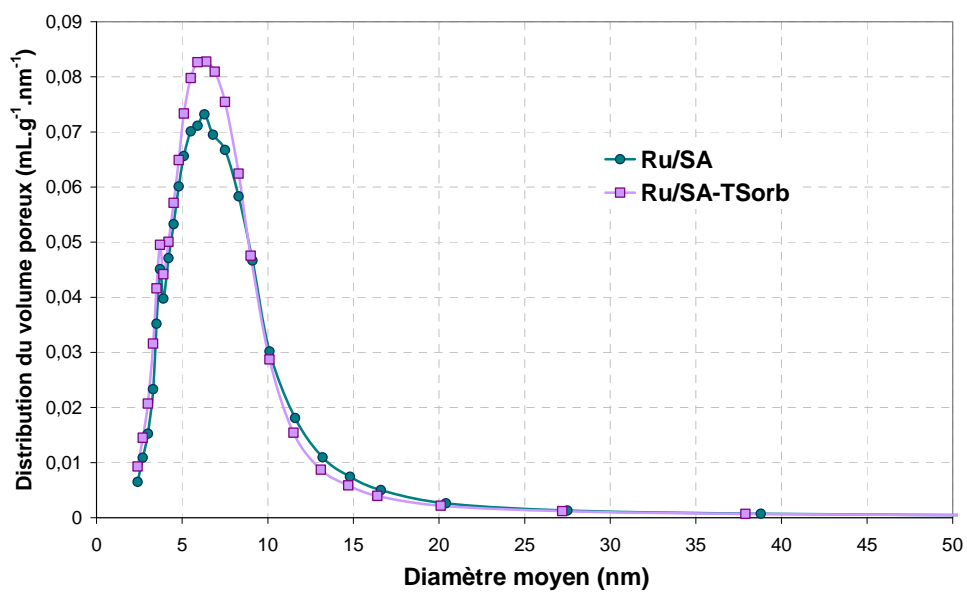
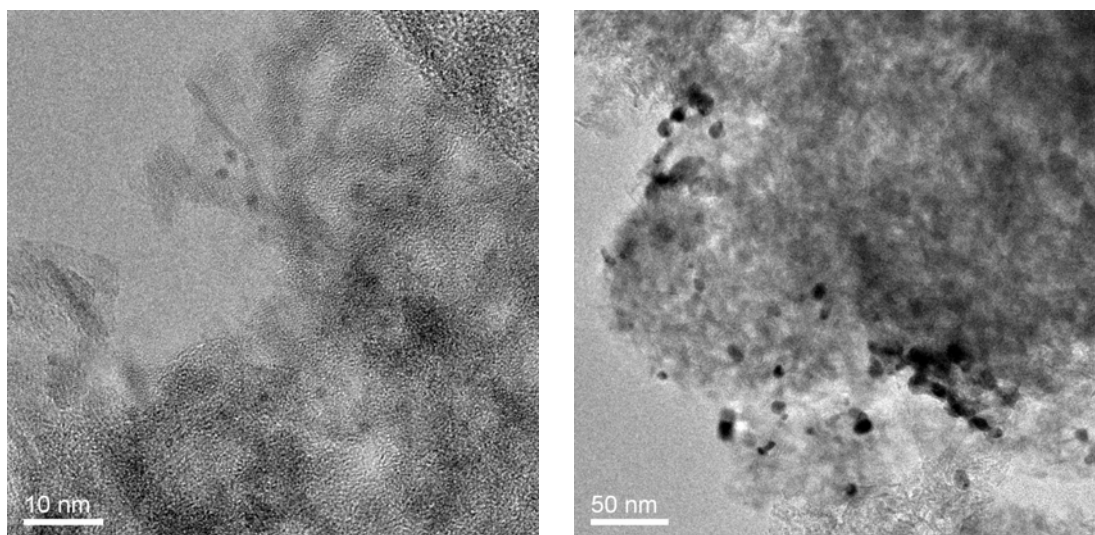
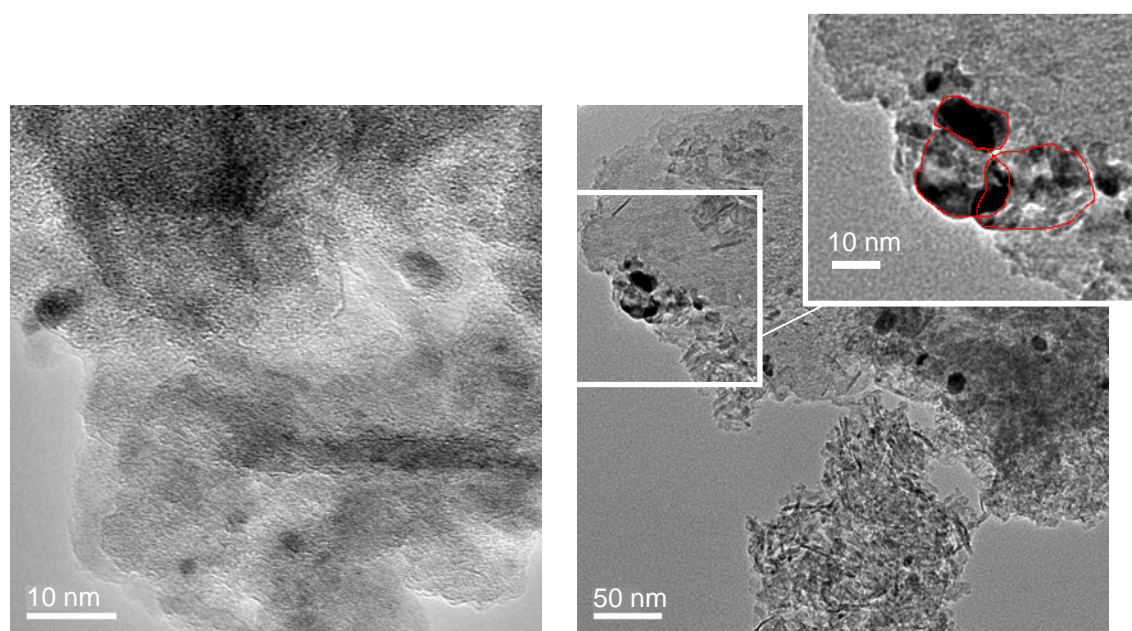


Figure 5. Distribution des tailles de pores des catalyseurs 1,3%Ru/SA frais (Ru/SA) et utilisé (Ru/SA-TSorb) (méthode BJH désorption).



1,3%Ru/SA frais. À gauche : les petites particules de ruthénium sont à peine visibles. À droite : quelques grosses particules de ruthénium sont présentes.



1,3%Ru/SA usé. À gauche : les petites particules de ruthénium sont toujours présentes. À droite : des amas de particules de grande taille (jusqu'à 20 nm) se sont formés, composés de particules de taille moyenne (entourées en rouge).

Figure 6. Clichés MET du catalyseur 1,3%Ru/SA frais (en haut) et usé (en bas).

I.3. Performances catalytiques : transformation du sorbitol

Le catalyseur 1,3%Ru/SA a été testé pour la réaction de transformation du sorbitol. Un premier test a montré que ce catalyseur était très actif : à 200°C, la majeure partie du carbone se trouve dans la phase gaz sous forme de méthane. Dans ces conditions, il est difficile de mesurer l'activité du catalyseur et de faire des comparaisons pertinentes avec d'autres systèmes catalytiques.

Afin de diminuer le degré d'avancement de la réaction, le catalyseur 1,3%Ru/SA a été mélangé avec de la silice-alumine siralox30 selon un rapport Ru/SA:SA égal à 25:75. Le catalyseur a été testé dans les conditions standard avec une PPH rapportée au système catalytique dans son ensemble (Ru/SA + SA), avec un apport d'hydrogène de 200°C à 240°C puis sans hydrogène, en utilisant l'azote comme gaz vecteur, à 240°C.

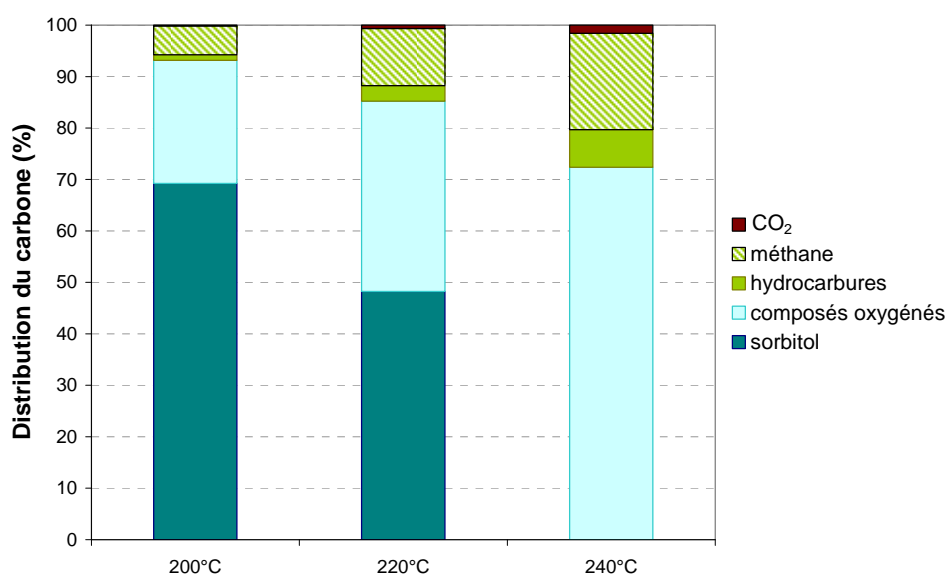


Figure 7. Distribution du carbone dans l'effluent global du test de transformation du sorbitol avec le mélange catalytique Ru/SA:SA (25:75) en fonction de la température, à PPH = 2 h⁻¹

La Figure 7 présente la distribution du carbone dans l'effluent global de transformation du sorbitol de 200°C à 240°C, avec un apport d'hydrogène. Lorsque la température augmente, la proportion d'hydrocarbures augmente au détriment de la proportion d'intermédiaires oxygénés dans la phase aqueuse, indiquant que l'avancement de la réaction progresse. La proportion de CO₂ augmente aussi avec la température. Par contre, dans le cas du catalyseur Ru/SA, la proportion de CO₂ est très faible, contrairement au catalyseur de référence Pt/SA, ce qui indique que les réactions de décarbonylation/WGS ou de décarboxylation sont très minoritaires, ou bien que le CO ou le CO₂ produits par ces réactions sont transformés à leur tour par d'autres réactions. À teneur molaire en métal équivalente, le système catalytique Ru/SA:SA (25:75) conduit à un rendement en hydrocarbures de 26%_{carbone} contre 10%_{carbone} pour le système catalytique Pt/SA:SA (25:75) à 240°C, 2 h⁻¹, ce qui indique que le ruthénium est bien plus actif que le platine pour la formation d'hydrocarbures.

La distribution du carbone dans les hydrocarbures (Figure 8) montre cependant que le principal hydrocarbure est le méthane, qui représente 70 à 85% des hydrocarbures formés.

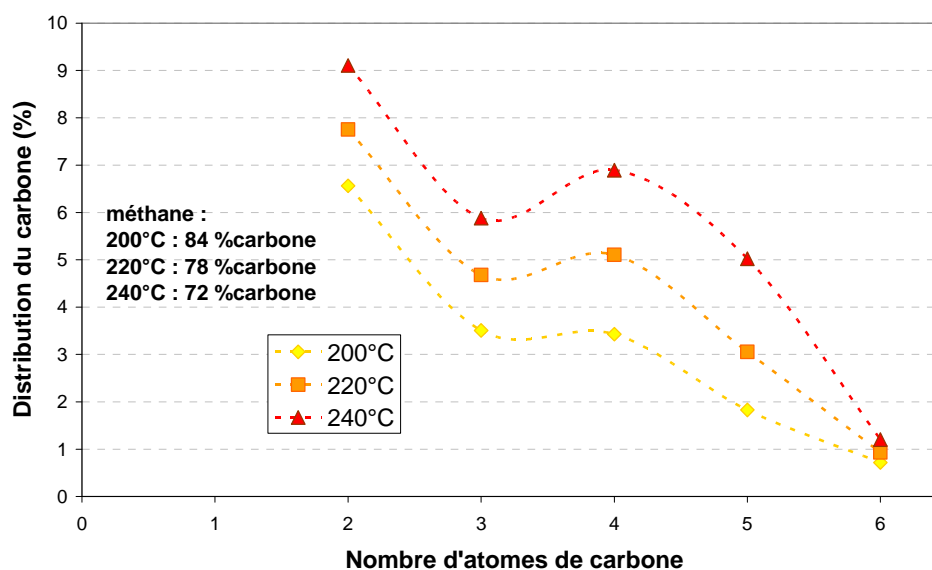


Figure 8. Distribution du carbone dans les hydrocarbures lors du test de transformation du sorbitol avec le mélange catalytique Ru/SA:SA (25:75) en fonction de la température, à PPH = 2 h⁻¹.

Le ruthénium catalyse donc des réactions de rupture C-C ne conduisant pas à la production de CO ou de CO₂, mais à du méthane. Ces réactions peuvent être des réactions d'hydrogénolyses multiples convertissant les alcanes longs en alcanes courts puis en méthane : en effet, le rendement en hydrocarbures C6 est pratiquement nul, même à 240°C. Le ruthénium est en effet connu pour son comportement hydrogénolysant.³ Un mécanisme de méthanation du CO formé par décarbonylation est également possible,⁴ étant donné que la production de méthane est importante même à 200°C où très peu d'hydrocarbures sont formés. Ces deux types de réactions peuvent être présents simultanément.

La composition détaillée de l'effluent aqueux est donnée dans le Tableau 3. À 200°C, peu de composés mono-oxygénés sont détectés. Le carbone de la phase aqueuse est alors présent sous forme de sorbitol majoritairement et de poly-oxygénés qui sont les premiers intermédiaires de la transformation du sorbitol. Les diols sont également présents quelle que soit la température en quantité non négligeable. Quand la température augmente jusqu'à 220°C puis 240°C, le carbone de la phase aqueuse se transforme progressivement en composés mono-oxygénés constitués d'alcools primaires majoritairement ainsi que de cétones. Les hétérocycles sont présents en très faible concentration, contrairement aux tests en présence de platine où ils sont présents en quantité équivalente voire supérieure aux cétones. La présence de poly-oxygénés comme l'anhydrosorbitol et l'isosorbide reste importante même à 220°C, ce qui montre que l'avancement de la réaction reste faible malgré la production d'hydrocarbures.

Tableau 3. Distribution du carbone dans les composés oxygénés de la phase aqueuse pour le mélange catalytique Ru/SA:SA (25:75).

Composé	Distribution du carbone dans la phase aqueuse (%)				
	Conditions opératoires	200°C	220°C	240°C	240°C (N ₂)
méthanol		<u>0,8</u>	<u>1,4</u>	3,3	<u>1,4</u>
éthanol		<u>0,7</u>	<u>1,4</u>	2,1	<0,1
1-propanol		<u>0,7</u>	<u>1,5</u>	<u>8,1</u>	n.d.
2-propanol		<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
1-butanol		0,5	0,8	3,3	n.d.
2-butanol		<0,1	<0,1	0,2	n.d.
1-pentanol		0,3	1,0	<u>3,8</u>	0,1
2-pentanol		<0,1	<0,1	0,3	n.d.
1-hexanol		0,3	0,2	1,5	n.d.
2-hexanol		0,1	0,2	0,1	n.d.
3-hexanol		<0,1	0,2	0,3	n.d.
2-méthylpentanol		<0,1	0,3	0,4	n.d.
TOTAL ALCOOLS		3,7	7,2	23,3	1,6
acétone		<0,1	<u>0,3</u>	1,7	<u>0,3</u>
butanone		<u>0,1</u>	<u>0,3</u>	1,6	<u>0,3</u>
2-pentanone		<0,1	<0,1	0,7	n.d.
3-pentanone		<0,1	0,1	<u>2,0</u>	<u>0,5</u>
2-hexanone		<0,1	0,2	0,6	n.d.
3-hexanone		<u>0,1</u>	0,1	0,5	n.d.
2-méthylcyclopentanone		<u>0,3</u>	<u>0,5</u>	<u>2,3</u>	n.d.
TOTAL CÉTONES		0,9	1,6	9,2	1,1
tétrahydrofurane		<0,1	<u>0,1</u>	<u>0,2</u>	n.d.
2-méthyltétrahydrofurane		<0,1	<u>0,2</u>	<u>0,6</u>	n.d.
tétrahydropyrane		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2-méthylfurane		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2,5-diméthyltétrahydrofurane		<0,1	<0,1	<u>0,2</u>	<u>0,4</u>
2-méthyltétrahydropyrane		<0,1	n.d.	<0,1	n.d.
TOTAL HÉTÉROCYCLES		0,2	0,3	1,1	0,4
anhydrosorbitol		<u>3,6</u>	<u>42,1</u>	-	<u>42,8</u>
isosorbide		0,9	<u>6,9</u>	-	<u>53,5</u>
1,2,6-hexanetriol		0,1	0,3	n.d.	n.d.
1,2-hexanediol		0,7	1,3	<u>1,4</u>	n.d.
1,2-pentanediol		0,5	n.d.	n.d.	0,3
éthylène glycol		0,9	2,3	1,0	0,2
1,2-propanediol		<u>2,7</u>	6,4	<u>3,6</u>	<0,1
1,2-butanediol		1,0	2,2	1,0	n.d.
5-méthyltétrahydrofuran-2-méthanol		n.d.	<0,1	0,2	<0,1
tétrahydropyran-2-méthanol		0,2	0,5	1,2	n.d.
TOTAL POLY-OXYGÉNÉS		10,7	62,0	8,4	96,8
TOTAL ACIDES CARBOXYLIQUES		0,2	1,9	4,1	0,6
taux d'identification		90	100	46	100
Rendement en oxygénés (%_{carbone})		96,4	63,0	58,5	85,2

n.d. : non détectable : indique qu'aucun pic n'est visible au temps de rétention attendu.

<0,1 : le composé a été identifié mais n'est pas quantifiable.

Les valeurs soulignées correspondent aux deux composés majoritaires de chaque famille.

* taux d'identification = $\Sigma(\text{composés identifiés})/\text{TOC} \times 100$. La méthode de quantification des composés oxygénés de la phase aqueuse étant semi-quantitative, il peut arriver que le taux d'identification soit supérieur à 100%, il est alors noté 100.

La distribution du carbone dans les alcools (Figure 9) montre une sélectivité du ruthénium pour les alcools courts (C1-C3). Ce résultat indique que des ruptures C-C ont lieu avant la formation d'hydrocarbures ; l'hypothèse d'une hydrogénolyse des hydrocarbures est donc affaiblie. La cinétique (et donc la sélectivité) des réactions de rupture C-C est donc très différente en fonction du métal utilisé.

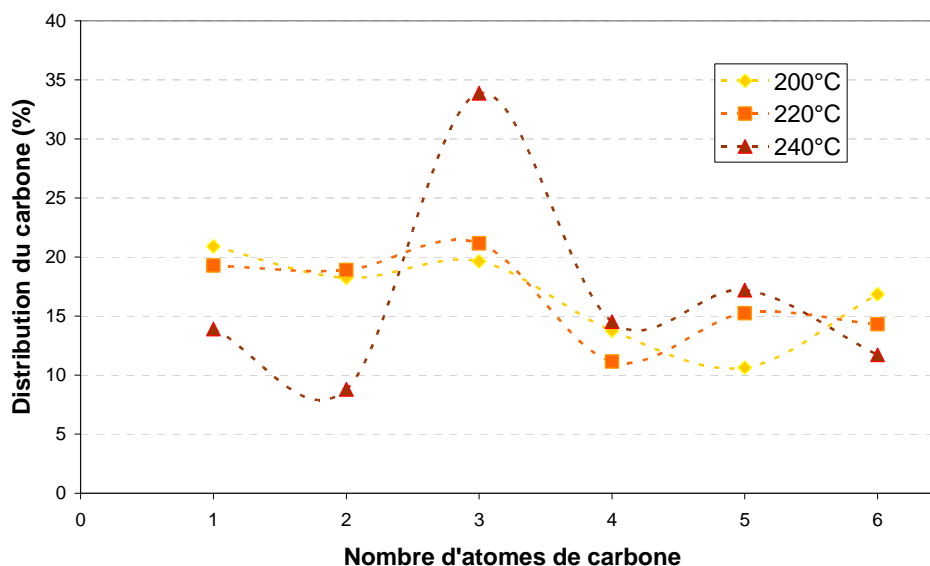
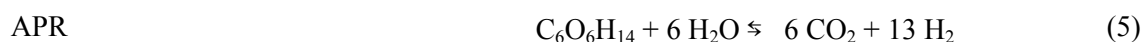
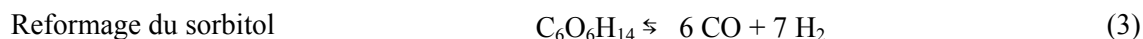
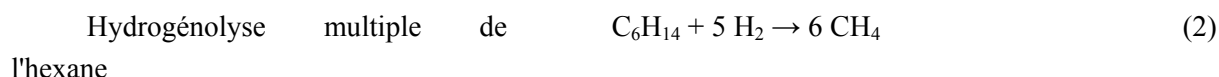
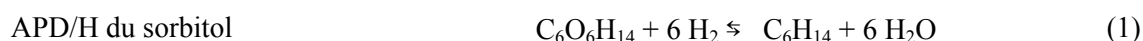


Figure 9. Distribution du carbone dans les alcools lors du test de transformation du sorbitol avec le mélange catalytique Ru/SA:SA (25:75) en fonction de la température, à PPH = 2 h⁻¹.

Il est important de noter que dans le cas du ruthénium, les réactions de rupture C-C sont des réactions consommatrices d'hydrogène (équations (1) à (4)), contrairement au platine qui entraîne des ruptures C-C par des réactions de type APR productrices d'hydrogène (équation (5)).



Afin de limiter ces réactions consommatrices d'hydrogène, le test catalytique s'est poursuivi sans apport d'hydrogène, sous azote. La Figure 10 présente la distribution du carbone dans l'effluent global de transformation du sorbitol en présence et en l'absence d'hydrogène.

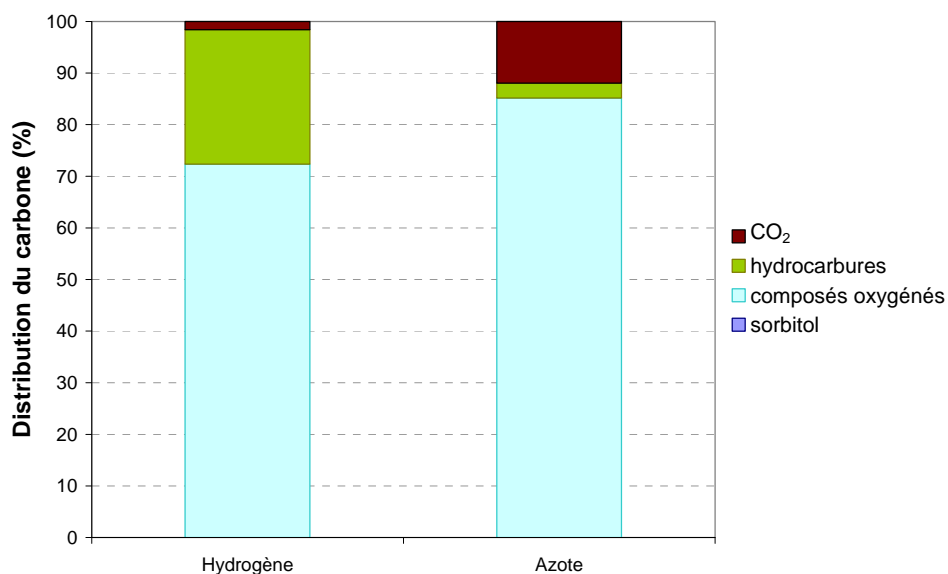


Figure 10. Distribution du carbone dans l'effluent global du test de transformation du sorbitol avec le mélange catalytique Ru/SA:SA (25:75) en fonction de la nature du gaz vecteur, à 240°C, PPH = 2 h⁻¹.

Le comportement du ruthénium est ici très différent de celui du platine (voir chapitre 3, partie III) : l'apport d'hydrogène favorise la production d'hydrocarbures notamment de méthane mais aussi des C2-C6 issus de réactions de déshydratation-hydrogénation. En l'absence d'hydrogène en entrée de réacteur, le ruthénium catalyse des réactions d'APR produisant du CO₂ et de l'hydrogène. Dans ce dernier cas, le système 1,3%Ru/SA:SA (25:75) est moins actif que le système 2,4%Pt/SA:SA (100:0). La distribution du carbone dans les hydrocarbures (Figure 11) montre en revanche une amélioration notable de la sélectivité en hydrocarbures à 5 ou 6 atomes de carbone, qui représentent 50% des hydrocarbures présents. Cette sélectivité est proche de celle du platine dans un système Pt/SA équilibré, avec un apport d'hydrogène.

En présence d'azote, le rendement en alcools est si faible (1,4%_{carbone}) que l'étude de la distribution du carbone dans les alcools ne donne aucun résultat significatif. En effet, l'analyse de la phase aqueuse (Tableau 3, dernière colonne) montre que l'avancement de la réaction est très faible : les produits majoritaires sont les premiers intermédiaires de réaction, c'est-à-dire l'anhydrosorbitol et l'isosorbide. Il semblerait donc qu'en l'absence d'hydrogène, l'activité du ruthénium soit très réduite. Ceci contredit donc un mécanisme de rupture C-C par décarbonylation : en effet, le ruthénium étant connu comme un bon catalyseur de WGS, une forte activité décarbonylation-WGS serait alors attendue dans ces conditions.

Par extrapolation, nous suggérons donc que le principal mécanisme de rupture C-C en présence de ruthénium lorsque l'hydrogène est présent est l'hydrogénolyse.

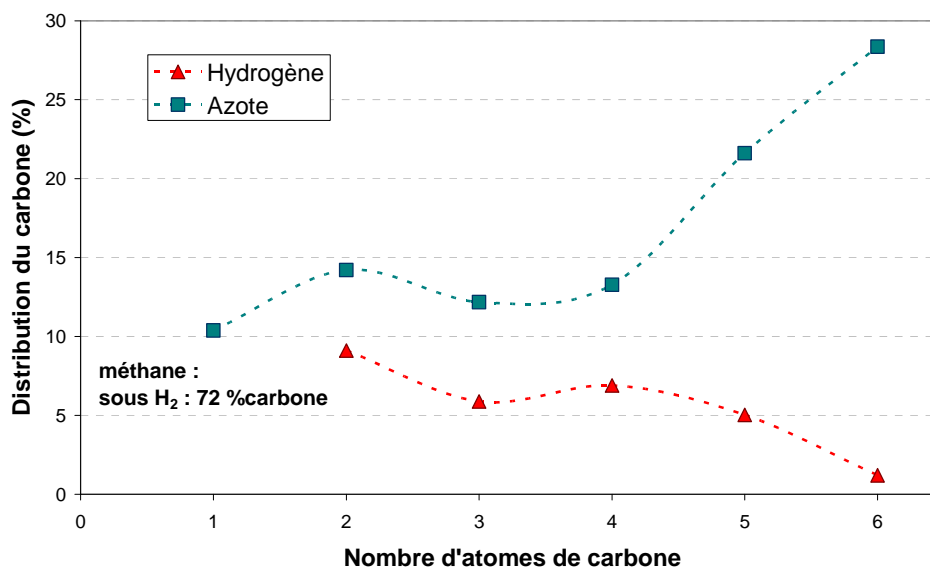


Figure 11. Distribution du carbone dans les hydrocarbures lors du test de transformation du sorbitol avec le mélange catalytique Ru/SA:SA (25:75) en fonction de la nature du gaz vecteur, à 240°C, PPH = 2 h⁻¹.

En conclusion, le ruthénium est un métal très actif pour la transformation du sorbitol en présence d'hydrogène, mais il catalyse des réactions de rupture C-C productrices de méthane. En l'absence d'hydrogène, la sélectivité en hydrocarbures à 5 ou 6 atomes de carbone augmente mais les rendements sont beaucoup moins bons qu'en présence d'hydrogène.

Les deux métaux étudiés, le platine et le ruthénium, présentent une activité intéressante pour la transformation du sorbitol : ils conduisent tous les deux à la formation d'hydrocarbures. Malheureusement, ils conduisent aussi à un certain nombre de produits indésirables comme le CO₂ ou le méthane. Une association de ces deux métaux dans un catalyseur bimétallique a donc été envisagée, en vue de créer des effets de synergie favorisant la réaction d'hydrogénation et défavorisant les réactions de rupture C-C par décarbonylation ou hydrogénolyse. Les deux métaux ayant des propriétés antagonistes, leur présence au sein d'une même particule pourrait moduler les propriétés finales du catalyseur.

II. Catalyseurs bimétalliques à base de platine

II.1. Propriétés des catalyseurs frais

II.1.1. Catalyseurs RuPt/SA

Des catalyseurs bimétalliques ruthénium-platine ont été préparés par réduction catalytique : sur un catalyseur monométallique Pt/SA, du ruthénium est déposé par réaction redox avec des atomes d'hydrogène chimisorbés sur la surface du platine. La surface des particules de platine est ainsi modifiée par dépôt de ruthénium. En théorie il n'y a pas de dépôt de ruthénium sur la surface de la silice-alumine. Le catalyseur monométallique parent est le catalyseur de référence 2,4%Pt/SA décrit dans le chapitre III. Le précurseur de ruthénium utilisé est le chlorure de ruthénium RuCl_3 , qui est dissous dans une solution aqueuse de HCl. Les teneurs en ruthénium visées sont 1,2%_{masse} et 2,2%_{masse} pour les lots n°1 et n°2, respectivement, soit une teneur molaire équivalent au platine pour le premier lot et deux fois plus grande que le platine pour le deuxième lot. La préparation des bimétalliques est détaillée dans le chapitre II, partie X. Rappelons simplement qu'elle se termine par une étape de réduction à 350°C sous flux d'hydrogène pendant 12 h.

Deux catalyseurs bimétalliques ruthénium-platine ont ainsi été préparés à partir du catalyseur de référence. Ils contiennent respectivement 0,5 et 1,1%_{masse} de ruthénium. Afin de vérifier l'efficacité de la méthode de préparation des bimétalliques, deux blancs ont également été préparés : le premier en remplaçant la solution de RuCl_3 par une solution aqueuse de HCl de pH équivalent (blanc Pt/SA) ; le second en remplaçant le catalyseur monométallique Pt/SA par le support seul SA pour vérifier que le ruthénium ne se dépose pas sur le support (blanc Ru/SA). Le Tableau 4 résume les caractérisations effectuées sur les catalyseurs bimétalliques et sur les blancs.

D'après les analyses élémentaires du platine et du ruthénium, tout le ruthénium présent dans la solution ne s'est pas déposé sur le catalyseur. Environ 50% du précurseur introduit a effectivement été déposé sur le platine.

L'évolution des caractéristiques physico-chimiques entre le catalyseur parent, le blanc Pt/SA et les bimétalliques montre que la préparation par réduction catalytique provoque un frittage du platine et des modifications de la texture du support, en accord avec ce qui a été décrit dans le chapitre 3, partie I sur le comportement du catalyseur Pt/SA dans l'eau liquide : frittage des particules de platine, diminution de la surface spécifique, augmentation du diamètre de pores moyen. Le dépôt du ruthénium semble limiter le frittage du platine : sur le blanc Pt/SA, la taille moyenne des particules de platine après la préparation est de 3,7 nm tandis que pour les bimétalliques 0,5%RuPt/SA et 1,1%RuPt/SA, la taille moyenne des particules est 2,3 et 2,9 nm, respectivement (voir clichés MET sur la Figure 12). Cependant, ces tailles moyennes de particules sont obtenues par deux techniques différentes (titrage $\text{H}_2\text{-O}_2$ pour les catalyseurs monométalliques et MET pour les catalyseurs bimétalliques), les différences observées peuvent donc être dues à l'erreur expérimentale.

Tableau 4. Propriétés physico-chimiques des catalyseurs bimétalliques RuPt/SA.

Catalyseur	Pt/SA (lot n°4)	RuPt/SA (lot n°1)	RuPt/SA (lot n°2)	Blanc Pt/SA	Blanc Ru/SA
Référence	97929	99971	99972	99976	99978
Teneur en Pt (% _{masse})	2,4	2,4	2,1	2,3	-
Teneur en Ru (% _{masse})	-	0,5	1,1	-	0,02
Dispersion (%)	72 ^a	48 ^b	40 ^b	34 ^a	-
Taille moyenne des particules (nm)	1,2 ^a	2,3 ^b	2,9 ^b	3,7 ^a	-
Surface BET (m ² .g ⁻¹)	325	266	276	274	270
Volume poreux (mL.g ⁻¹)	0,61	0,62	0,65	0,68	0,65
Diamètre de pores moyen (nm)	7,2	8,2	8,2	8,3	8,3

^a Dispersion et taille moyenne des particules calculée à partir de la dispersion mesurée par titrage H₂-O₂ (Pt/SA et Blanc Pt/SA)

^b Dispersion et taille moyenne des particules calculée à partir d'histogrammes de tailles de particules réalisés à partir de clichés MET (solides contenant du ruthénium)

La caractérisation par TEM-EDS des catalyseurs frais montrent une bimétallité réelle des particules : le ruthénium s'est déposé sur les particules de platine. La Figure 13 présente les résultats des analyses élémentaires réalisées par analyse EDS sur des zones de 1nm de diamètre, en fonction de la taille des particules analysées. Le catalyseur le moins chargé en ruthénium, 0,5%RuPt/SA, contient quelques particules monométalliques de platine, mais est constitué majoritairement de particules bimétalliques. La teneur moyenne en ruthénium d'une particule est de 35%_{masse}. Pour le catalyseur 1,1%RuPt/SA, toutes les particules observées sont bimétalliques, avec une teneur moyenne en ruthénium de 68%_{masse}. Il n'existe pas de corrélation claire entre taille de particule et teneur massique en ruthénium.

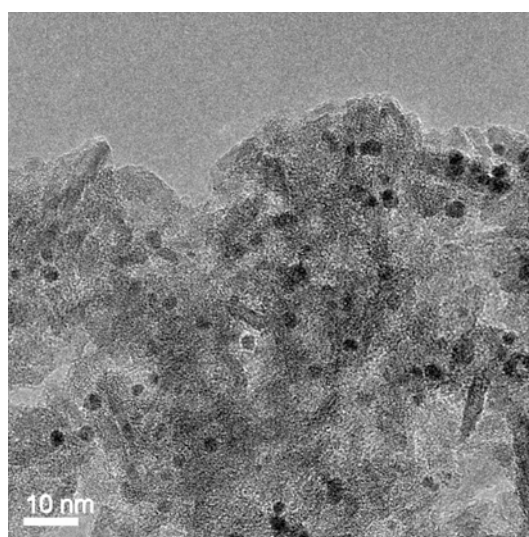
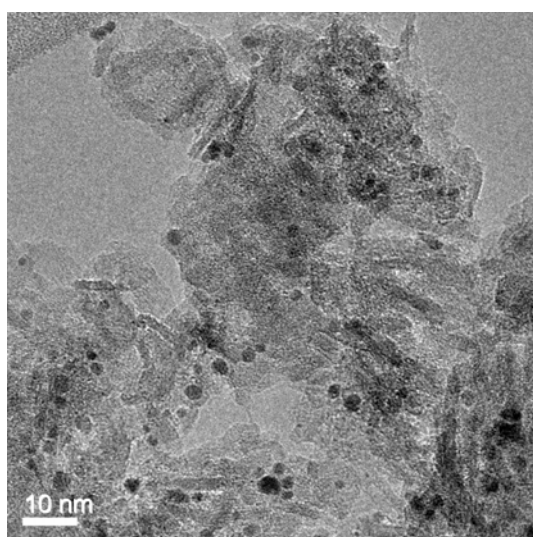


Figure 12. Clichés MET des catalyseurs 0,5%RuPt/SA (à gauche) et 1,1%RuPt/SA (à droite).

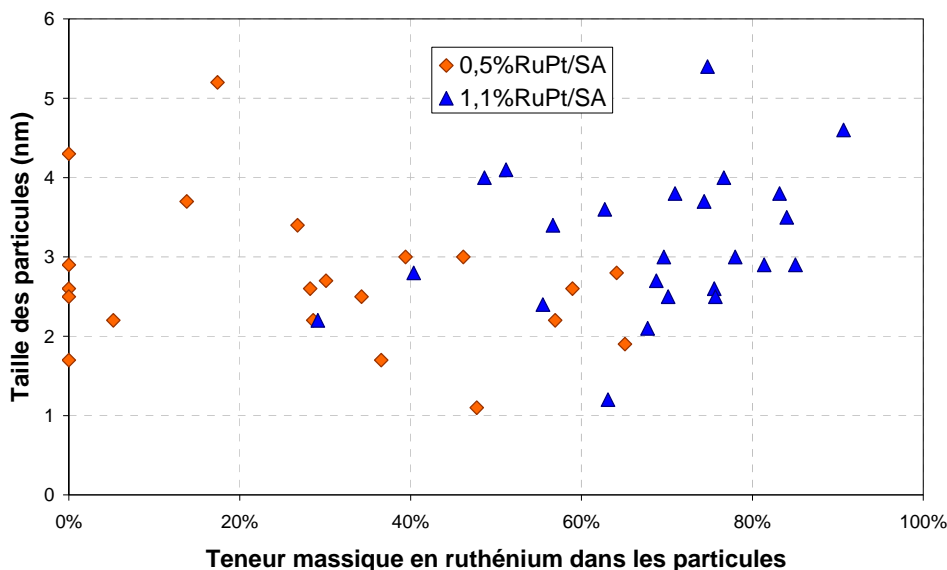


Figure 13. Diagramme de bimétallicité des particules métalliques réalisé à partir de mesures EDS sur des particules observées en MET. En abscisse, la teneur en ruthénium de la particule : à 100%, la particule est constituée uniquement de ruthénium ; à 0%, la particule est constituée uniquement de platine.

La préparation de catalyseurs bimétalliques "vrais" a donc réussi. La préparation à blanc Ru/SA n'a pas permis de déposer du ruthénium sur le support (Tableau 4), ce qui prouve que le ruthénium s'est bien déposé uniquement par réaction redox sur les particules de platine, limitant ainsi le frittage de ce dernier.

II.1.2. Catalyseur RePt/SA

Un catalyseur RePt/SA a également été préparé par la méthode de réduction catalytique. Le choix du rhénium a été guidé par des résultats publiés récemment sur des catalyseurs RePt/C.⁵⁻⁸ Le rhénium est connu pour être un promoteur intéressant pour les ruptures de liaison C-O des alcools.⁷⁻¹⁰ Le précurseur de rhénium utilisé est le perrhéate d'ammonium NH_4ReO_4 . La teneur visée en rhénium est 2,1%_{masse}, soit l'équivalent molaire de 2,4%_{masse} de platine. Après la préparation décrite dans la partie 1.2 du chapitre 2, le catalyseur RePt/SA a été calciné 2 h à 550°C pour éliminer les traces de précurseur.

Le dépôt de rhénium par réduction catalytique est ici total puisque la teneur visée de 2,1%_{masse} de rhénium est atteinte. Concernant le support, les modifications de texture observées sont les mêmes que pour les catalyseurs bimétalliques RuPt/SA : diminution de la surface spécifique et augmentation du diamètre de pores moyen. Ces modifications sont attribuées au milieu aqueux et acide de préparation des catalyseurs bimétalliques par réduction catalytique.

Tableau 5. Propriétés physico-chimiques du catalyseur RePt/SA.

Catalyseur	Pt/SA (lot n°4)	RePt/SA
Référence	97929	99973
Teneur en Pt (% _{masse})	2,4	2,2
Teneur en Re (% _{masse})	-	2,0
Dispersion (%)	70 ^a	- ^b
Taille moyenne des particules (nm)	1,2 ^a	1-16 ^b
Surface BET (m ² .g ⁻¹)	325	273
Volume poreux (mL.g ⁻¹)	0,61	0,57
Diamètre de pores moyen (nm)	7,2	8,1

^a Dispersion et taille moyenne des particules calculées à partir de la dispersion mesurée par titrage H₂-O₂

^b Dispersion et taille moyenne des particules calculées à partir de particules observées par MET. Compte tenu de la disparité des tailles de particules, il n'a pas été possible de construire un histogramme représentatif ou de calculer une taille moyenne de particules.

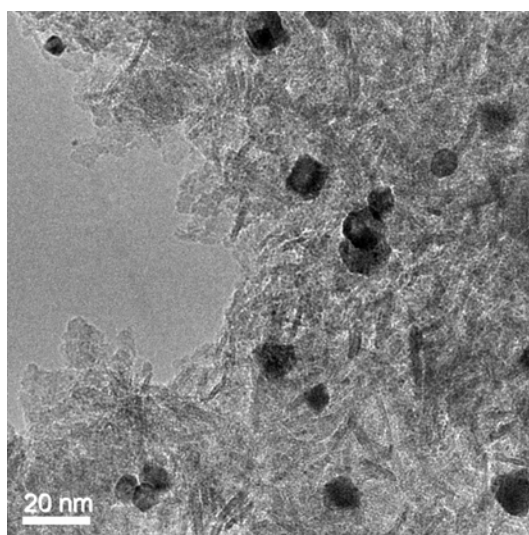


Figure 14. Cliché MET du catalyseur RePt/SA.

Contrairement à ce qui était observé avec le ruthénium, le dépôt de rhénium a conduit à un frittage important des particules métalliques qui a probablement eu lieu lors de l'étape finale de calcination. Les particules métalliques du catalyseur RePt/SA sont hétérogènes en terme de taille, avec une distribution bimodale comprenant de petites particules de 1 à 3 nm et des grosses particules de 7 à 16 nm (voir cliché MET sur la Figure 14). Ces particules sont toutes bimétalliques, avec une teneur moyenne en rhénium de 37%_{masse}.

II.2. Impact du milieu réactionnel

Les catalyseurs bimétalliques ont été testés en transformation du sorbitol en mélange mécanique avec de la silice-alumine afin de se placer dans les conditions optimales de rendement en hydrocarbures définies dans le chapitre 3, partie III. Le rapport massique est de 50-50.

Le Tableau 6 présente les résultats de caractérisations réalisées après test sur les mélanges mécaniques. Les résultats d'analyse se rapportant au support (isotherme d'adsorption-désorption d'azote et surface BET) sont donnés pour l'ensemble du mélange mécanique et les teneurs en éléments métalliques ont été multipliées par deux afin de se rapporter au catalyseur non dilué.

D'après les résultats d'analyse élémentaire, il semblerait que les catalyseurs RuPt/SA ne soient pas lessivés lors du test catalytique tandis que le catalyseur RePt/SA perd une partie importante de son platine : la teneur en platine passe de 2,2%_{masse} à 1,1%_{masse} après test dans ce dernier cas.

Tableau 6. Propriétés physico-chimiques des catalyseurs bimétalliques après test de transformation du sorbitol en phase aqueuse.

Catalyseur	RuPt/SA (lot n°1) usé	RuPt/SA (lot n°2) usé	RePt/SA usé
Référence	101445	101880	104149
Teneur en Pt (% _{masse})	2,2	2,2	1,1
Teneur en Ru ou Re (% _{masse})	0,4	1,4	1,9
Surface BET (m ² .g ⁻¹)	250	225	260
Volume poreux (mL.g ⁻¹)	0,54	0,56	0,56
Diamètre de pores moyen (nm)	7,5	8,3	7,1
Coke (% _{masse} de carbone)	0,4	0,4	0,7

Sur les profils TPR présentés en Figure 15, le catalyseur monométallique Pt/SA présente un pic de réduction du platine en une seule étape centré autour de 235°C, en accord avec la littérature.¹¹ Lors de l'ajout du rhénium, ce pic de réduction est décalé de 35°C vers les hautes températures et son aire est multipliée par 2,7. Ce pic correspond alors à la réduction simultanée du platine et du rhénium et indique donc une interaction forte entre ces deux métaux au sein de la particule métallique.^{12, 13}

Enfin, après test de transformation du sorbitol et régénération du catalyseur par combustion contrôlée, trois pics sont présents avec des maxima à 280°C, 370°C et 550°C, attribués respectivement à la réduction de particules riches en platine, à la réduction de particules riches en rhénium et à la réduction du rhénium seul. Le fait que le premier pic de réduction soit présent à plus haute température sur le catalyseur bimétallique usé comparé au catalyseur monométallique frais peut être lié à un effet d'interaction avec le rhénium ou encore aux modifications du support silice-alumine lors du test catalytique. Le décalage du pic principal de co-réduction des particules bimétalliques de 100°C vers les hautes températures est corrélé avec la perte de platine par lessivage : la proportion de

rhénium s'accroît dans le système platine-rhénium et conduit à une réduction à un enrichissement en rhénium des particules bimétalliques et donc à une réduction à plus haute température.

Ainsi, des interactions platine-rhénium se sont créées lors de la préparation du catalyseur bimétallique puis ont été partiellement détruites pour le catalyseur bimétallique usé. Cependant, il n'est pas possible de déterminer si les modifications observées sur le catalyseur usé ont eu lieu lors du test ou lors du post-traitement par combustion contrôlée. Le lessivage du platine met tout de même en évidence une évolution importante de la phase métallique lors du test. Il est donc raisonnable de faire l'hypothèse d'une diminution des interactions platine-rhénium pendant le test catalytique.

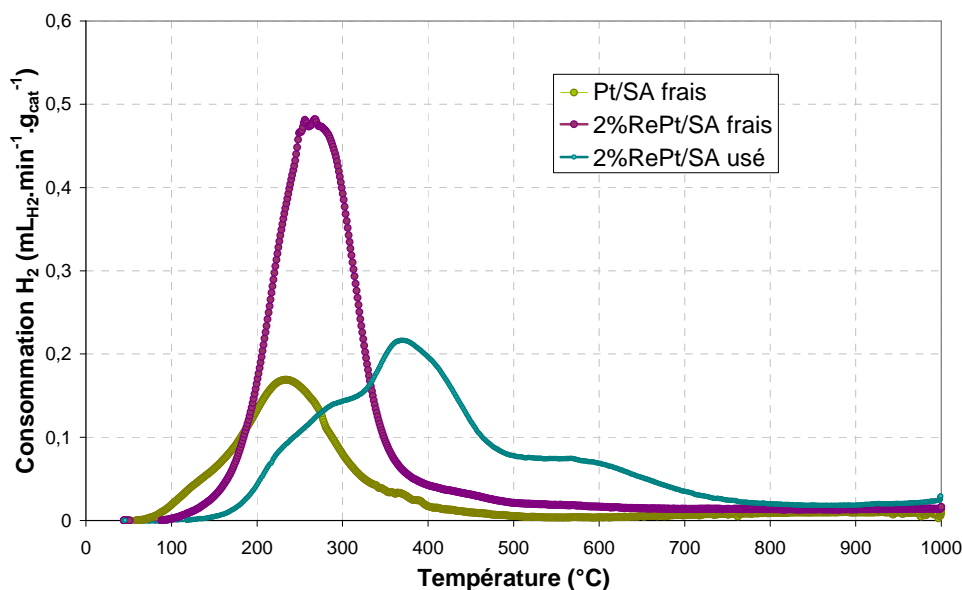


Figure 15. Profil TPR du catalyseur de référence Pt/SA et du catalyseur bimétallique 2%RePt/SA frais et usé.

Il est intéressant de noter que la teneur en carbone des catalyseurs bimétalliques usés est plus importante que celle des monométalliques, notamment dans le cas de RePt/SA, indiquant que des espèces intermédiaires sont restées adsorbées sur le catalyseur. Il est connu que le rhénium adsorbe les alcools en formant des alkoxydes, qui peuvent rester sur la surface métallique et devenir des précurseurs de coke.

Concernant le support silice-alumine, peu de modifications sont observées entre la texture des bimétalliques frais et usés, les modifications ayant plutôt eu lieu lors de la préparation par réduction catalytique. Sur le catalyseur RePt/SA, le changement de phase silice-alumine → kaolinite est bien visible sur le diffractogramme (Figure 16).

Ainsi les catalyseurs bimétalliques RuPt/SA sont peu affectés par le milieu réactionnel et présentent une stabilité supérieure à celle du monométallique Pt/SA.

Concernant le bimétallique RePt/SA, le catalyseur initial présentait une bonne interaction platine-rhénium mais un lessivage de platine s'est produit pendant le test, accompagné d'une diminution de cette interaction.

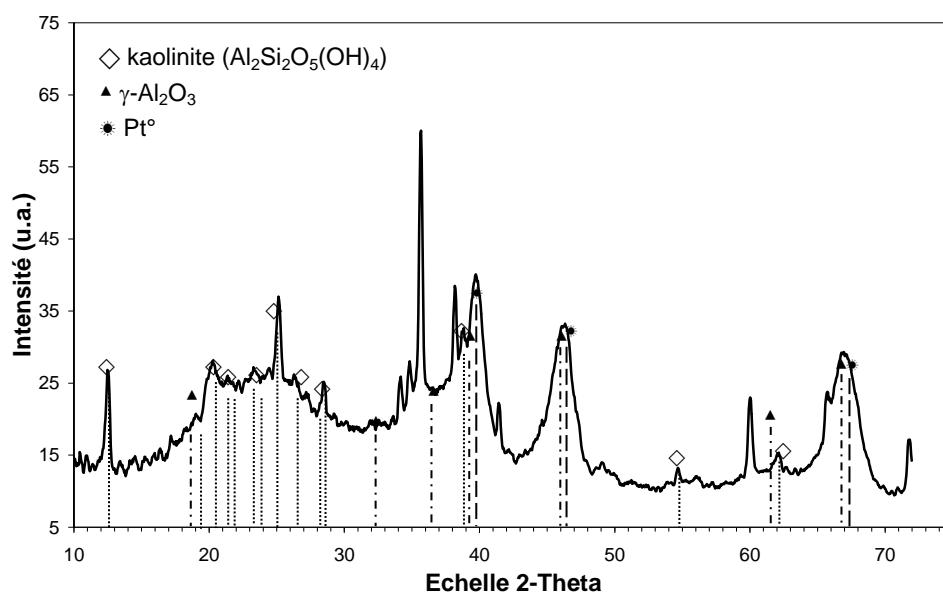


Figure 16. Diffractogramme du catalyseur RePt/SA utilisé après un test de transformation du sorbitol. Les pics non attribués sur le graphe sont dus à une pollution au SiC (diluante).

II.3. Performances catalytiques : transformation du sorbitol

Les catalyseurs bimétalliques RuPt/SA et RePt/SA ont été testés en transformation catalytique du sorbitol dans les conditions opératoires qui avaient été définies comme optimales pour le catalyseur monométallique de référence Pt/SA, c'est-à-dire en mélange mécanique 50:50 avec la silice-alumine.

II.3.1. Catalyseurs bimétalliques RuPt/SA

Les Figure 17 et 18 donnent la distribution globale du carbone dans l'effluent de transformation du sorbitol lors du test des mélanges catalytiques 0,5%RuPt/SA:SA (50:50) et 1,1%RuPt/SA:SA (50:50), respectivement. Les catalyseurs bimétalliques conduisent à une proportion de CO₂ relativement importante (de 5 à 33%_{carbone} suivant les catalyseurs et les conditions opératoires), ce qui n'était pas le cas avec le catalyseur monométallique Ru/SA. La proportion d'hydrocarbures est également importante, indiquant un haut degré d'avancement de la réaction. Cependant, l'évolution de la distribution du carbone en fonction de la température et de la vitesse spatiale reste la même que pour les catalyseurs monométalliques Pt/SA et Ru/SA : l'augmentation de la température favorise la formation d'hydrocarbures et de CO₂, l'augmentation de la vitesse spatiale défavorise la production d'hydrocarbures et a peu d'effet sur la sélectivité en CO₂.

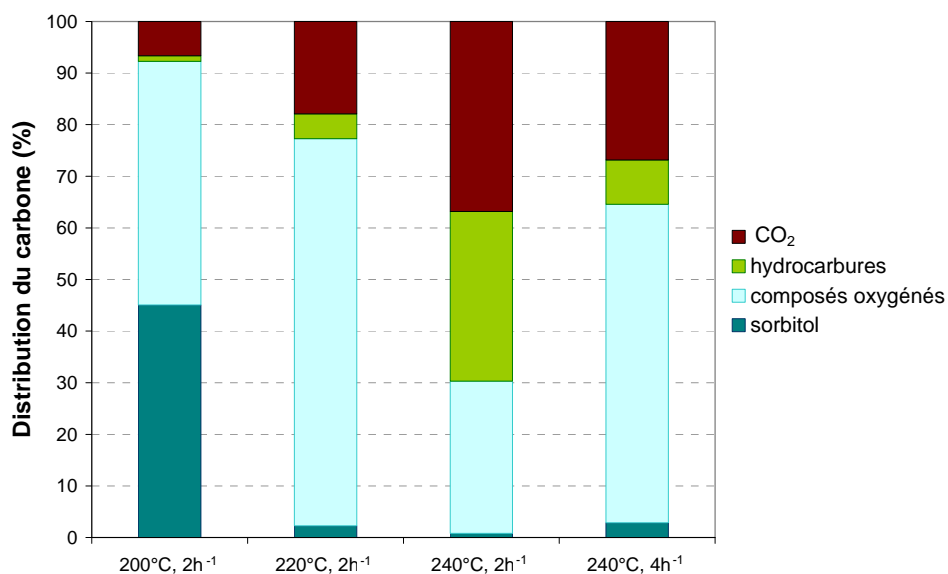


Figure 17. Distribution du carbone dans l'effluent global du test de transformation du sorbitol avec le mélange catalytique 0,5%RuPt/SA:SA (50:50) en fonction de la température et de la vitesse spatiale.

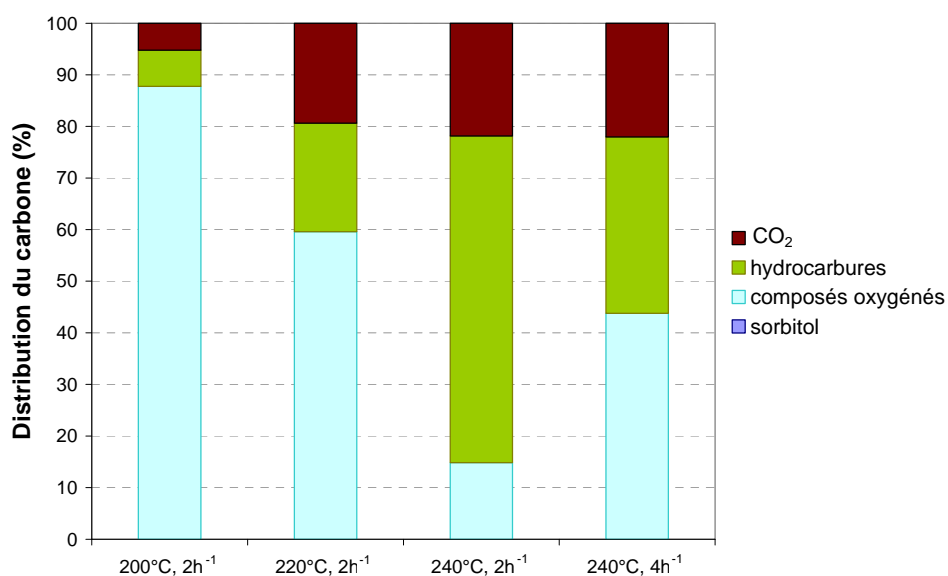


Figure 18. Distribution du carbone dans l'effluent global du test de transformation du sorbitol avec le mélange catalytique 1,1%RuPt/SA:SA (50:50) en fonction de la température et de la vitesse spatiale. (sans dosage du sorbitol)

La distribution du carbone dans les hydrocarbures en fonction de la longueur de chaîne pour les mélanges catalytiques 0,5%RuPt/SA:SA (50:50) et 1,1%RuPt/SA:SA (50:50) (Figure 19 et 20) montre que le méthane reste un hydrocarbure majoritaire de la réaction, notamment lorsque le ruthénium est présent en grande quantité (cas du mélange catalytique 1,1%RuPt/SA:SA (50:50)). Il est évident que l'augmentation de la teneur en ruthénium tend à défavoriser la sélectivité en hydrocarbures

à longue chaîne (5 ou 6 atomes de carbone) et donc favorise les réactions de rupture C-C productrices de méthane.

En revanche, l'augmentation de la température entraîne une diminution de la sélectivité en méthane, ce qui est en accord avec l'hypothèse d'un mécanisme de rupture C-C du type hydrogénolyse multiple ou méthanation, ces deux réactions étant exothermiques. La vitesse spatiale quant à elle n'a pas d'effet significatif sur la distribution des hydrocarbures en fonction du nombre d'atomes de carbone.

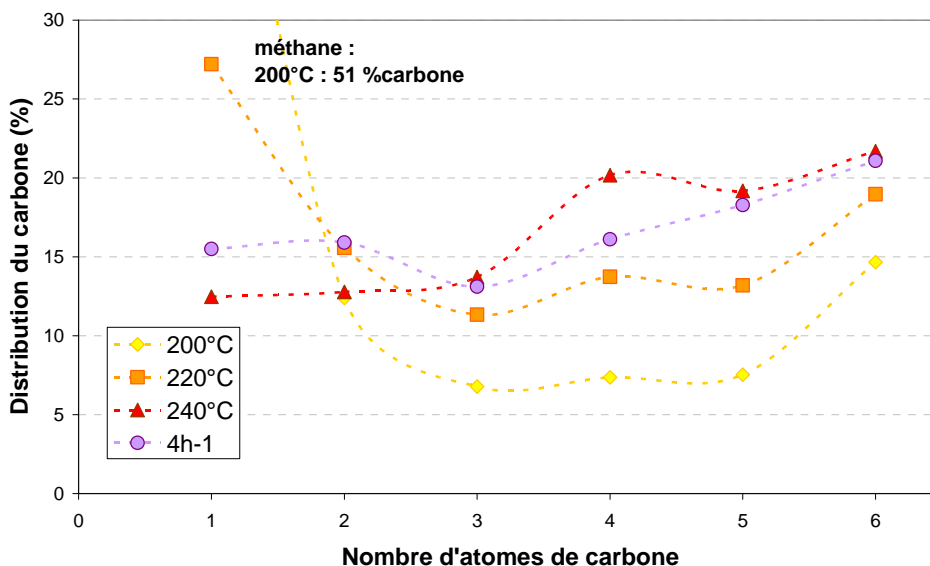


Figure 19. Distribution du carbone dans les hydrocarbures lors du test de transformation du sorbitol avec le mélange catalytique 0,5%RuPt/SA:SA (50:50) en fonction de la température et de la vitesse spatiale.

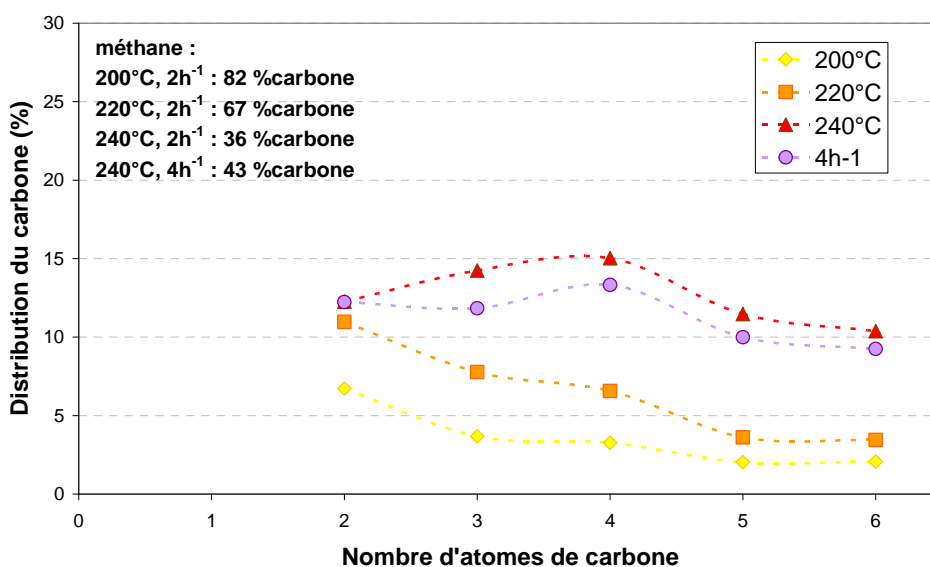


Figure 20. Distribution du carbone dans les hydrocarbures lors du test de transformation du sorbitol avec le mélange catalytique 1,1%RuPt/SA:SA (50:50) en fonction de la température et de la vitesse spatiale.

La composition détaillée de l'effluent aqueux pour les deux systèmes catalytiques 0,5%RuPt/SA:SA et 1,1%RuPt/SA:SA est donnée dans les Tableaux 7 et 8. À 200°C, quelques mono-alcools sont détectés. Le carbone de la phase aqueuse est alors présent sous forme de sorbitol majoritairement et de poly-oxygénés qui sont les premiers intermédiaires de la transformation du sorbitol. Quand la température augmente à 220°C puis à 240°C, le carbone de la phase aqueuse se transforme progressivement en composés mono-oxygénés, des alcools primaires majoritairement ainsi que des cétones. Les hétérocycles sont présents en forte concentration, contrairement aux tests en présence de ruthénium seul où ils sont quasiment absents. Les deux bimétalliques présentent les mêmes tendances concernant la composition de la phase aqueuse.

La distribution du carbone dans les alcools (Figure 21 et 22) montre une forte sélectivité des bimétalliques pour les alcools C2-C3 et surtout C3 à plus haute température. Pour les alcools de 4 à 6 atomes de carbone, la sélectivité ne varie pas avec la longueur de chaîne, ce qui représente un comportement médian entre le catalyseur Pt/SA (la sélectivité décroît quand la longueur de chaîne augmente) et le catalyseur Ru/SA (la sélectivité croît quand la longueur de chaîne augmente). Les ruptures C-C semblent donc ici être gouvernées conjointement par le platine et le ruthénium, le platine catalysant des réactions de déshydrogénation, décarbonylation et Water Gas Shift et le ruthénium catalysant des réactions de déshydrogénation, décarbonylation et méthanation.

Tableau 7. Distribution du carbone dans les composés oxygénés de la phase aqueuse pour le mélange catalytique 0,5%RuPt/SA:SA (50:50).

Composé	Distribution du carbone dans la phase aqueuse (%)				
	Conditions opératoires	200°C, 2 h ⁻¹	220°C, 2 h ⁻¹	240°C, 2 h ⁻¹	240°C, 4 h ⁻¹
méthanol		1,3	2,3	3,2	3,1
éthanol		<u>2,1</u>	<u>6,4</u>	<u>11,4</u>	<u>12,3</u>
1-propanol		<u>1,8</u>	<u>7,1</u>	<u>18,5</u>	<u>17,5</u>
2-propanol		<0,1	0,2	0,9	0,3
1-butanol		0,8	3,6	10,1	8,5
2-butanol		<0,1	0,2	1,4	0,4
1-pentanol		0,7	3,2	7,5	8,2
2-pentanol		<0,1	0,4	2,6	0,8
1-hexanol		0,3	1,6	1,9	3,1
2-hexanol		0,2	0,4	2,2	0,8
3-hexanol		0,2	0,6	2,3	0,6
2-méthylpentanol		0,1	0,6	0,9	0,6
TOTAL ALCOOLS		7,6	26,7	62,9	56,2
acétone		<0,1	0,3	0,5	0,9
butanone		<0,1	0,3	0,8	1,3
2-pentanone		<0,1	0,5	0,8	n.d.
3-pentanone		<0,1	0,5	0,7	0,8
2-hexanone		<u>0,3</u>	<u>0,8</u>	<u>1,6</u>	<u>2,2</u>
3-hexanone		<u>0,4</u>	<u>1,4</u>	<u>2,9</u>	<u>4,3</u>
2-méthylcyclopentanone		0,1	0,4	<0,1	0,9
TOTAL CÉTONES		1,1	4,3	7,4	10,4
tétrahydrofurane		0,1	0,4	2,0	1,2
2-méthyltétrahydrofurane		<u>0,3</u>	<u>1,1</u>	<u>5,4</u>	<u>3,4</u>
tétrahydropyrane		n.d.	n.d.	1,6	0,7
2-méthylfurane		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2,5-diméthyltétrahydrofurane		<u>0,6</u>	<u>1,0</u>	<u>5,8</u>	<u>3,9</u>
2-méthyltétrahydropyrane		0,2	0,4	3,7	1,2
TOTAL HÉTÉROCYCLES		1,1	2,9	18,5	10,4
anhydrosorbitol		4,3	<u>12,5</u>	n.d.	n.d.
isosorbide		<u>2,4</u>	n.d.	n.d.	0,5
1,2,6-hexanetriol		0,7	n.d.	n.d.	n.d.
1,2-hexanediol		1,3	3,9	<u>1,3</u>	1,6
1,2-pentanediol		1,3	6,6	<u>1,9</u>	<u>3,9</u>
éthylène glycol		1,1	1,9	n.d.	0,3
1,2-propanediol		<u>2,4</u>	<u>7,1</u>	n.d.	3,2
1,2-butanediol		1,0	2,8	0,1	1,4
5-méthyltétrahydrofuran-2-méthanol		0,7	0,3	0,4	<u>3,9</u>
tétrahydropyran-2-méthanol		0,9	2,3	0,9	0,9
TOTAL POLY-OXYGÉNÉS		16,1	37,4	4,7	15,8
TOTAL ACIDES CARBOXYLIQUES		0,2	4,7	5,2	3,2
taux d'identification		69	57	100	100
Rendement en oxygénés (%_{carbone})		84,7	84,9	27,0	55,0

n.d. : non détectable : indique qu'aucun pic n'est visible au temps de rétention attendu.

<0,1 : le composé a été identifié mais n'est pas quantifiable.

Les valeurs soulignées correspondent aux deux composés majoritaires de chaque famille.

* taux d'identification = $\Sigma(\text{composés identifiés})/\text{TOC} \times 100$. La méthode de quantification des composés oxygénés de la phase aqueuse étant semi-quantitative, il peut arriver que le taux d'identification soit supérieur à 100%, il est alors noté 100.

Tableau 8. Distribution du carbone dans les composés oxygénés de la phase aqueuse pour le mélange catalytique 1,1%RuPt/SA:SA (50:50).

Composé	Distribution du carbone dans la phase aqueuse (%)				
	Conditions opératoires	200°C, 2 h ⁻¹	220°C, 2 h ⁻¹	240°C, 2 h ⁻¹	240°C, 4 h ⁻¹
méthanol		0,3	2,6	2,1	3,0
éthanol		<u>1,5</u>	<u>12,7</u>	<u>7,4</u>	<u>10,9</u>
1-propanol		<u>1,8</u>	<u>12,9</u>	<u>14,5</u>	<u>20,4</u>
2-propanol		<0,1	0,9	0,8	0,3
1-butanol		1,1	4,9	8,9	14,8
2-butanol		<0,1	0,8	1,9	1,2
1-pentanol		0,7	2,7	6,5	9,4
2-pentanol		0,2	1,3	3,7	2,1
1-hexanol		0,5	1,9	5,5	4,6
2-hexanol		0,1	1,2	2,3	1,7
3-hexanol		0,2	1,3	2,3	1,8
2-méthylpentanol		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
TOTAL ALCOOLS		6,5	43,1	55,9	70,0
acétone		<0,1	1,5	0,5	0,8
butanone		<0,1	0,9	1,4	1,3
2-pentanone		<0,1	1,0	2,2	1,5
3-pentanone		<0,1	1,7	1,0	0,8
2-hexanone		<u>0,3</u>	<u>1,5</u>	<u>4,2</u>	<u>1,8</u>
3-hexanone		<u>0,3</u>	<u>2,2</u>	<u>3,7</u>	<u>3,7</u>
2-méthylcyclopentanone		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
TOTAL CÉTONES		0,8	8,8	13,1	9,8
tétrahydrofurane		n.d.	1,0	2,8	2,1
2-méthyltétrahydrofurane		<u>0,2</u>	<u>2,3</u>	<u>6,2</u>	<u>3,9</u>
tétrahydropyrane		<0,1	1,6	4,4	1,4
2-méthylfurane		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2,5-diméthyltétrahydrofurane		n.d.	<u>2,2</u>	<u>5,7</u>	<u>5,3</u>
2-méthyltétrahydropyrane		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
TOTAL HÉTÉROCYCLES		0,2	7,1	19,0	12,7
anhydrosorbitol		<u>3,8</u>	1,2	-	n.d.
isosorbide		<u>3,0</u>	1,7	-	0,6
1,2,6-hexanetriol		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
1,2-hexanediol		1,2	<u>3,1</u>	<u>2,7</u>	<u>1,3</u>
1,2-pentanediol		1,6	<u>6,7</u>	<u>3,7</u>	<u>3,6</u>
éthylène glycol		n.d.	<0,1	0,2	n.d.
1,2-propanediol		n.d.	1,1	n.d.	n.d.
1,2-butanediol		0,8	2,2	0,1	<0,1
5-méthyltétrahydrofuran-2-méthanol		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
tétrahydropyran-2-méthanol		0,2	0,7	2,6	1,0
TOTAL POLY-OXYGÉNÉS		10,7	16,9	10,0	6,5
TOTAL ACIDES CARBOXYLIQUES		-	-	-	-
taux d'identification		17	70	100	100
Rendement en oxygénés (%_{carbone})		91,0	51,0	15,9	39,7

n.d. : non détectable : indique qu'aucun pic n'est visible au temps de rétention attendu.

<0,1 : le composé a été identifié mais n'est pas quantifiable.

Les valeurs soulignées correspondent aux deux composés majoritaires de chaque famille.

* taux d'identification = $\Sigma(\text{composés identifiés})/\text{TOC} \times 100$. La méthode de quantification des composés oxygénés de la phase aqueuse étant semi-quantitative, il peut arriver que le taux d'identification soit supérieur à 100%, il est alors noté 100.

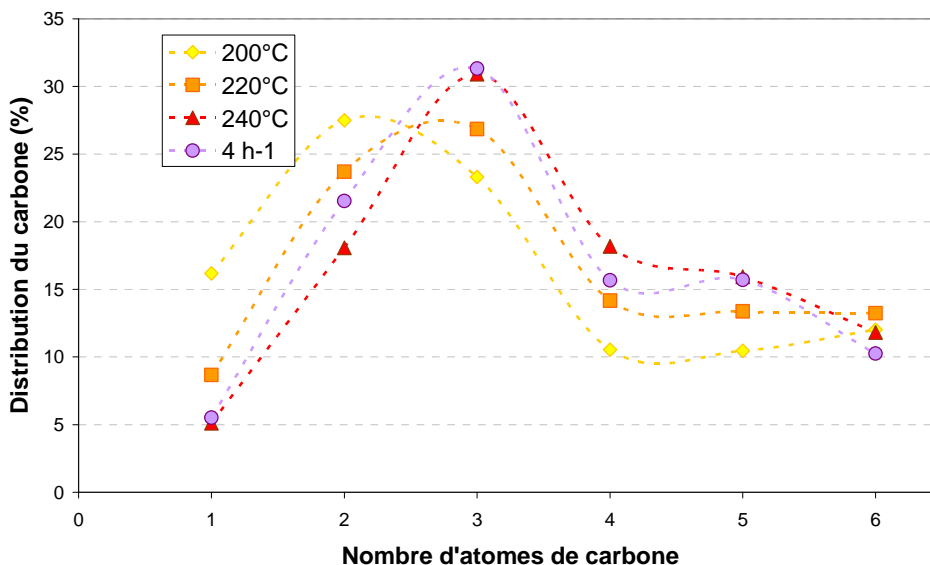


Figure 21. Distribution du carbone dans les alcools lors du test de transformation du sorbitol avec le mélange catalytique 0,5%RuPt/SA:SA (50:50) en fonction de la température et de la vitesse spatiale.

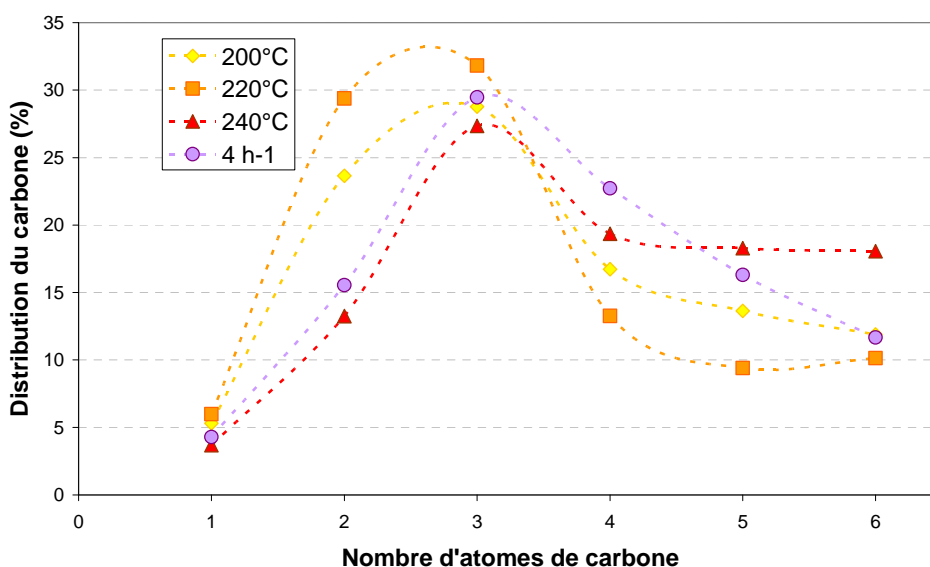


Figure 22. Distribution du carbone dans les alcools lors du test de transformation du sorbitol avec le mélange catalytique 1,1%RuPt/SA:SA (50:50) en fonction de la température et de la vitesse spatiale.

II.3.2. Comparaison catalyseurs monométalliques/bimétalliques

La Figure 23 permet de comparer la distribution du carbone dans l'effluent global de transformation du sorbitol pour les catalyseurs Pt/SA, Ru/SA, 0,5%RuPt/SA et 1,1%RuPt/SA, en mélange mécanique 50:50 avec la silice-alumine. Ces données ont déjà été présentées dans les parties

correspondant à chaque catalyseur, mais il est intéressant de les comparer à iso-conditions. Le ruthénium seul est plus dilué que les autres catalyseurs avec un rapport Ru/SA:SA égal à 25:75.

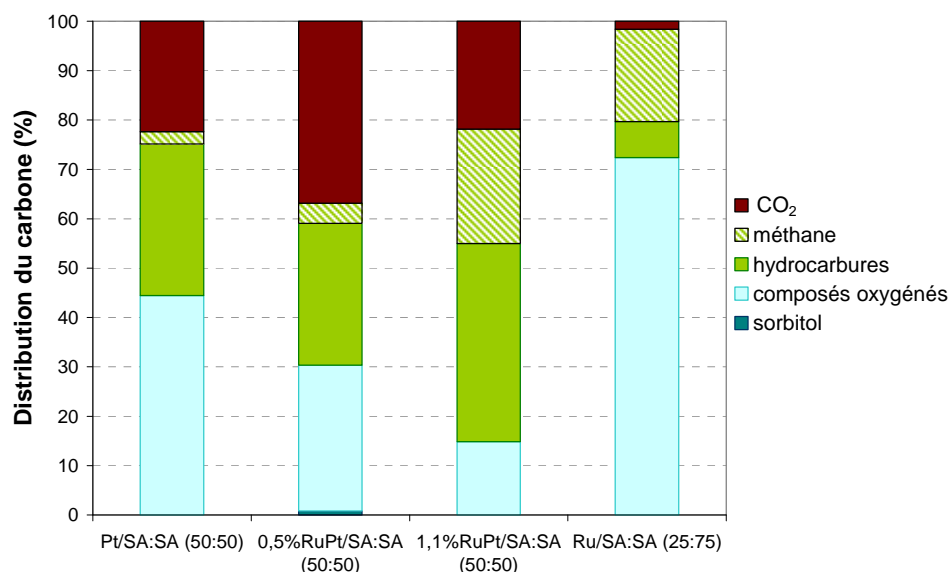


Figure 23. Distribution du carbone dans l'effluent global du test de transformation du sorbitol pour les catalyseurs monométalliques Ru/SA et Pt/SA et pour les catalyseurs bimétalliques RuPt/SA, à 240°C, PPH = 2 h⁻¹, sous flux d'hydrogène, en mélange mécanique avec la silice-alumine.

Il est évident que l'ajout de ruthénium au platine favorise l'avancement de la réaction (le ratio hydrocarbures/composés oxygénés augmente). Le comportement des catalyseurs bimétalliques dépend de la proportion de platine et de ruthénium dans le système catalytique : pour la plus faible teneur en ruthénium, les réactions de rupture C-C productrices de CO₂ sont favorisées ; pour la plus forte teneur en ruthénium, les réactions de rupture C-C productrices de méthane sont favorisées, ce qui conduit à la formulation d'un schéma réactionnel simplifié présenté sur la Figure 24.

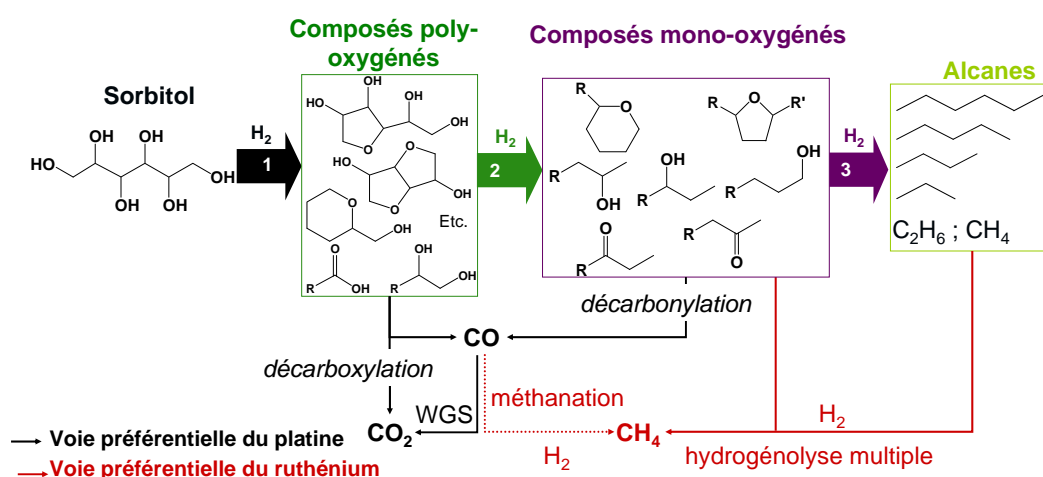


Figure 24. Schéma réactionnel simplifié de la transformation du sorbitol sur le platine et sur le ruthénium supportés sur silice-alumine. R, R' : chaînes alkyles ou hydrogène.

Dans ce schéma réactionnel, le sorbitol subit des réactions de déshydratation-hydrogénation permettant d'éliminer successivement les fonctions alcools et conduisant donc à des composés poly-oxygénés dans un premier temps, mono-oxygénés dans un second temps et enfin à des alcanes. Les composés intermédiaires oxygénés peuvent subir des réactions de décarbonylation, productrices de CO, ou de décarboxylation, productrices de CO₂. Dans le cas du platine, le CO est converti en CO₂ par la réaction de Water Gas Shift. Dans le cas du ruthénium, le CO et/ou le CO₂ formés sont transformés en méthane. Le ruthénium peut également catalyser des réactions d'hydrogénolyses multiples conduisant à la formation de méthane à partir d'hydrocarbures à longue chaîne.

En effet, le platine présente une activité moyenne pour la réaction de Water Gas Shift mais surtout une activité nulle en hydrogénation de CO et en hydrogénolyse. Au contraire, le ruthénium est connu pour être très actif en WGS¹⁴ mais aussi en hydrogénolyse et hydrogénation de CO. Ici, ces deux dernières réactions productrices de méthane l'emportent sur le WGS producteur de CO₂.

De plus, d'après la distribution du carbone dans les hydrocarbures (Figure 25), la présence de ruthénium dans le système catalytique tend à défavoriser la sélectivité en hydrocarbures à 5 ou 6 atomes de carbone.

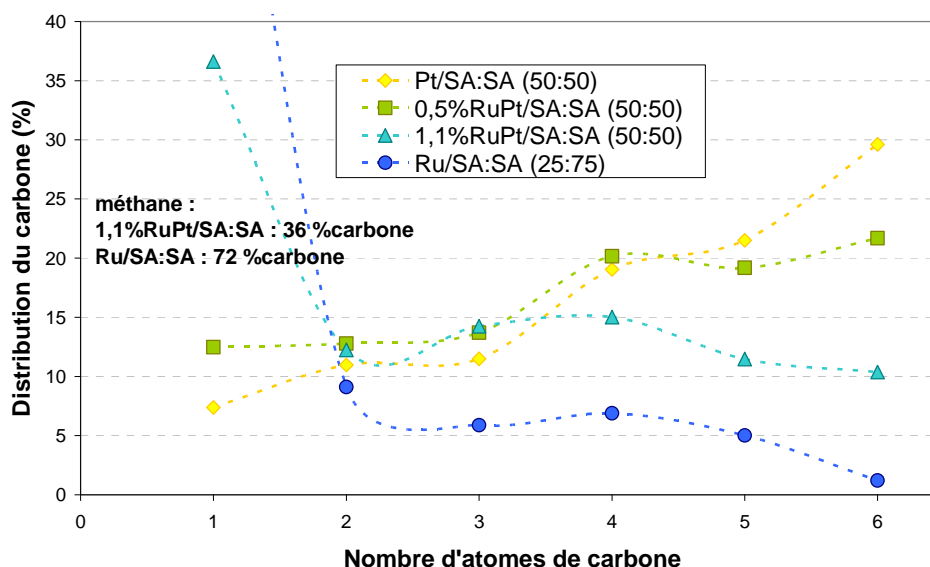


Figure 25. Distribution du carbone dans les hydrocarbures lors du test de transformation du sorbitol pour les catalyseurs monométalliques Ru/SA et Pt/SA et pour les catalyseurs bimétalliques RuPt/SA, à 240°C, PPH = 2 h⁻¹, sous flux d'hydrogène, en mélange mécanique avec la silice-alumine.

Ainsi, les catalyseurs RuPt/SA présentent une répartition du carbone intermédiaire entre les monométalliques Pt/SA et Ru/SA : une forte production de CO₂ due au caractère décarbonylant/décarboxylant du platine, ainsi qu'une forte production de méthane, notamment dans le cas de 1,1%RuPt/SA, due au caractère hydrogénolysant/méthanisant du ruthénium. La sélectivité en C5-C6 obtenue avec le mélange Pt/SA:SA (50:50) n'est pas maintenue, et ce pour tous les bimétalliques. Aucun effet de synergie n'est observé, le comportement des bimétalliques étant plutôt intermédiaire entre les deux monométalliques.

II.3.3. Catalyseur bimétallique RePt/SA

Le test en présence du catalyseur RePt/SA s'est déroulé dans les mêmes conditions opératoires que les autres catalyseurs bimétalliques, c'est-à-dire en mélange mécanique avec de la silice-alumine. Une panne de compteur gaz est cependant survenue au cours du test : le débit de gaz en sortie de réaction n'a pas pu être mesuré. Ce test n'a pas été reproduit car les résultats n'ont pas montré d'effet d'apport du rhénium suffisamment intéressant (voir plus loin). Les variations de débit gaz entre l'entrée et la sortie du réacteur étant minimes pour tous les autres catalyseurs à base de silice-alumine, l'hypothèse a été faite que le débit de gaz était constant au cours de la réaction. Les bilans carbone mesurés sont parfois en dessous de la limite de 80%, ce qui est dû en partie aux problèmes techniques cités plus haut et éventuellement à la formation de produits non analysés comme le CO.

La Figure 26 montre la distribution du carbone dans l'effluent global du test de transformation du sorbitol réalisé avec le mélange catalytique 2%RePt/SA:SA (50:50). La conversion du sorbitol à 200°C est similaire à celle du catalyseur monométallique parent. Là encore, l'évolution de la distribution du carbone en fonction de la température montre que l'augmentation de la température favorise la formation d'hydrocarbures et de CO₂, indiquant que des réactions de décarbonylation ou de décarboxylation ont lieu. Les distributions globales sont sensiblement les mêmes que celles observées sur le catalyseur monométallique Pt/SA dans les mêmes conditions, avec une proportion d'hydrocarbures maximale à 240°C de 36%_{carbone} pour RePt/SA et 33%_{carbone} pour Pt/SA. Le rhénium ne limite pas les réactions de rupture C-C productrices de CO₂ catalysées par le platine.

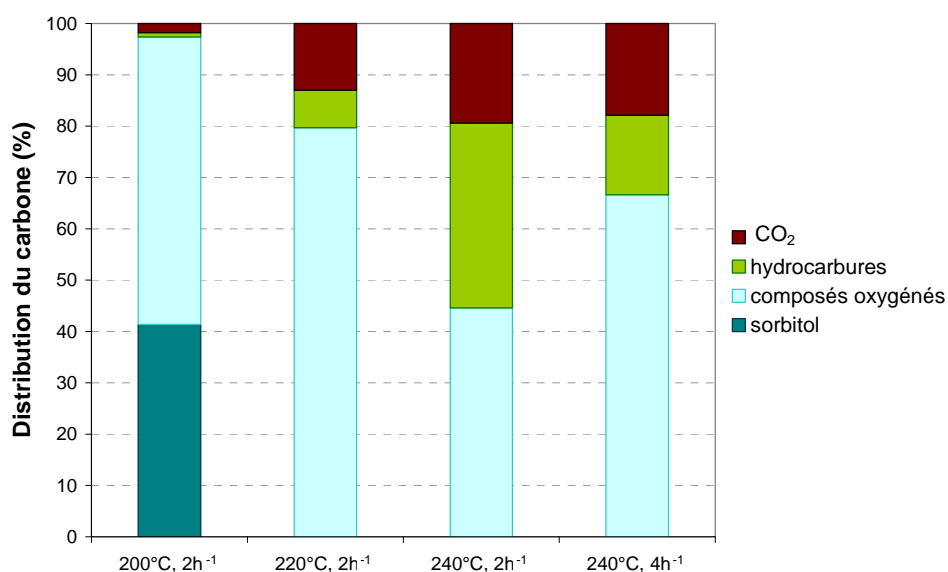


Figure 26. Distribution du carbone dans l'effluent global du test de transformation du sorbitol avec le mélange catalytique 2%RePt/SA:SA (50:50) en fonction de la température.

Concernant la sélectivité en hydrocarbures, l'ajout de rhénium au platine n'entraîne pas d'effet positif sur la distribution du carbone en fonction du nombre d'atomes de carbone dans les hydrocarbures. À 240°C (Figure 27), la sélectivité en C5-C6 est légèrement en baisse lorsque le

rhénium est présent (elle passe de 51% pour le système catalytique Pt/SA:SA (50:50) à 43% pour le système catalytique RePt/SA:SA (50:50), dans les hydrocarbures).

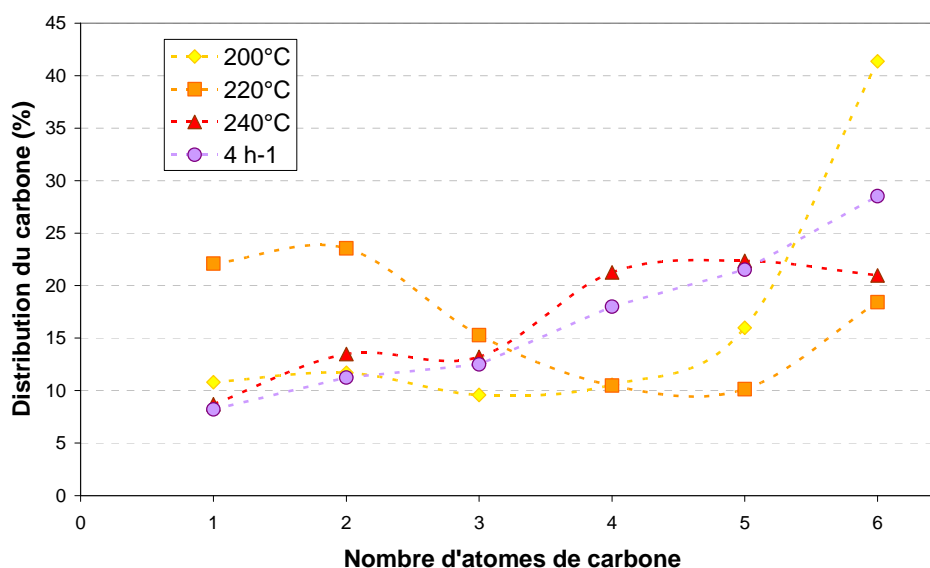


Figure 27. Distribution du carbone dans les hydrocarbures lors du test de transformation du sorbitol avec le mélange catalytique 2%RePt/SA:SA (50:50) en fonction de la température.

Dans la famille des alcools, la distribution en cloche avec une sélectivité forte pour les alcools courts (C2-C3) déjà observée dans le cas du catalyseur monométallique Pt/SA se retrouve dans le cas du bimétallique RePt/SA (Figure 28). La sélectivité en propanols est ici légèrement plus importante. Les rendements en composés oxygénés ne présentent pas de différences majeures avec ceux observés dans le cas du monométallique.

La composition détaillée de l'effluent aqueux est donnée dans le Tableau 9. À 200°C, peu de composés mono-oxygénés sont détectés. Le carbone de la phase aqueuse est alors présent sous forme de sorbitol majoritairement et de poly-oxygénés qui sont les premiers intermédiaires de la transformation du sorbitol. Quand la température augmente à 220°C puis à 240°C, le carbone de la phase aqueuse est présent majoritairement sous forme de composés mono-oxygénés, principalement des alcools primaires. Des cétones et des hétérocycles (dérivés furaniques ou pyraniques) sont également présents en petites quantités. La vitesse spatiale n'a pas d'effet significatif sur la distribution du carbone dans la phase aqueuse.

Il semblerait donc que l'ajout de rhénium n'ait que peu d'effet sur le catalyseur Pt/SA, conduisant à des rendements et des sélectivités proches de ceux obtenus avec le catalyseur de référence Pt/SA, bien qu'une partie du platine soit lessivé lors de la réaction.

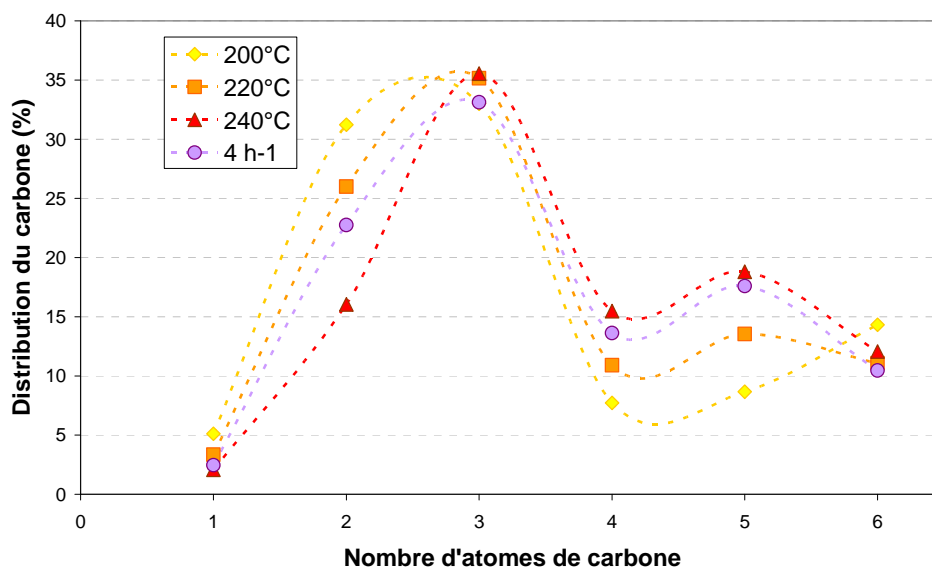


Figure 28. Distribution du carbone dans les alcools lors du test de transformation du sorbitol avec le mélange catalytique 2%RePt/SA:SA (50:50) en fonction de la température.

Tableau 9. Distribution du carbone dans les composés oxygénés de la phase aqueuse pour le mélange catalytique 2%RePt/SA:SA (50:50).

Composé	Distribution du carbone dans la phase aqueuse (%)				
	Conditions opératoires	200°C, 2 h ⁻¹	220°C, 2 h ⁻¹	240°C, 2 h ⁻¹	240°C, 4 h ⁻¹
méthanol		0,3	1,7	1,4	1,7
éthanol		<u>1,8</u>	<u>13,3</u>	<u>10,7</u>	<u>15,7</u>
1-propanol		<u>1,7</u>	<u>16,3</u>	<u>20,6</u>	<u>20,8</u>
2-propanol		0,3	1,8	3,2	2,1
1-butanol		0,4	5,1	8,7	8,6
2-butanol		<0,1	0,5	1,6	0,8
1-pentanol		0,4	6,3	10,0	11,0
2-pentanol		<0,1	0,6	2,6	1,2
1-hexanol		0,6	4,7	5,2	5,5
2-hexanol		0,2	0,8	1,8	1,2
3-hexanol		<0,1	0,2	1,1	0,6
2-méthylpentanol		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
TOTAL ALCOOLS		5,9	51,3	66,9	69,1
acétone		0,4	<u>3,0</u>	2,6	<u>3,3</u>
butanone		0,2	1,5	2,1	1,7
2-pentanone		0,1	1,0	2,8	1,6
3-pentanone		n.d.	0,7	1,2	0,9
2-hexanone		<u>0,4</u>	2,5	<u>3,4</u>	2,9
3-hexanone		<u>0,5</u>	<u>3,5</u>	<u>4,8</u>	<u>4,4</u>
2-méthylcyclopentanone		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
TOTAL CÉTONES		1,6	12,2	16,8	14,7
tétrahydrofurane		n.d.	0,5	1,0	0,8
2-méthyltétrahydrofurane		<u>0,2</u>	<u>2,8</u>	<u>4,8</u>	<u>3,4</u>
tétrahydropyrane		n.d.	<u>2,1</u>	n.d.	n.d.
2-méthylfurane		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2,5-diméthyltétrahydrofurane		<u>0,5</u>	1,5	<u>7,5</u>	<u>6,0</u>
2-méthyltétrahydropyrane		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
TOTAL HÉTÉROCYCLES		0,7	6,9	13,3	10,1
anhydrosorbitol		-	-	-	-
isosorbide		-	-	-	-
1,2,6-hexanetriol		-	-	-	-
1,2-hexanediol		-	-	-	-
1,2-pentanediol		-	-	-	-
éthylène glycol		0,7	0,3	n.d.	n.d.
1,2-propanediol		<u>2,5</u>	<u>5,4</u>	n.d.	<u>1,3</u>
1,2-butanediol		<u>0,9</u>	<u>2,5</u>	<u>0,3</u>	1,1
5-méthyltétrahydrofuran-2-méthanol		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
tétrahydropyran-2-méthanol		0,5	1,4	<u>1,3</u>	<u>2,4</u>
TOTAL POLY-OXYGÉNÉS		4,6	9,5	1,7	4,8
TOTAL ACIDES CARBOXYLIQUES		-	-	-	-
taux d'identification		51	68	100	100
Rendement en oxygénés (%_{carbone})		83,0	48,7	34,0	52,1

n.d. : non détectable : indique qu'aucun pic n'est visible au temps de rétention attendu.

<0,1 : le composé a été identifié mais n'est pas quantifiable.

Les valeurs soulignées correspondent aux deux composés majoritaires de chaque famille.

* taux d'identification = $\Sigma(\text{composés identifiés})/\text{TOC} \times 100$. La méthode de quantification des composés oxygénés de la phase aqueuse étant semi-quantitative, il peut arriver que le taux d'identification soit supérieur à 100%, il est alors noté 100.

Conclusion

Des catalyseurs à base de ruthénium ont été préparés et caractérisés avant et après test de transformation du sorbitol. Les résultats de ces caractérisations montrent que le catalyseur Ru/SA subit un frittage important dans le milieu réactionnel. Le mécanisme de frittage semble cependant différent de celui observé sur le catalyseur Pt/SA (mécanisme de type vieillissement d'Ostwald dans le cas du platine, et plutôt agrégation de particules de taille moyenne dans le cas du ruthénium).

D'autre part, les résultats de test catalytique montrent que le ruthénium est un métal très actif pour la transformation du sorbitol en présence d'hydrogène, mais il catalyse des réactions de rupture C-C productrices de méthane. En l'absence d'hydrogène, la sélectivité en hydrocarbures à 5 ou 6 atomes de carbone augmente mais les rendements sont beaucoup moins bons, l'avancement de la réaction étant alors très limité. Ces observations permettent de compléter le schéma réactionnel simplifié construit dans le chapitre précédent, en ajoutant deux mécanismes réactionnels propres au ruthénium : la méthanation de CO, qui semble malgré tout minoritaire si on extrapole les résultats obtenus sous azote, et l'hydrogénolyse multiple de liaisons C-C.

Il faut donc retenir que le ruthénium, s'il semble effectivement très actif et non décarbonylant, entraîne comme le platine de nombreuses réactions de ruptures C-C indésirables.

Pour conserver l'activité intéressante observée sur le platine et le ruthénium tout en améliorant la sélectivité pour les hydrocarbures longs, le catalyseur de référence Pt/SA a été promu avec des éléments métalliques déposés par réduction catalytique. Des catalyseurs bimétalliques ruthénium-platine et rhénium-platine ont ainsi été préparés.

Ces catalyseurs comportent des particules bimétalliques bien dispersées avant test. La bimétallicité a été prouvée par des analyses TEM-EDS et par TPR dans le cas du catalyseur RePt/SA. Les catalyseurs bimétalliques RuPt/SA ne sont pas lessivés lors du test de transformation du sorbitol. Concernant le bimétallique RePt/SA, des interactions Re-Pt sont formées lors de la préparation du catalyseur mais un lessivage d'une partie du platine se produit pendant le test catalytique de transformation du sorbitol et conduit à la destruction partielle de ces interactions.

Concernant les performances catalytiques, les catalyseurs RuPt/SA présentent une répartition du carbone intermédiaire entre les monométalliques Pt/SA et Ru/SA : une forte production de CO₂ due au caractère décarbonylant/décarboxylant du platine est observée, ainsi qu'une forte production de méthane, notamment dans le cas du système catalytique le plus chargé en ruthénium 1,1%RuPt/SA, due au caractère hydrogénolysant/méthanisant du ruthénium. La sélectivité en C5-C6 obtenue avec le mélange Pt/SA:SA (50:50) n'est pas maintenue, et ce pour tous les bimétalliques. Aucun effet de synergie n'est observé, le comportement des bimétalliques étant plutôt intermédiaire entre les deux monométalliques correspondants. Les propriétés antagonistes des deux métaux ne conduisent pas à une réactivité nouvelle mais plutôt à différents mécanismes de rupture C-C simultanés.

Enfin, il semblerait que l'ajout de rhénium n'ait que peu d'effet sur le catalyseur Pt/SA, conduisant à des rendements et des sélectivités proches de ceux obtenus avec le catalyseur de

référence Pt/SA. La forte interaction Pt-Re observée sur le catalyseur neuf ne se traduit donc pas par un effet de synergie au cours du test.

La modification de la phase métallique du catalyseur de référence Pt/SA n'a donc pas permis de compenser les inconvénients de ce système catalytique. Les catalyseurs préparés sont affectés par le milieu réactionnel, alors qu'un gain de stabilité était attendu en présence de ruthénium. La réactivité est modifiée par la nature de la phase métallique mais de nouveaux mécanismes de rupture C-C apparaissent, qui entraînent une production de méthane indésirable et ne conduisent pas à une amélioration de la sélectivité en alcanes longs.

Références

- 1 Bond G.C., Coq B., Dutartre R., Ruiz J.G., Hooper A.D., Proietti M.G., Sierra M.C.S. et Slaa J.C., Effect of Various Pretreatments on the Structure and Properties of Ruthenium Catalysts, *Journal of Catalysis*, 1996, **161**, pp.480-494
- 2 Coq B., Crabb E., Warawdekar M., Bond G.C., Slaa J.C., Galvagno S., Mercadante L., Ruiz J.G. et Sanchez Sierra M.C., Catalytic and structural properties of ruthenium bimetallic catalysts: Preparation and characterization, *Journal of Molecular Catalysis*, 1994, **92**, pp.107-121
- 3 Sinfelt J.H. et Yates D.J.C., Catalytic hydrogenolysis of ethane over the noble metals of group VIII, *Journal of Catalysis*, 1967, **8**, pp.82-90
- 4 Vannice M.A., The catalytic synthesis of hydrocarbons from H₂/CO mixtures over the group VIII metals, *Journal of Catalysis*, 1975, **37**, pp.449-461
- 5 Kunkes E.L., Simonetti D.A., West R.M., Serrano-Ruiz J.C., Gartner C.A. et Dumesic J.A., Catalytic conversion of biomass to monofunctional hydrocarbons and targeted liquid-fuel classes, *Science*, 2008, **322**, pp.417-421
- 6 Kunkes E.L., Soares R.R., Simonetti D.A. et Dumesic J.A., An integrated catalytic approach for the production of hydrogen by glycerol reforming coupled with water-gas shift, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, **90**, pp.693-698
- 7 Kunkes E.L., Simonetti D.A., Dumesic J.A., Pyrz W.D., Murillo L.E., Chen J.G. et Buttrey D.J., The role of rhenium in the conversion of glycerol to synthesis gas over carbon supported platinum-rhenium catalysts, *Journal of Catalysis*, 2008, **260**, pp.164-177
- 8 Fu J., Hakim S. et Shanks B., Aqueous-phase processing of bio-oil model compounds over PtRe supported on carbon, *Topics in Catalysis*, 2012, **55**, pp.140-147
- 9 Nakagawa Y. et Tomishige K., Heterogeneous catalysis of the glycerol hydrogenolysis, *Catalysis Science & Technology*, 2011, **1**, pp.179-190
- 10 Chia M., Pagan-Torres Y.J., Hibbitts D., Tan Q., Pham H.N., Datye A.K., Neurock M., Davis R.J. et Dumesic J.A., Selective hydrogenolysis of polyols and cyclic ethers over bifunctional surface sites on rhodium–rhenium catalysts, *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133**, pp.12675-12689
- 11 Lieske H., Lietz G., Spindler H. et Volter J., Reactions of platinum in oxygen- and hydrogen-treated Pt/Al₂O₃ catalysts: I. Temperature-programmed reduction, adsorption, and redispersion of platinum, *Journal of Catalysis*, 1983, **81**, pp.8-16
- 12 Mazzieri V.A., Grau J.M., Yori J.C., Vera C.R. et Pieck C.L., Influence of additives on the Pt metal activity of naphtha reforming catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 2009, **354**, pp.161-168

- 13 Isaacs B.H. et Petersen E.E., The effect of drying temperature on the temperature-programmed reduction profile of a platinum/rhenium/alumina catalyst, *Journal of Catalysis*, 1982, **77**, pp.43-52
- 14 Grenoble D.C., Estadt M.M. et Ollis D.F., The chemistry and catalysis of the water gas shift reaction: 1. The kinetics over supported metal catalysts, *Journal of Catalysis*, 1981, **67**, pp.90-102

CHAPITRE 5
OPTIMISATION DU SYSTÈME
CATALYTIQUE
BIFONCTIONNEL PAR
L'UTILISATION DE
MÉLANGES MÉCANIQUES

SOMMAIRE

INTRODUCTION	173
I. NOUVELLES PHASES ACIDES	175
I.1. SYNTHÈSE D'OXYDES TUNGSTÉS	175
I.1.1. ÉTUDE PRÉLIMINAIRE (STAGE R. KOERIN, IFPEN, 2011)	175
I.1.2. PRÉPARATION DE ZrO ₂ -WO _x , Al ₂ O ₃ -WO _x ET TiO ₂ -WO _x	176
I.1.2.1. Spectroscopie Raman.....	180
I.1.2.2. Microscopie électronique à balayage.....	182
I.1.2.3. Diffraction des rayons X.....	184
I.1.2.4. Réduction en température programmée.....	185
I.1.2.5. Désorption d'ammoniac en température programmée	187
I.1.2.6. Physisorption d'azote	188
I.1.3. CONCLUSION.....	189
I.2. COMPORTEMENT EN MILIEU AQUEUX	190
I.2.1. EN MILIEU NEUTRE	190
I.2.2. EN MILIEU RÉACTIONNEL ACIDE.....	195
I.2.3. CAS PARTICULIER : EVOLUTION DE TiO ₂ -WO _x EN MILIEU RÉACTIONNEL	197
I.3. PERFORMANCES CATALYTIQUES	200
I.3.1. CARACTÉRISATION DE L'ACIDITÉ DANS L'EAU (DÉSHYDRATATION DU CYCLOHEXANOL)	200
I.3.2. TRANSFORMATION DU SORBITOL SUR MÉLANGES MÉCANIQUES	203
I.3.2.1. Validation du protocole de mélange mécanique.....	204
I.3.2.2. Étude des nouvelles phases acides.....	208
I.4. CONCLUSION	215
II. NOUVELLES PHASES MÉTALLIQUES	217
II.1. PRÉPARATION DE CATALYSEURS MÉTALLIQUES SUPPORTÉS SUR ZIRCONÉ	217
II.2. COMPORTEMENT EN MILIEU AQUEUX	220
II.2.1. EN MILIEU NEUTRE	220
II.2.2. EN MILIEU RÉACTIONNEL ACIDE	222
II.3. TRANSFORMATION DU SORBITOL SUR MÉLANGES MÉCANIQUES	224
II.4. CONCLUSION	229
III. ÉTUDE DÉTAILLÉE DU MÉLANGE MÉCANIQUE Pt/ZrO₂ + TiO₂-WO_x	230
III.1. PRÉPARATION DES MÉLANGES MÉCANIQUES	230
III.2. TRANSFORMATION DU SORBITOL	230
IV. CONCLUSION	237
RÉFÉRENCES	239

Introduction

Dans le chapitre 3, nous avons identifié les limites du catalyseur Pt/SA : ses propriétés physico-chimiques sont fortement affectées par le milieu hydrothermal, son comportement décarbonylant entraîne une forte production de CO₂ et une sélectivité moyenne en hydrocarbures à longue chaîne. L'étude comparative de catalyseurs à base de platine et de ruthénium supportés sur silice-alumine a ensuite montré que le ruthénium conduit à une forte production de méthane par des réactions de rupture C-C non désirées. Le choix du métal a donc un impact considérable sur l'activité et la sélectivité de la transformation du sorbitol (chapitre 4).

Dans ce chapitre, de nouvelles compositions du système catalytique sont élaborées en modifiant d'abord la nature de la phase acide puis celle de la phase métallique. L'objectif est d'identifier un couple acide/métal optimal permettant d'orienter sélectivement la réaction de transformation du sorbitol vers la production d'alcane.

Pour cette étude, des mélanges mécaniques sont réalisés afin de dissocier la phase métallique (déposée sur un support neutre) de la phase acide, ce qui garantit que la phase métallique reste la même lorsque la phase acide varie (taille de particules, distance site acide-site métallique, etc.) et *vice versa*.

Plusieurs solides acides ont été envisagés. La stabilité en milieu hydrothermal a été un critère de choix déterminant. Pour cette raison, les zéolithes¹ et les silices-alumines² ont été éliminées. Les oxydes mixtes (par exemple ZrO₂-TiO₂ et ZrO₂-Al₂O₃) et les oxydes dopés avec des métaux de transitions (Mo, W, etc.) sont des solides acides ou acido-basiques qui peuvent se révéler intéressants pour la catalyse acide en phase aqueuse.³⁻⁵ Parmi ceux-ci, les oxydes dopés au tungstène ont fait l'objet de travaux sur la valorisation de biomasse en phase aqueuse qui ont montré que ces catalyseurs étaient stables et actifs en milieu hydrothermal.⁶ Ils ont également été étudiés lors d'un stage en appui de la thèse.⁷ Quatre oxydes tungstés ont donc été sélectionnés comme des phases acides à fort potentiel : Al₂O₃-WO_x, TiO₂-WO_x, ZrO₂-WO_x (ce dernier sous deux formes différentes).

Le solide utilisé comme support inerte de la phase métallique doit être stable en milieu aqueux. D'après la littérature, les supports présentant une bonne stabilité en milieu aqueux seraient le charbon, TiO₂, ZrO₂.⁸⁻¹⁰ Le charbon a été éliminé car il est difficile à mettre en forme (l'unité en lit fixe exige des catalyseurs de granulométrie 100-500 µm environ). L'oxyde de titane n'a pas été sélectionné car il a tendance à créer des interactions métal-support particulières (Strong Metal Support Interaction¹¹) et son caractère inerte peut donc être mis en doute. La zirconite a donc été choisie comme support de la phase métallique. Une étude préliminaire a montré que son acidité dans l'eau peut être considérée comme nulle : sur le test de conversion du cyclohexanol décrit dans ce chapitre à la partie I.3.1, la zirconite monoclinique a une activité pratiquement nulle.

Parmi les métaux autres que le platine présentés comme intéressants dans la littérature (ruthénium et rhodium très actifs, nickel assez actif, palladium et iridium peu actifs mais sélectifs),¹²⁻¹³ le palladium et l'iridium ont été sélectionnés car ils présentent une sélectivité pour l'hydrogénation en phase gaz, que nous espérons retrouver en phase aqueuse.¹⁴ Le ruthénium a par ailleurs déjà été étudié

pour la transformation du sorbitol (chapitre 4) et possède un caractère méthanisant/hydrogénolysant entraînant un fort rendement en méthane non compatible avec les sélectivités voulues. Le nickel a été éliminé car il est connu qu'il se lessive facilement en phase aqueuse, ce qui pose de nombreux problèmes techniques.

Dans un premier temps, un catalyseur monométallique Pt/ZrO₂ a été préparé et testé en mélange avec la silice-alumine pour évaluer l'efficacité d'un mélange mécanique de grains, par comparaison avec le catalyseur de référence Pt/SA qui assure une meilleure proximité entre sites. Dans un deuxième temps le catalyseur monométallique Pt/ZrO₂ a été associé aux oxydes tungstés. Les autres métaux supportés sur zirconone ont ensuite été testés avec la phase acide la plus intéressante. L'influence de l'équilibre métal/acide du système a ensuite été étudiée.

La Figure 1 résume cette stratégie.

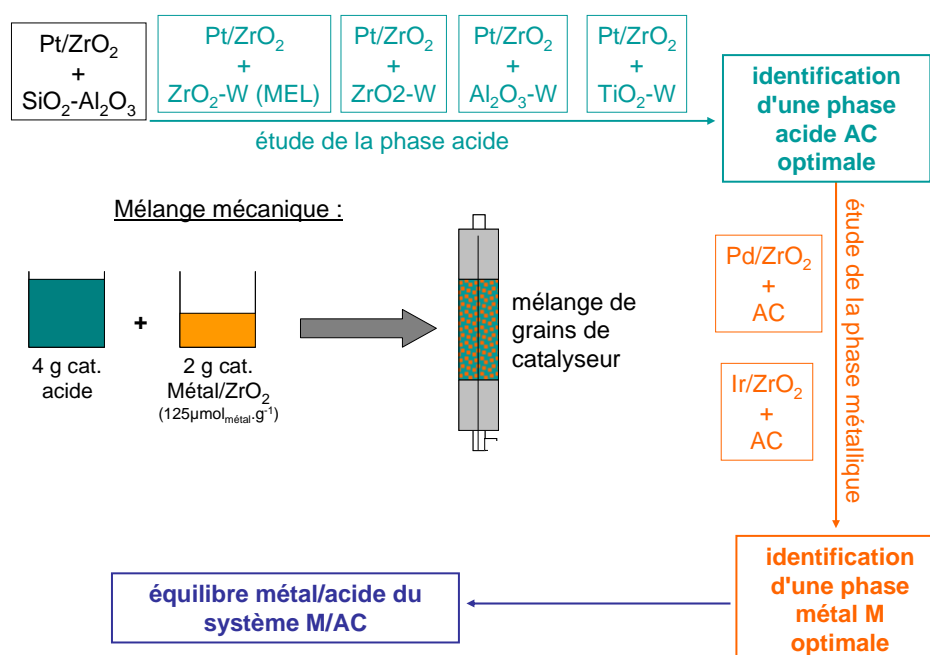


Figure 1. Stratégie de test de systèmes catalytiques bifonctionnels par mélange mécanique.

Le chapitre est découpé en trois grandes parties. Dans la première, les nouveaux catalyseurs acides sont caractérisés en détail (partie I.1), et leur comportement en milieu hydrothermal est étudié (partie I.2). Leurs performances catalytiques sont ensuite évaluées sur la réaction modèle de déshydratation du cyclohexanol (partie I.3.1) puis sur la réaction de transformation du sorbitol, en mélange avec un catalyseur à base de platine (partie I.3.2). Ces résultats conduisent à l'identification d'un solide acide optimal (partie I.4). Dans la deuxième partie, les catalyseurs métalliques déposés sur zirconone sont à leur tour caractérisés (partie II.1) puis leur stabilité en milieu hydrothermal et en milieu réactionnel est évaluée (partie II.2). Leurs performances catalytiques sont ensuite étudiées en mélange mécanique avec le solide acide optimal défini précédemment (partie II.3). Enfin, l'influence du ratio sites métalliques/sites acides du catalyseur optimal est détaillée (partie III).

I. Nouvelles phases acides

I.1. Synthèse d'oxydes tungstés

I.1.1. Étude préliminaire (stage R. Koerin, IFPEN, 2011)

La préparation d'oxydes tungstés a d'abord été étudiée lors d'un stage de master 2.⁷ Les résultats obtenus montrent :

- qu'il est possible de déposer du tungstène sur un oxyde en réalisant un échange anionique entre une solution aqueuse d'acide tungstique et d'eau oxygénée, qui contient alors des espèces $(W_2O_3(O_2)_4(H_2O)_2)^{2-}$, et des espèces OH^- présentes sur la surface d'un oxyde ou d'un hydrate d'aluminium, de zirconium ou de titane.
- que les conditions opératoires déterminent la quantité et le type d'espèces tungstées déposées sur le support et influent également sur la texture et la phase cristalline (cas de ZrO_2) du support, (Tableau 1).
- que les oxydes tungstés ne sont pas modifiés lors d'un test de stabilité hydrothermale en autoclave (200°C, 2h, eau liquide).

Tableau 1. Influence des conditions opératoires sur les caractéristiques des oxydes tungstés préparés.

Conditions opératoires			Caractéristiques des catalyseurs préparés			
Support parent	Concentration sur H_2WO_4 ($mol.L^{-1}$) ^a	T° calcination (°C) ^b	%W (% _{masse})	Espèces W ^c	Surface BET ($m^2.g^{-1}$)	Phase cristalline
$Zr(OH)_4$ ^d	0,25	600	26	tétraédrique	142	ZrO_2 amorphe
$Zr(OH)_4$	0,25	700	26	octaédrique	61	ZrO_2 tétragonale
$Zr(OH)_4$	0,05	700	14	tétraédrique	100	ZrO_2 tétragonale
ZrO_2 ^d	0,25	700	8	octaédrique	71	ZrO_2 monoclinique
$AlO(OH)$ ^e	0,25	600	19	tétraédrique	261	$\gamma-Al_2O_3$
Al_2O_3 ^f	0,25	600	12	tétraédrique	209	$\gamma-Al_2O_3$
TiO_2 ^g	0,25	600	12	tétraédrique	106	TiO_2 rutile

a Concentration de la solution d'échange d'acide tungstique + eau oxygénée.

b Calcination après échange, centrifugation et séchage, sous flux d'air sec (voir chapitre II, partie I.3 pour plus de détails)

c Espèces tungstées identifiées par spectroscopie Raman

d Provenance : MEL Chemicals

e Provenance : Pural SB3 Condéa

f Provenance : Axens

g Provenance : synthèse IFPEN

Ainsi, la surface spécifique du catalyseur final dépend de la température de calcination et de la nature du support parent. Dans le cas de la zircone, la nature de la phase cristalline dépend de la nature

et du taux d'hydratation du support parent ainsi que de la température de calcination. La teneur en tungstène finale est plus importante lorsque (i) le support parent est sous forme hydratée (cas de $Zr(OH)_4$ et de $AlO(OH)$), (ii) la concentration de la solution d'échange est plus élevée.

La caractérisation du tungstène par spectroscopie Raman permet de déterminer si les espèces tungstées de surface sont de configuration octaédrique ou tétraédrique (Figure 2) et éventuellement d'observer des interactions entre espèces tungstées et entre tungstène et support.

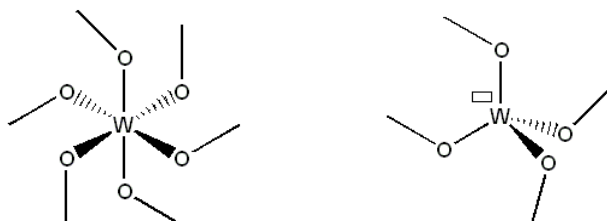


Figure 2. Représentation de Crans du tungstène octaédrique (à gauche) et du tungstène tétraédrique (à droite)

Le type d'espèce tungstée est déterminé par la concentration en tungstène de la solution d'imprégnation et par la surface spécifique qui conditionnent tous deux l'état de dispersion du tungstène : les espèces tétraédriques sont observables dans le cas d'une bonne dispersion du tungstène tandis que les espèces octaédriques sont présentes dans des particules de WO_3 observées en MEB, mesurant de 30 à 300 nm.

I.1.2. Préparation de ZrO_2-WO_x , $Al_2O_3-WO_x$ et TiO_2-WO_x

Lors de l'étude préliminaire, les différents oxydes tungstés étaient préparés sous forme de poudre fine. Or le test de transformation du sorbitol en lit fixe nécessite des poudres de granulométrie contrôlée (150-355 μm). Des essais de mise en forme par pastillage-broyage-tamassage ont montré que la cohésion des grains de catalyseur pastillé n'était pas suffisante pour une application en lit fixe en phase aqueuse. Une mise en forme par extrusion a donc été réalisée sur des hydrates de zirconium et d'aluminium tungstés, en utilisant les hydrates correspondants comme liants ($Zr(OH)_4$ et $AlO(OH)$, respectivement). Un hydrate de zircon tungsté commercial a également été extrudé, calciné et testé : il sera nommé ZrO_2-WO_x (MEL) dans la suite du chapitre. Dans le cas du titane, l'oxyde tungsté a été préparé à partir d'un oxyde de titane sous forme de poudre de granulométrie suffisamment grossière pour donner une fraction conséquente de la granulométrie voulue. Le Tableau 2 présente les conditions opératoires de préparation des oxydes dopés au tungstène.

Les extrudés préparés ont ensuite été utilisés sous forme de poudre calibrée pour les caractérisations et les tests catalytiques.

Tableau 2. Préparation des oxydes dopés au tungstène.

Catalyseur	Référence	Précurseur oxyde ou hydrate	Conc. en H_2WO_4	Maturation	Extrusion	Calcination
$\text{TiO}_2\text{-W}^*$	102061 105886 105891 107223 107224	TiO_2 rutile	$0,25 \text{ mol.L}^{-1}$	1 nuit	-	600°C , 3h
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-W}$	105079	AlO(OH)	$0,25 \text{ mol.L}^{-1}$	1 nuit	Mélange avec $50\%_{\text{masse}} \text{AlO(OH)}$	650°C , 2h
$\text{ZrO}_2\text{-W}$	105308	Zr(OH)_4	$0,25 \text{ mol.L}^{-1}$	1 nuit	Mélange avec $50\%_{\text{masse}} \text{Zr(OH)}_4$	700°C , 2h
$\text{ZrO}_2\text{-W (MEL)}$	104281	Zr(OH)_4	-	-	Mélange avec $20\%_{\text{masse}} \text{Zr(OH)}_4$	700°C , 2h

* La méthode de préparation par échange ionique n'a été validée que sur des lots de 10 g maximum. Le catalyseur $\text{TiO}_2\text{-WO}_x$ a donc été préparé en plusieurs lots.

Le Tableau 3 résume les résultats des caractérisations réalisées sur les oxydes tungstés, qui seront détaillés dans les paragraphes ultérieurs. Les caractérisations de la silice-alumine (solide acide de référence) sont rappelées dans la première colonne.

La méthode de préparation par échange ionique ne permet pas de contrôler précisément la teneur en tungstène du catalyseur final. Les teneurs en tungstène sont donc comprises entre $8,6\%_{\text{masse}}$ à $14,7\%_{\text{masse}}$.

Tableau 3. Propriétés physico-chimiques des solides acides préparés pendant la thèse
(nd : non déterminé).

Catalyseur	SiO ₂ - Al ₂ O ₃	ZrO ₂ -WO _x (MEL)	ZrO ₂ -WO _x	Al ₂ O ₃ - WO _x	TiO ₂ -WO _x (lot n°1)	TiO ₂ -WO _x (lot n°2)	TiO ₂ -WO _x (lot n°3)	TiO ₂ -WO _x (lot n°4)	TiO ₂ -WO _x (lot n°5)
Référence	43586	104281	105308	105079	102061	105886	105891	107223	107224
Teneur en W (% _{masse})	-	9,7 ± 0,2	13,9 ± 0,3	8,6 ± 0,2	11,7 ± 0,3	12,2 ± 0,3	13,4 ± 0,3	14,7 ± 0,3	14,7 ± 0,3
Espèce W ^a	-	tétraédrique condensée	tétraédrique peu condensée + très condensée	tétraédrique peu condensée	tétraédrique peu condensée + octaédrique	nd	nd	nd	nd
Phase W observée en MEB ^b	-	homogène	homogène	hétérogène	nd	hétérogène	nd	nd	nd
Phases cristallines	γ-Al ₂ O ₃	ZrO ₂ tétraon. + monoclin.	ZrO ₂ tétraon. + monoclin.	γ-Al ₂ O ₃	Rutile, WO ₃	Rutile, WO ₃	Rutile, WO ₃	Rutile, WO ₃	Rutile, WO ₃
Surface BET (m ² .g ⁻¹)	318	73	84	237	106	114	125	119	137
Volume poreux (mL.g ⁻¹)	0,66	0,21	0,21	0,50	0,37	0,37	0,37	0,38	0,39
Diamètre de pores moyen (nm)	7,1	6,3	4,9	6,5	12,0	11,0	10,4	11,4	10,3
Acidité totale (μmol _{NH3} .g ⁻¹) ^c	290	238	201	349	320	343	376	nd	nd

^a Espèces tungstées identifiées par spectroscopie Raman

^b Analyse MEB avec contraste chimique

^c Acidité mesurée par TPD_{NH3} sur les catalyseurs après calcination (intégration de l'aire sous la courbe entre 150 et 550°C)

I.1.2.1. Spectroscopie Raman

La Figure 3 présente les spectres Raman obtenus sur la zircone tungstée préparée à partir d'un hydrate de zircone tungsté commercial (ZrO_2-WO_x (MEL)), sur différentes zones de l'échantillon. Toutes les bandes inférieures à 700 cm^{-1} sont attribuables au signal du support ZrO_2 . Sur la majorité des spectres, un signal important à 975 cm^{-1} est attribuable au mode de vibration d'élongation $\nu(W=O)$ d'espèces poly-tungstates en environnement tétraédrique.¹⁵ Celles-ci sont plutôt condensées. Deux bandes à 898 cm^{-1} et 830 cm^{-1} sont également visibles notamment sur le spectre bleu et sont attribuables respectivement aux modes de vibrations $\nu(W-O-W)$ et $\nu(W-O-Zr)$.¹⁵ Ceci confirme la condensation importante du tungstène et permet également de mettre en évidence des interactions fortes avec le support.

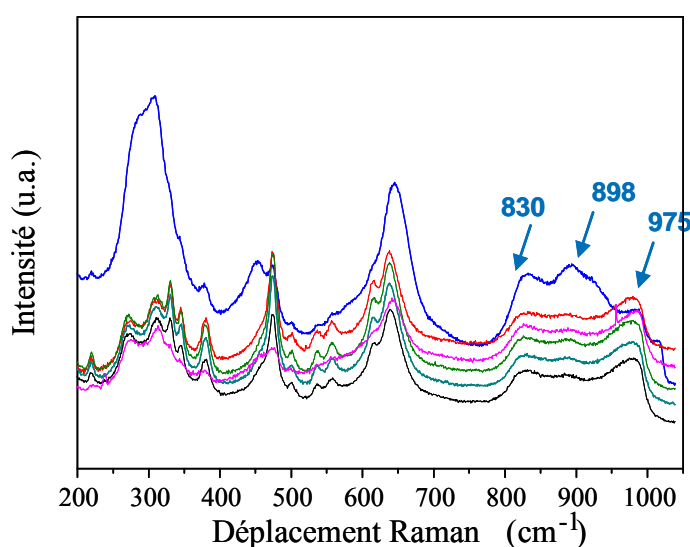


Figure 3. Spectres Raman de la zircone tungstée ZrO_2-WO_x (MEL), sans réduction. Chaque spectre correspond à une zone différente de l'échantillon.

Les spectres obtenus sur la zircone tungstée préparée au laboratoire (ZrO_2-WO_x) sont similaires (Figure 4). Les bandes inférieures à 700 cm^{-1} sont attribuables au support. Sur la majorité des spectres, deux signaux importants à 960 cm^{-1} et 990 cm^{-1} sont observés, attribuables au mode de vibration d'élongation $\nu(W=O)$ d'espèces poly-tungstates en environnement tétraédrique : le premier signal correspond à des espèces peu condensées ; le deuxième signal correspond à des espèces fortement condensées, plus que dans le cas de l'échantillon ZrO_2-WO_x (MEL), la bande à 975 cm^{-1} ayant subi un déplacement de 15 cm^{-1} . Les deux bandes à 898 cm^{-1} et 830 cm^{-1} sont attribuables aux modes de vibration $\nu(W-O-W)$ et $\nu(W-O-Zr)$.

Les deux zircones tungstées se distinguent donc par la dispersion des espèces tungstées tétraédriques : ZrO_2-WO_x (MEL) comporte des espèces moyennement dispersées tandis que ZrO_2-WO_x comporte à la fois des espèces bien dispersées et des espèces très condensées. Dans les deux cas des interactions tungstène-support sont mises en évidence.

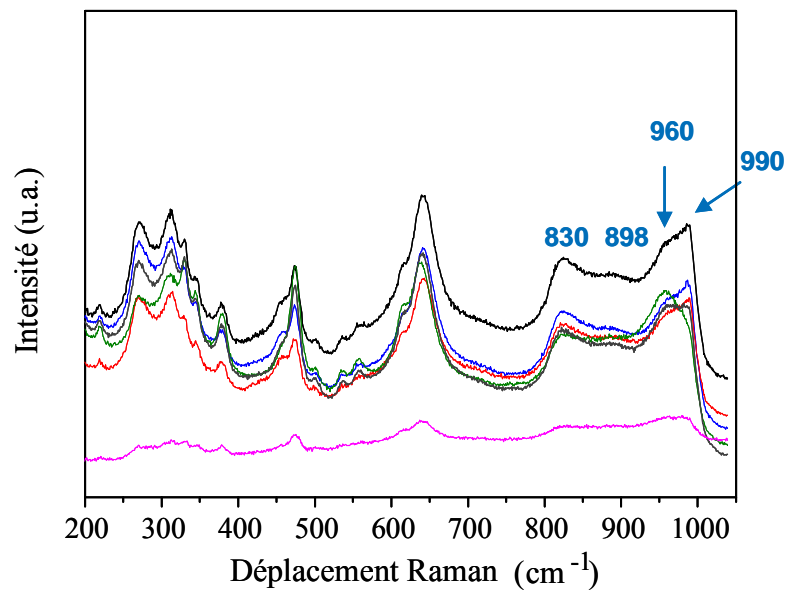


Figure 4. Spectres Raman de la zircone tungstée ZrO_2-WO_x , sans réduction. Chaque spectre correspond à une zone différente de l'échantillon.

Dans le cas de l'alumine tungstée (Figure 5), les spectres sont majoritairement composés d'un signal important à 960 cm^{-1} attribuable au mode de vibration d'élongation $\nu(W=O)$ d'espèces polytungstates en environnement tétraédrique. Celles-ci semblent être peu condensées.

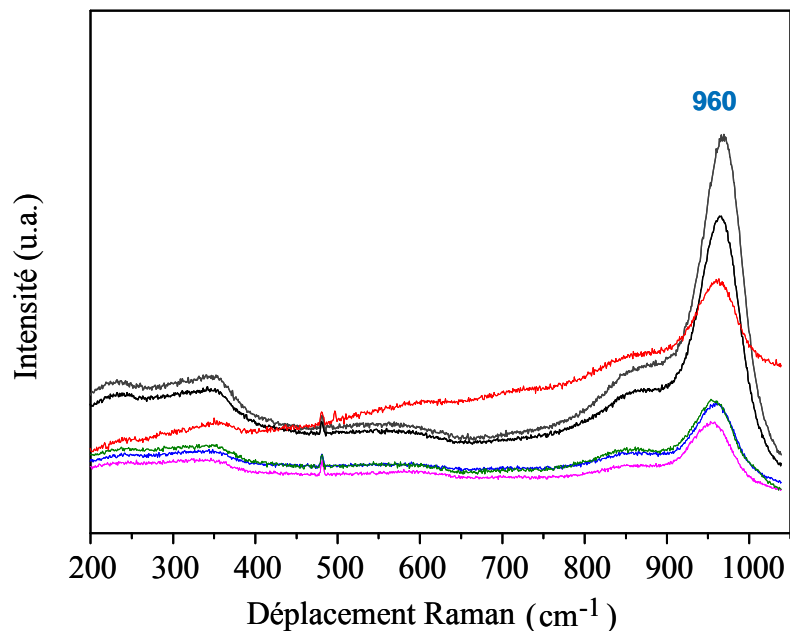


Figure 5. Spectres Raman de l'alumine tungstée, sans réduction. Chaque spectre correspond à une zone différente de l'échantillon.

La Figure 6 présente les spectres obtenus en spectroscopie Raman sur l'oxyde de titane tungsté. Les bandes à 235, 440 et 610 cm^{-1} sont attribuables au support. Sur tous les spectres Raman, une bande peu intense à 960 cm^{-1} est attribuable au mode de vibration d'élongation $\nu(\text{W}=\text{O})$ d'espèces poly-tungstates en environnement tétraédrique plus ou moins condensées. Sur un spectre (en rose) la présence d'une bande à 803 cm^{-1} peut être attribuable au tungstène en environnement octaédrique dans des cristallites de WO_3 . Le tungstène présent sur l'oxyde de titane serait donc du tungstène tétraédrique et localement également sous forme de cristallites de WO_3 .

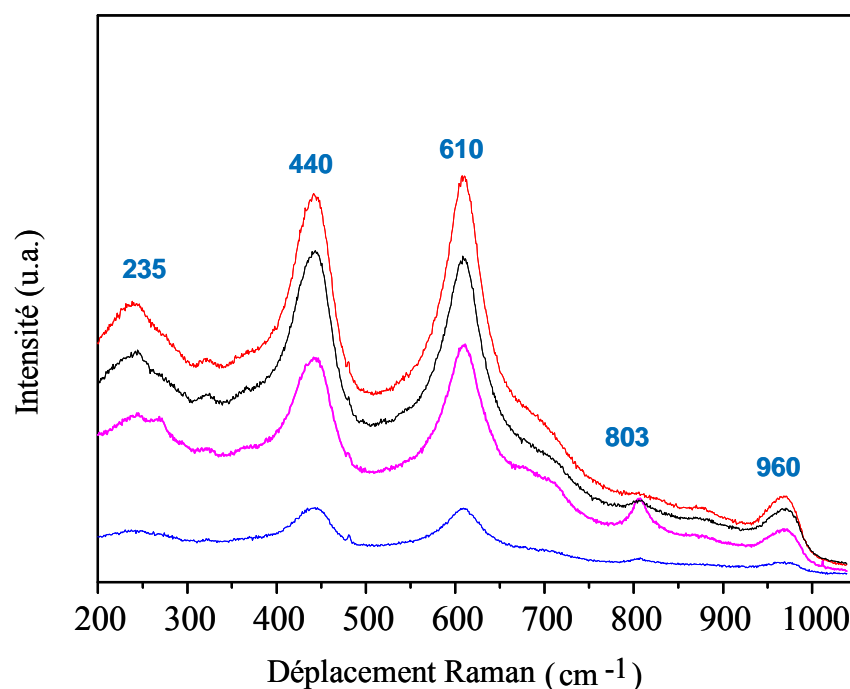


Figure 6. Spectres Raman de l'oxyde de titane tungsté (lot n°1), sans réduction. Chaque spectre correspond à une zone différente de l'échantillon.

En conclusion, des espèces tungstées de type tétraédrique sont observées sur tous les échantillons, mais le déplacement de la bande d'élongation $\text{W}=\text{O}$ vers les grands nombres d'onde montrent que la condensation des espèces tétraédriques est plus ou moins importante suivant la nature de l'oxyde support. Un ordre croissant de condensation des espèces tungstées peut donc être établi :



Dans le cas du catalyseur $\text{TiO}_2\text{-WO}_x$, des espèces WO_3 correspondant au tungstène octaédrique identifié en spectroscopie Raman sont aussi observées.

I.1.2.2. Microscopie électronique à balayage

Les oxydes tungstés ont été caractérisés par MEB en contraste chimique. Cette technique permet de visualiser la répartition d'un élément (ici, le tungstène) sur un support. Sur les clichés suivants, le tungstène apparaît en clair.

Les deux zircons tungstés présentent une répartition homogène du tungstène (Figure 7 et Figure 8). Une phase composée de W, Zr, O est répartie de manière homogène sur l'ensemble des grains.

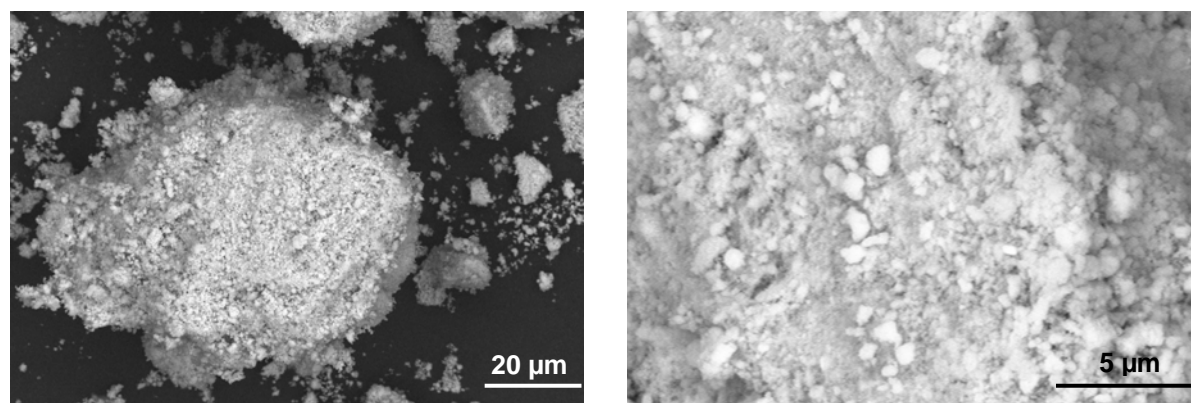


Figure 7. Clichés MEB de la zircone tungstée ZrO_2-WO_x (MEL) après réduction.

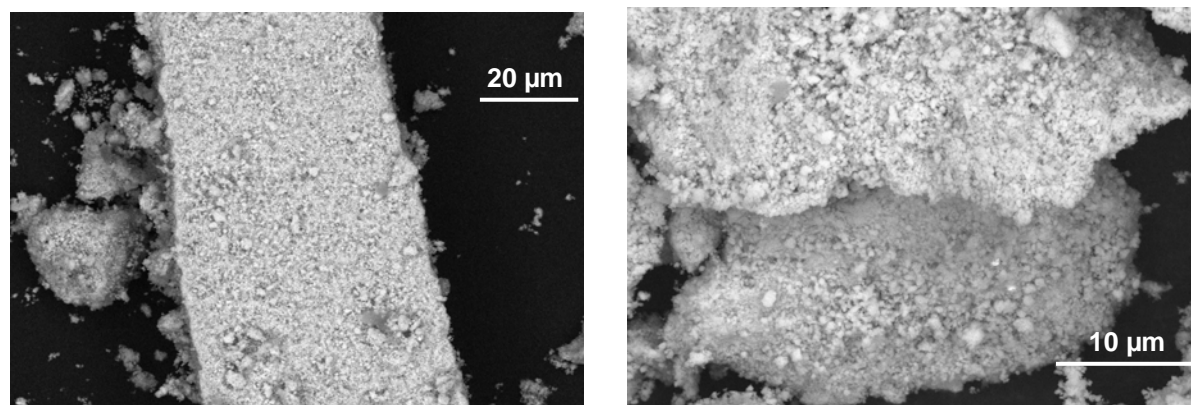


Figure 8. Clichés MEB de la zircone tungstée ZrO_2-WO_x après réduction.

En revanche, les clichés MEB de l'oxyde de titane tungsté mettent en évidence une répartition hétérogène du tungstène (Figure 9). Les analyses EDS (non représentées ici) prouvent la présence d'une phase, répartie de manière hétérogène, apparaissant en blanc sur les clichés, riche en W. Cette phase se présente majoritairement sous forme de couches compactes pouvant atteindre jusqu'à 100 µm (sur les deux clichés).

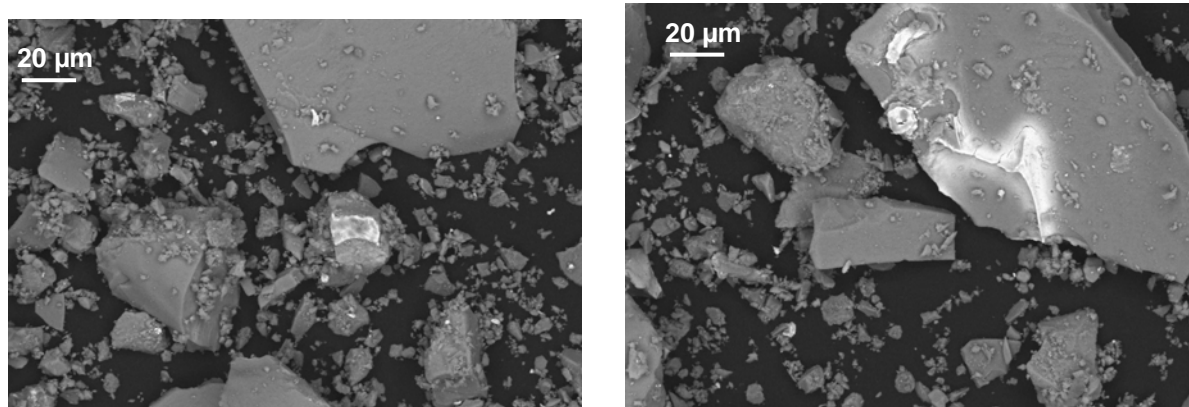


Figure 9. Clichés MEB de l'oxyde de titane tungsté après réduction.

L'alumine tungstée présente également une répartition hétérogène du tungstène (Figure 10). Une phase riche en W apparaît en gris clair sur les clichés. Cette phase se présente sous la forme d'inclusions sphériques compactes, dont la taille peut atteindre jusqu'à 80 µm (cliché de gauche) et très rarement sous forme de particules isolées facettées (cliché de droite).

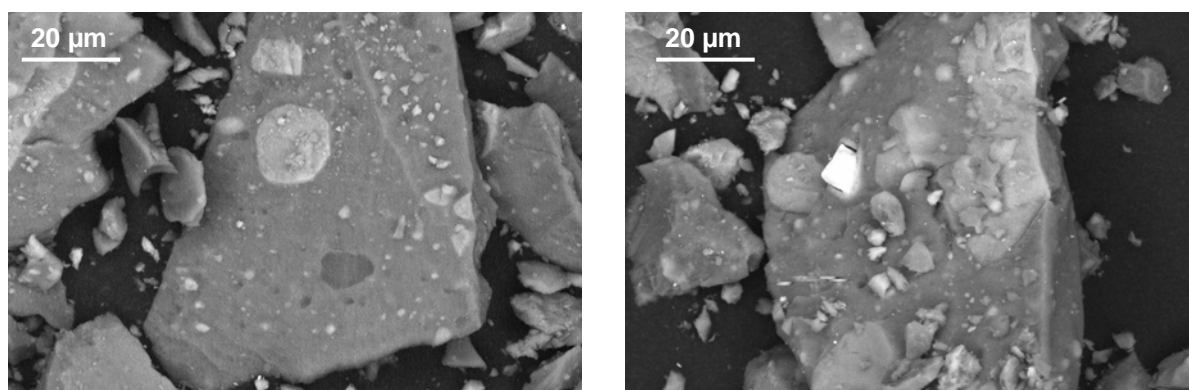


Figure 10. Clichés MEB de l'alumine tungstée après réduction.

La répartition du W sur la surface de l'oxyde varie donc en fonction du catalyseur : pour les zircons tungstés, une répartition homogène du tungstène est observée, tandis que l'oxyde de titane tungsté comporte des couches de tungstène réparties de manière hétérogène sur le support. L'alumine tungstée représente un cas à part : le tungstène semble s'être inséré dans l'alumine sous forme d'inclusions sphériques lors de l'extrusion.

Les particules facettées typiques de WO_3 ne sont observées sur aucun catalyseur en contraste topographique, ce qui est relativement cohérent avec les analyses Raman qui mettent en évidence l'existence de tungstène octaédrique uniquement sur l'échantillon à base de titane.

I.1.2.3. Diffraction des rayons X

Les phases cristallines identifiées par DRX correspondent aux phases attendues : rutilé dans le cas de l'oxyde de titane tungsté, alumine gamma dans le cas de la boehmite tungstée calcinée. Pour les

zircons tungstés, les diffractogrammes montrent la présence de deux types de zircone : (i) majoritairement une zircone tétragonale, qui correspond à la phase obtenue après calcination de l'hydrate de zircone tungsté, (ii) une zircone monoclinique, qui correspond à la phase obtenue après calcination de l'hydrate de zircone sans tungstène utilisé comme liant lors de l'extrusion. La proportion de zircone monoclinique augmente avec la proportion de liant $Zr(OH)_4$ lors de la préparation (Figure 11) : la zircone ZrO_2-WO_x contient plus de liant, ce qui entraîne une augmentation de la taille des pics de diffraction de la phase monoclinique. Ceci confirme que la phase monoclinique est bien issue de la calcination du liant $Zr(OH)_4$ et donc que la phase tétragonale est formée lors de la calcination de l'hydrate de zircone tungsté.

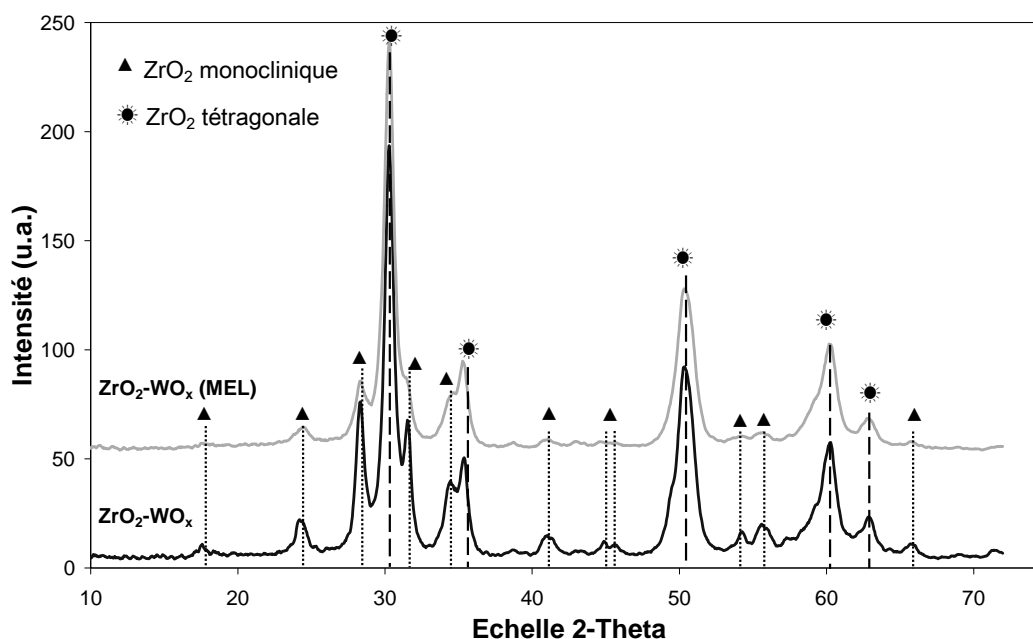


Figure 11. Diffractogrammes des catalyseurs ZrO_2-WO_x (MEL) (en gris) et ZrO_2-WO_x (en noir). ZrO_2-WO_x (MEL) : extrusion avec 20%_{masse} $Zr(OH)_4$. ZrO_2-WO_x : extrusion avec 50%_{masse} $Zr(OH)_4$.

I.1.2.4. Réduction en température programmée

Les solides acides sont destinés à être testés en mélange mécanique avec un catalyseur métallique pour la transformation du sorbitol. Le test catalytique comporte une étape de réduction *in situ* à 450°C sous flux d'hydrogène pur. Il est donc important de connaître le comportement des oxydes tungstés en conditions réductrices, ce qui a été étudié par réduction en température programmée.

Les profils TPR (Figure 12) des oxydes tungstés présentent plusieurs pics de réduction qui diffèrent d'un support à l'autre.

Les deux catalyseurs à base de zircone présentent des profils légèrement différents : un premier pic à 460°C est visible dans les deux cas, un deuxième pic large centré sur 930°C apparaît pour le catalyseur ZrO_2-WO_x , et est décalé vers les hautes températures (sommet après 1000°C) pour le catalyseur ZrO_2-WO_x (MEL). Le premier pic est attribué dans la littérature à une première étape de

réduction de WO_3 en WO_{3-x} ,¹⁶ ce qui signifierait que des espèces WO_3 seraient présentes de manière localisée et minoritaire sur la zircone, puisqu'elles n'ont pas été détectées ni en Raman (analyse de surface localisée) ni en DRX. Le deuxième pic correspond à la réduction $\text{WO}_{3-x} \rightarrow \text{W}^{4+}$ et surtout à la réduction : $\text{W}^{4+} \rightarrow \text{W}$,¹⁷ sa largeur pouvant être corrélée à l'hétérogénéité des espèces en termes de condensation. Ces espèces W^{4+} correspondent à des espèces W tétraédriques observées précédemment en Raman. Des interactions métal-support plus fortes pour $\text{ZrO}_2\text{-WO}_x$ (MEL) pourraient causer ce décalage du pic de réduction, en accord avec le degré de condensation plus faible observé en Raman.

L'oxyde de titane non tungsté présente un petit pic de réduction à 580°C . Pour le catalyseur $\text{TiO}_2\text{-WO}_x$, un premier pic apparaît autour de 480°C , qui correspondrait soit à la réduction de TiO_2 facilitée par l'interaction tungstène-support, soit à la réduction de WO_3 en WO_{3-x} déjà observée sur des catalyseurs WO_3/TiO_2 .^{16, 18, 19} Un deuxième pic centré sur 790°C est présent, avec un épaulement à 975°C ; il correspond à la réduction d'espèces différentes des cristallites de WO_3 ,¹⁶ donc probablement d'espèces W tétraédriques dispersées sur la surface de TiO_2 , observées précédemment en spectroscopie Raman.

Pour le catalyseur $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WO}_x$ un petit pic apparaît à 770°C , qui correspondrait à la réduction de tungstène tétraédrique monomérique ou dimérique.²⁰ Enfin, un pic large commençant après 900°C correspondrait à la réduction d'espèces tétraédriques plus condensées comme cela a déjà été rapporté dans la littérature pour des catalyseurs $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, toutefois préparés par des méthodes différentes des nôtres.¹⁹ La quantité d'hydrogène consommée est très faible par rapport aux autres oxydes tungstés. Il y a donc peu d'espèces réductibles à la surface de l'alumine.

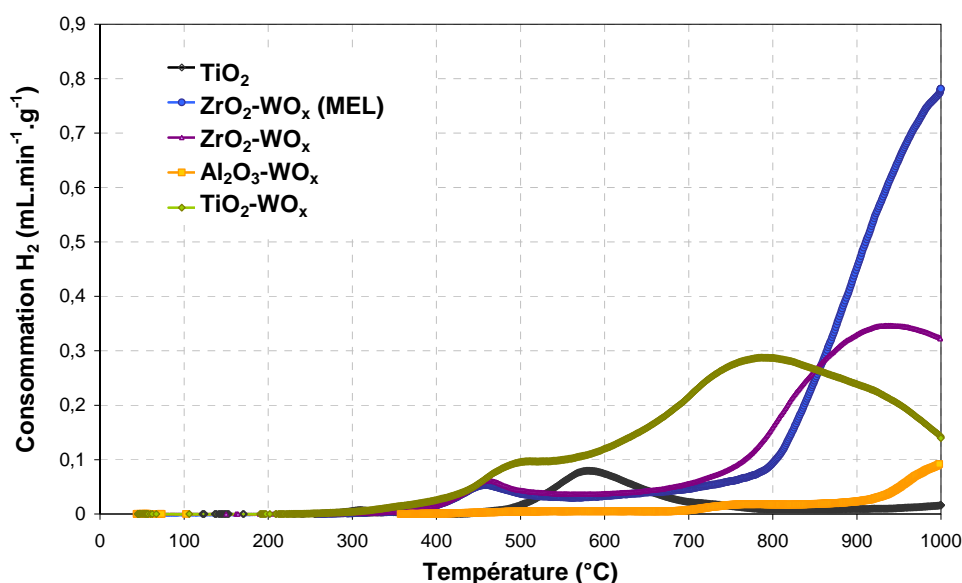


Figure 12. TPR sur les oxydes dopés au tungstène après calcination.

La TPR met donc en évidence la présence d'espèces W^{6+} et W^{4+} sur les différents supports avant réduction. Après réduction à 450°C , il est très probable que les espèces W^{6+} en faible interaction avec le support, c'est-à-dire les espèces WO_3 sous forme d'agrégats, soient réduites dans le cas des catalyseurs $\text{TiO}_2\text{-WO}_x$ et éventuellement pour les zircons tungstés. Ceci expliquerait pourquoi aucun

cristallite de WO_3 n'est observé en MEB après réduction. En revanche le degré d'oxydation des espèces tétraédriques ne devraient pas ou très peu évoluer lors de la réduction.

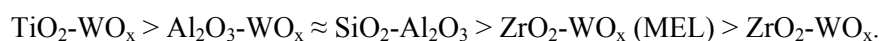
I.1.2.5. Désorption d'ammoniac en température programmée

La caractérisation par TPD_{NH_3} permet d'évaluer l'acidité en phase gaz des oxydes dopés au tungstène. La TPD_{NH_3} ne permet pas de distinguer les sites acides de Brønsted ou de Lewis mais permet en revanche de distinguer acidité faible et acidité forte.

Tous les catalyseurs acides présentent un large pic de désorption d'ammoniac en-dessous de 350°C , attribué aux sites acides faibles (Figure 13). La concentration en sites acides faibles par gramme de catalyseur sur la gamme $[150-350^\circ\text{C}]$ donne le classement suivant par ordre décroissant :



Les catalyseurs présentent de plus un pic de désorption d'ammoniac à une température supérieure à 350°C , attribué aux sites acides forts. La concentration en sites acides forts par gramme de catalyseur donne le classement suivant :



Il est important de noter qu'une partie de l'acidité mesurée par TPD_{NH_3} provient du support : l'oxyde de titane (anatase) et la zirconine sont connus pour être faiblement acides.^{21, 22} Dans nos conditions de TPD_{NH_3} , l'alumine gamma a également une acidité d'environ $200 \mu\text{mol}_{\text{NH}_3}\cdot\text{g}^{-1}$ pour une surface de $150 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, soit $1,3 \mu\text{mol}_{\text{NH}_3}\cdot\text{m}^2$, contre $1,5 \mu\text{mol}_{\text{NH}_3}\cdot\text{m}^2$ pour le catalyseur $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WO}_x$.

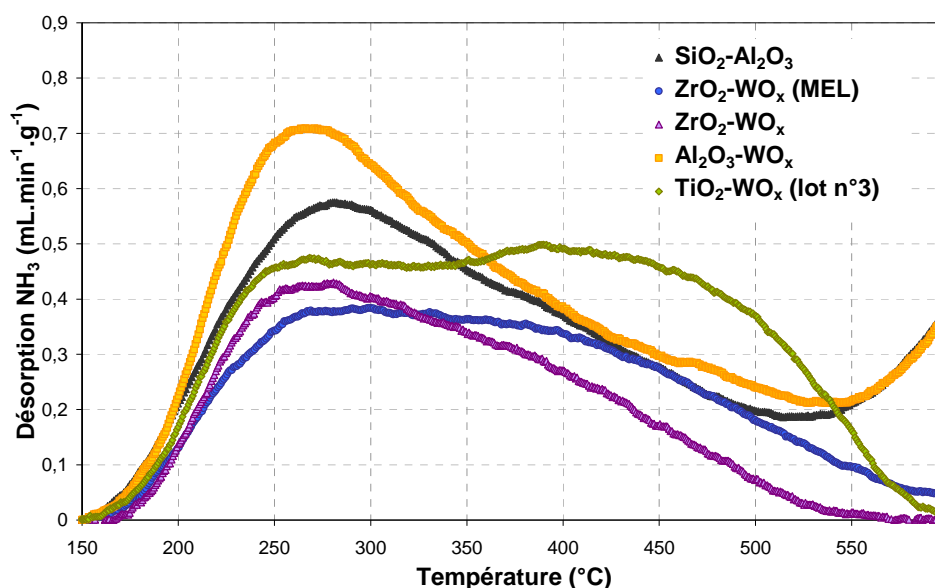


Figure 13. TPD d'ammoniac sur les oxydes dopés au tungstène et sur la silice-alumine de référence après calcination.

En découpant l'aire sous la courbe en quatre zones, un classement des sites acides est possible entre sites acides très faibles (zone $150-250^\circ\text{C}$), sites acides faibles (zone $250-350^\circ\text{C}$), sites acides forts (zone $350-450^\circ\text{C}$), sites acides très forts (zone $450-550^\circ\text{C}$) (Figure 14).

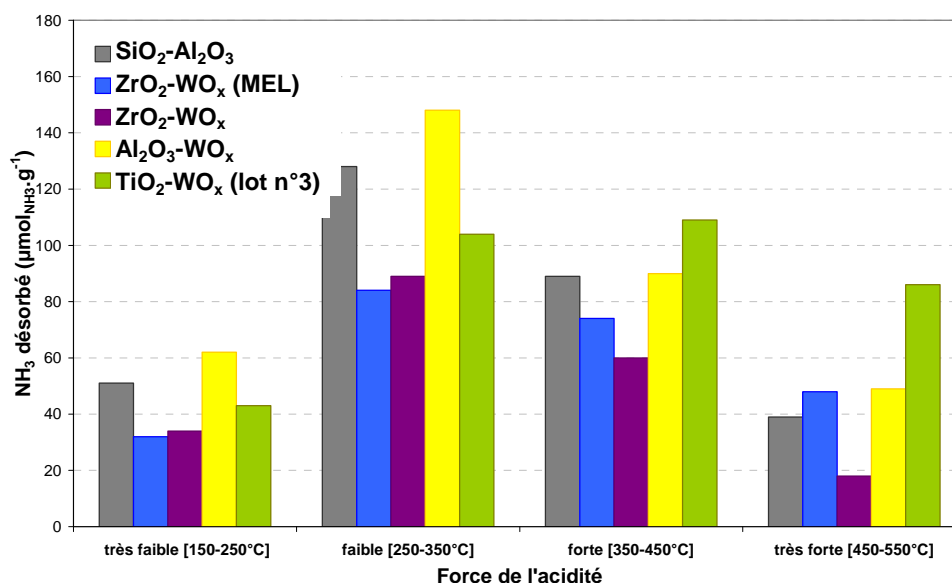


Figure 14. Résultats de l'intégration de l'aire sous la courbe de désorption d'ammoniac pour les catalyseurs acides. De l'eau se désorbe en même temps que l'ammoniac à partir de 500°C pour la silice-alumine et l'alumine tungstée.

Plusieurs profils d'acidité se dessinent alors :

- la silice-alumine et l'alumine tungstées ont majoritairement des sites acides faibles à forts ;
- la zircone tungstée commerciale a majoritairement des sites acides faibles et forts, mais également une proportion importante de sites acides très forts ;
- la zircone tungstée préparée au laboratoire a des sites acides plutôt faibles, en quantité moins importante que les autres solides ;
- l'oxyde de titane tungsté possède des sites acides faibles à très fort : c'est le solide acide qui a le plus grand nombre de sites acides très forts.

I.1.2.6. Physisorption d'azote

La texture des catalyseurs dopés au tungstène varie en fonction de la nature des supports (Tableau 3, Figure 15 et Figure 16). Ainsi, les zircons ont des surfaces spécifiques (autour de 80 m².g⁻¹) et des volumes poreux (autour de 0,2 mL.g⁻¹) assez faibles avec des mésopores de petite taille (5-6 nm de diamètre moyen). L'alumine tungstée a la plus grande surface spécifique (237 m².g⁻¹) et le plus grand volume poreux (0,50 mL.g⁻¹), avec une distribution en taille de pores assez large centré sur 8 nm). L'oxyde de titane présente une surface spécifique plutôt faible (114 m².g⁻¹), un volume poreux intermédiaire (0,37 mL.g⁻¹), et des pores de grande taille (11-12 nm de diamètre moyen).

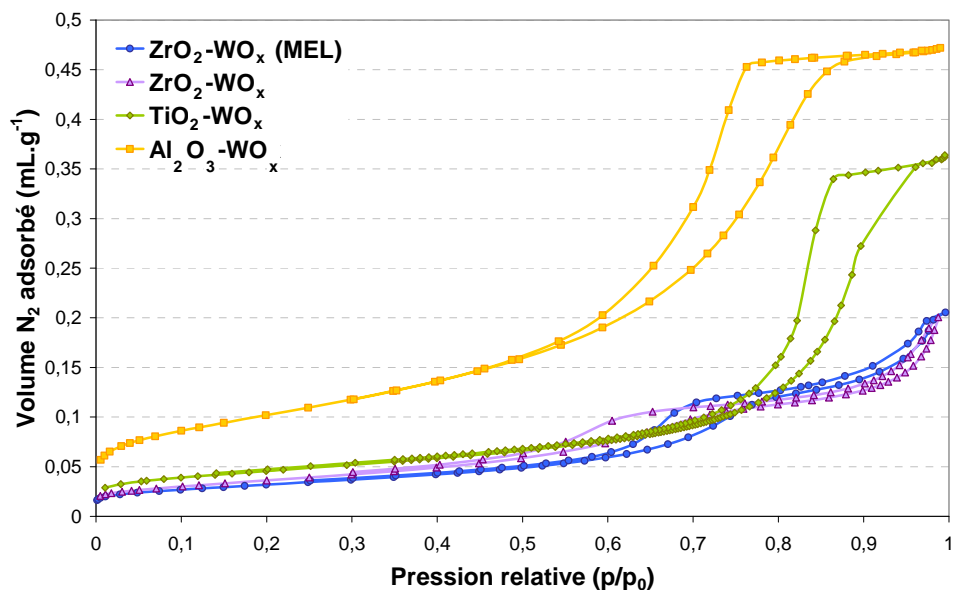


Figure 15. Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des oxydes dopés au tungstène après calcination

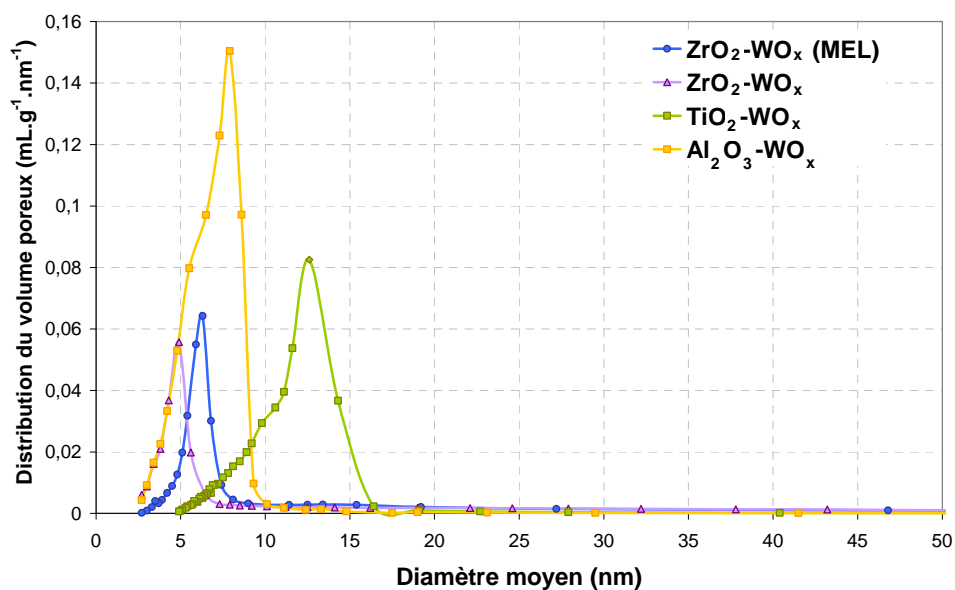


Figure 16. Distribution en taille de pores calculée par la méthode BJH-désorption pour les oxydes dopés au tungstène après calcination.

I.1.3. Conclusion

Les quatre oxydes tungstés préparés présentent des propriétés physico-chimiques différentes :

- la zircone tungstée commerciale (ZrO_2-WO_x (MEL)) contient majoritairement du tungstène bien dispersé, de configuration tétraédrique (W^{4+}), en forte interaction avec le support. La présence de

WO₃ est possible, mais de manière très localisée. Le support zircone est sous forme tétragonale principalement. Les sites acides dosés par TPD_{NH3} sont majoritairement des sites acides faibles, mais quelques sites acides forts sont également présents.

- la zircone tungstée préparée au laboratoire (ZrO₂-WO_x) a des caractéristiques proches de la zircone tungstée commerciale. Elle diffère cependant sur plusieurs points : sa teneur en tungstène est plus élevée (14%_{masse} contre 10%_{masse}), les espèces W⁴⁺ sont globalement plus condensées, la part de zircone monoclinique dans le support est plus importante, et les sites acides forts sont moins nombreux.

- l'oxyde de titane tungsté comporte du tungstène sous forme W⁴⁺ majoritairement mais également sous forme WO₃. La répartition du tungstène est hétérogène à la surface du catalyseur. Les espèces tungstées sont plus facilement réductibles que dans le cas des zircons tungstées, les interactions tungstène-support étant différentes, mais elles devraient être peu modifiées après réduction à 450°C. Ce catalyseur comporte beaucoup de sites acides forts à très forts.

- l'alumine tungstée possède peu de tungstène accessible en surface. Cependant, quelques espèces W⁴⁺ bien dispersées sont présentes. Ce solide a une quantité importante de sites acides très faibles et faibles, ainsi que des sites acides forts. Du tungstène semble également s'être inséré sous la surface de l'alumine d'après l'analyse MEB. Ces inclusions de tungstène ne sont pas détectées en Raman, soit parce qu'elles sont trop éloignées de la surface du catalyseur, soit parce qu'elles sont localisées et que les zones analysées par le microscope en Raman n'en contenait pas.

Le lien entre espèces tungstées et acidité mesurée par TPD_{NH3} en phase gaz est complexe à établir. Il semblerait cependant que les fortes interactions tungstène-support observées sur les zircons tungstées ne favorisent pas la formation de sites acides forts. De même, la forte condensation du tungstène observée sur le catalyseur ZrO₂-WO_x comparée au catalyseur ZrO₂-WO_x (MEL) est associée à une quantité moins importante de sites acides très forts. L'oxyde de titane tungsté possède en revanche des espèces de tungstène tétraédrique moins condensées, plus facilement réductibles, et également des sites acides très forts. Ceci conduit à suggérer que les sites acides très forts correspondent à des atomes de tungstène en environnement tétraédrique, isolés ou en tout cas peu condensés, avec des interactions métal-support moyennes à faibles.

I.2. Comportement en milieu aqueux

I.2.1. En milieu neutre

Lors de l'étude préliminaire sur la préparation des oxydes tungstés, les catalyseurs préparés sous forme de poudre avaient été soumis à un test de stabilité hydrothermale à 200°C, pendant 2 h, dans l'eau liquide. Aucune modification n'avait alors été observée en termes de texture du support et de teneur en tungstène.

Afin d'évaluer les modifications subies par les oxydes tungstés du Tableau 3 en milieu hydrothermal neutre, des caractérisations ont été réalisées après le test de déshydratation du cyclohexanol en autoclave qui sera abordé dans la partie suivante. Les catalyseurs acides ont été

réduits avant test dans des conditions similaires à la réduction *in situ* réalisée lors du test de transformation du sorbitol, puis testés en autoclave à 240°C, pendant 2 h, dans une solution aqueuse de cyclohexanol à 1%_{masse}. Les conditions opératoires sont donc proches de celles du test de stabilité hydrothermale effectué sur le catalyseur de référence Pt/SA, si ce n'est que la température est ici de 240°C alors qu'elle était de 225°C précédemment. Le Tableau 4 présente les résultats des caractérisations physico-chimiques réalisées après test de déshydratation du cyclohexanol puis séchage à 110°C. Les modifications observées peuvent donc être causées par la réduction aussi bien que par l'exposition au milieu hydrothermal.

Tableau 4. Propriétés physico-chimiques des oxydes dopés au tungstène après un test de déshydratation du cyclohexanol en autoclave, à 240°C, pendant 2 h, en phase aqueuse. Entre parenthèses, les valeurs mesurées pour les catalyseurs frais.

Catalyseur	ZrO ₂ -WO _x (MEL)	ZrO ₂ -WO _x	Al ₂ O ₃ -WO _x	TiO ₂ -WO _x (lot n°3)
Référence	108311	108317	108304	108314
Teneur en W (%masse)	8,2 ± 0,2 (9,7)	11,9 ± 0,3 (13,9)	8,0 ± 0,2 (8,6)	12,1 ± 0,3 (13,4)
Phases cristallines	ZrO ₂ tétragon + monoclin (++)	ZrO ₂ tétragon + monoclin (++), WO ₃	γ-Al ₂ O ₃	TiO ₂ rutile
Surface BET (m ² .g ⁻¹)	80 (73)	92 (84)	267 (237)	127 (125)
Volume poreux (mL.g ⁻¹)	0,28 (0,21)	0,25 (0,21)	0,46 (0,50)	0,38 (0,37)
Diamètre de pores moyen (nm)	6,4 (6,3)	4,9 (4,9)	6,1 (6,5)	11,1 (10,4)
Acidité totale (μmol _{NH₃} .g ⁻¹) ^a	227 (238)	232 (201)	371 (349)	378 (376)

^a Acidité mesurée par TPD_{NH₃} sur les catalyseurs après calcination (intégration de l'aire sous la courbe entre 150 et 550°C)

L'analyse élémentaire des catalyseurs usés montre un lessivage non négligeable du tungstène : les catalyseurs à base de zircone perdent 15% de tungstène, l'alumine tungstée 7%, l'oxyde de titane tungsté 10%. Ces résultats contrastent avec ceux de la littérature, où ces catalyseurs sont connus pour être résistants au lessivage en conditions hydrothermales.⁶ La présence de cyclohexanol peut éventuellement favoriser le lessivage du tungstène en chélatant les espèces tungstées, bien qu'aucun effet chélatant ne soit ensuite observé en présence de polyol.

Les supports sont en revanche peu ou pas modifiés par le milieu hydrothermal. Les changements les plus importants sont observés sur l'alumine tungstée, pour laquelle la surface spécifique a augmenté, tandis que le volume poreux a légèrement diminué. Ces changements sont cependant mineurs et aucune phase hydratée de type boehmite n'est visible en DRX. Il est intéressant de constater par ailleurs que l'oxyde de titane tungsté a gardé une texture de support parfaitement stable et une acidité constante.

Les profils TPR réalisés sur les oxydes tungstés après réduction puis test de déshydratation du cyclohexanol sont présentés sur la Figure 17 (à comparer à la Figure 12 correspondant aux catalyseurs frais).

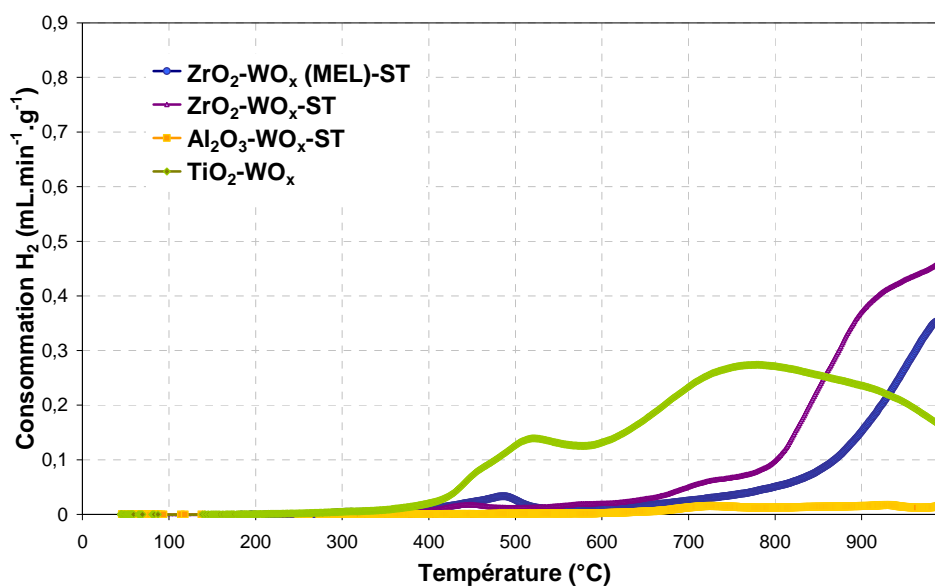


Figure 17. TPR sur les oxydes dopés au tungstène après test de déshydratation du cyclohexanol.

Concernant l'oxyde de titane tungsté, le pic autour de 500°C est toujours présent et s'est légèrement élargi vers les hautes températures (520°C), indiquant que de nouvelles espèces réductibles se sont formées ou qu'une part plus importante d'oxyde de titane accessible se réduit dans cette zone. Le pic de réduction des espèces tétraédriques est toujours présent à 790°C avec un épaulement à peine discernable à 950°C. Le profil TPR de l'oxyde de titane a donc peu évolué, ce qui permet de vérifier que la réduction avant test a eu un impact négligeable sur la nature des espèces.

Concernant l'alumine tungstée, les pics observés avant test (mineurs et essentiellement au-dessus de 900°C) ont pratiquement disparu. Il semblerait donc que les espèces tungstées réductibles soient restées réduites lors du test de déshydratation du cyclohexanol ou aient disparu de la surface de l'alumine : le tungstène a pu se lessiver, comme le montre l'analyse élémentaire du catalyseur usé (8,0% du tungstène au lieu de 8,6% avant traitement), ou s'intégrer dans la structure de l'alumine gamma, ce qui empêcherait sa réduction.

Concernant les zircons tungstés, les deux catalyseurs étudiés évoluent différemment. La zircone tungstée préparée à partir d'un hydrate commercial (ZrO₂-WO_x (MEL)) voit son premier pic de réduction correspondant aux espèces WO₃ diminuer en intensité et se décaler de 20°C vers les hautes températures (480°C), indiquant une liaison WO₃-support légèrement plus forte pour les espèces WO₃ restantes. Les espèces disparues peuvent correspondre à des espèces réduites lors du traitement à 450°C sous hydrogène et qui le sont restées en milieu aqueux, ou bien peut être corrélée au lessivage du tungstène. De même, le pic au-delà de 900°C correspondant à la réduction de W⁴⁺ en W⁰ a fortement diminué. Une partie du tungstène a été lessivée mais une grande partie a été stabilisée.

Pour le catalyseur préparé à partir d'acide tungstique au laboratoire (ZrO_2-WO_x), le pic à $460^\circ C$ n'a pas bougé mais son aire a également diminué, indiquant une disparition pratiquement complète des espèces WO_3 lors de la réduction. Le pic initialement centré sur $930^\circ C$ voit son maximum déplacé à plus haute température : des interactions fortes se sont créées entre la surface de la zircone et les espèces W^{4+} . Cependant un certain type d'espèces reste réductible à $730^\circ C$, ce qui n'était pas le cas avec l'échantillon ZrO_2-WO_x (MEL).

L'évaluation de l'acidité par TPD_{NH_3} montre des changements dans la répartition de l'acidité sur les différents oxydes tungstés par rapport aux catalyseurs frais (Figure 18 et Figure 19 à comparer à Figure 13 et Figure 14). Ainsi, les deux zircons tungstés qui présentaient des profils de TPD_{NH_3} différents avant immersion en milieu hydrothermal semblent maintenant évoluer vers des profils semblables, car l'acidité forte de l'oxyde ZrO_2-WO_x a augmenté de $78 \mu mol_{NH_3} \cdot g^{-1}$ à $118 \mu mol_{NH_3} \cdot g^{-1}$ et ainsi rejoint celle de l'oxyde ZrO_2-WO_x (MEL). L'alumine tungstée quant à elle gagne un peu d'acidité faible et forte. L'acidité de l'oxyde de titane tungsté semble peu modifiée par le milieu hydrothermal, en cohérence avec le faible changement du profil TPR.

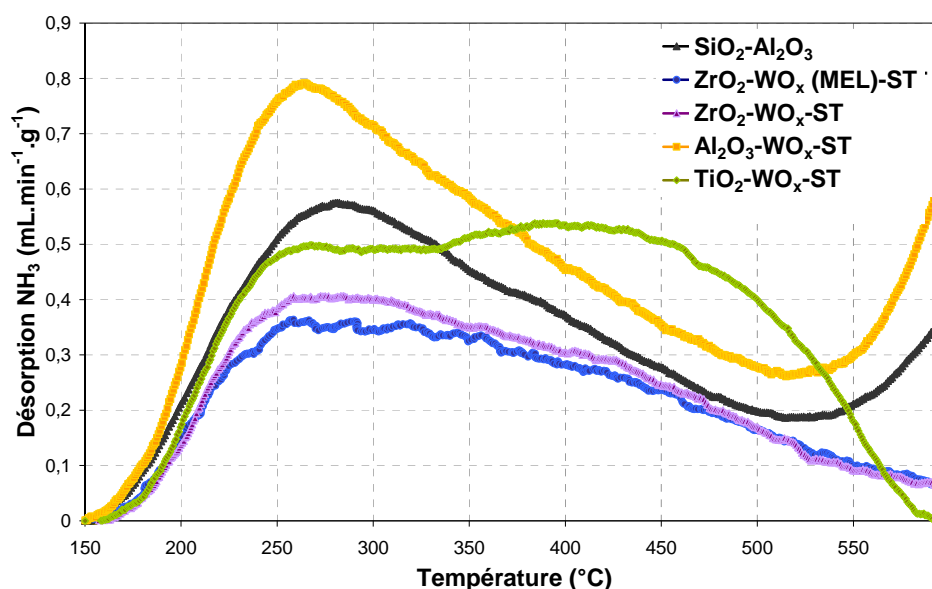


Figure 18. TPD d'ammoniac sur les oxydes dopés au tungstène après test de déshydratation du cyclohexanol et sur la silice-alumine de référence fraîche.

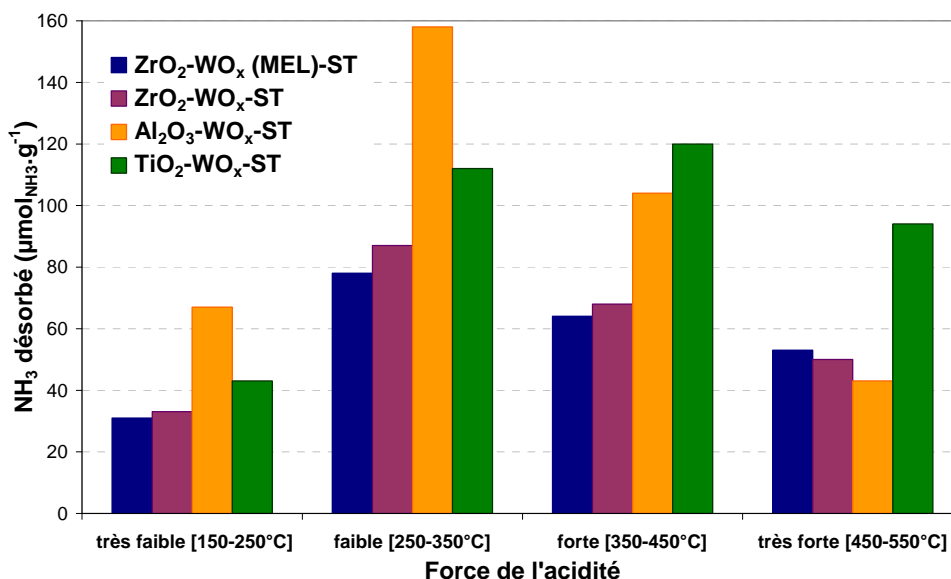


Figure 19. Résultats de l'intégration de l'aire sous la courbe de désorption d'ammoniac pour les oxydes dopés au tungstène après un test de déshydratation du cyclohexanol en autoclave. De l'eau se désorbe en même temps que l'ammoniac à partir de 510°C pour la silice-alumine et l'alumine tungstée.

En conclusion, quatre comportements différents en phase aqueuse sont observés en fonction de la nature du support et du type d'espèces tungstées présentes :

- l'oxyde de titane tungsté a très peu évolué lors du test de conversion du cyclohexanol. Bien qu'un léger lessivage du tungstène ait été mesuré (-10%), le profil TPR est très peu modifié et aucune modification significative de l'acidité n'est observée.

- la zircone tungstée commerciale a elle aussi subi un léger lessivage du tungstène (-15%), éventuellement associé à une perte de WO₃ d'après le profil TPR. Les interactions W⁴⁺-support semblent s'être renforcées puisque le pic TPR correspondant à ces espèces s'est décalé vers les hautes températures. L'acidité reste cependant la même.

- la zircone tungstée préparée au laboratoire a également perdu un peu de tungstène (-15%). La majeure partie des espèces W⁶⁺ ont disparu, probablement pendant la réduction, et de nouvelles espèces de surface sont apparues, liées à une augmentation du nombre de sites acides très forts. Les deux zircons tungstés ont maintenant des propriétés physico-chimiques très semblables.

- le tungstène présent en surface de l'alumine, déjà peu réductible sur catalyseur frais, ne l'est quasiment plus après réduction et test de déshydratation. Il est possible qu'il se soit inséré dans le support. Le profil d'acidité de l'alumine a cependant peu évolué, ce qui signifie que la majorité des sites acides mesurés ne sont pas liés à la présence de tungstène réductible. Il est important de noter que l'acidité de l'alumine tungstée devient alors proche de celle d'une alumine gamma : 1,4 μmol_{NH3}.m² pour Al₂O₃-WO_x-ST contre 1,3 μmol_{NH3}.m² pour une alumine gamma classique.

I.2.2. En milieu réactionnel acide

Les oxydes tungstés ont été testés en mélange mécanique avec le catalyseur métallique 2,2%Pt/ZrO₂ (voir partie I.3). La zircone sur laquelle a été déposé le platine a été fournie par MEL Chemicals sous forme extrudée. Elle est de structure monoclinique et présente une surface BET de 79 m².g⁻¹, un volume poreux de 0,22 mL.g⁻¹ et un diamètre de mésopores centré sur 8,3 nm. Il n'était pas possible de séparer les deux catalyseurs après test de transformation du sorbitol. Le Tableau 5 présente donc les caractérisations des mélanges mécaniques usés. Les valeurs théoriques des mélanges mécaniques frais sont notées entre parenthèses ; elles ont été calculées à partir des caractérisations des catalyseurs monofonctionnels analysés séparément.

Tableau 5. Propriétés physico-chimiques des mélanges mécaniques après test de transformation du sorbitol.

Mélange mécanique	Pt/ZrO ₂ + SiO ₂ -Al ₂ O ₃	Pt/ZrO ₂ + ZrO ₂ -WO _x (MEL)	Pt/ZrO ₂ + ZrO ₂ -WO _x	Pt/ZrO ₂ + Al ₂ O ₃ -WO _x	Pt/ZrO ₂ + TiO ₂ -WO _x (lot n°1)
Référence	106476	105077	105573	105523	105078
Analyse élémentaire (%masse)	0,57 % Pt (0,73) 19 % Zr (25) 27 % Al (25) 14 % Si (9) nd %C	0,70 % Pt (0,73) 62 % Zr (69) 5 % W (5) 0,5 % C	0,76 % Pt (0,73) 64 % Zr (69) 7,6 % W (5) 0,4 % C	0,67 % Pt (0,73) 24 % Zr (25) 5 % W (6) 35 % Al (32) 0,4 % C	0,69 % Pt (0,73) 23 % Zr (25) 7,1 % W (6) 35 % Ti (35) <0,3 % C
Dispersion du Pt (%)*	17 (58)	25 (58)	23 (58)	31 (58)	25 (58)
Phases cristallines	γ-Al ₂ O ₃ + kaolinite + ZrO ₂ monoclin.	ZrO ₂ monoclin. + tétragon.	ZrO ₂ monoclin. + tétragon.	γ-Al ₂ O ₃ + ZrO ₂ monoclin.	TiO ₂ rutile + ZrO ₂ monoclin.
Surface BET (m ² .g ⁻¹)	185 (238)	70 (74)	85 (75)	174 (183)	92 (96)
Volume poreux (mL.g ⁻¹)	0,45	0,22	0,21	0,36	0,31

* déterminée par titrage H₂-O₂

L'analyse élémentaire des mélanges mécaniques usés ne permet pas de mettre en évidence un lessivage des phases métalliques. En particulier, les teneurs en platine et en tungstène n'ont pas diminué de manière significative au cours du test. La teneur en carbone à la fin du test est faible pour tous les systèmes catalytiques

La dispersion du platine diminue de moitié dans tous les cas. Ce frittage de la phase métallique sera abordé dans la partie sur les catalyseurs métalliques (II.2.).

Il semblerait que les modifications texturales et structurales subies par les oxydes tungstés soient minimales, contrairement aux effets observés sur la silice-alumine déjà décrits précédemment (voir chapitre 3, partie I). Les phases cristallines identifiées par DRX correspondent à celles observées sur les catalyseurs frais. Les caractéristiques texturales (surfaces BET, volumes poreux, diamètres de pores moyens) évoluent peu. Sur la Figure 20, la superposition des distributions en taille de pores des catalyseurs monofonctionnels frais et des mélanges mécaniques usés montre que la porosité des oxydes tungstés est conservée au cours du test.

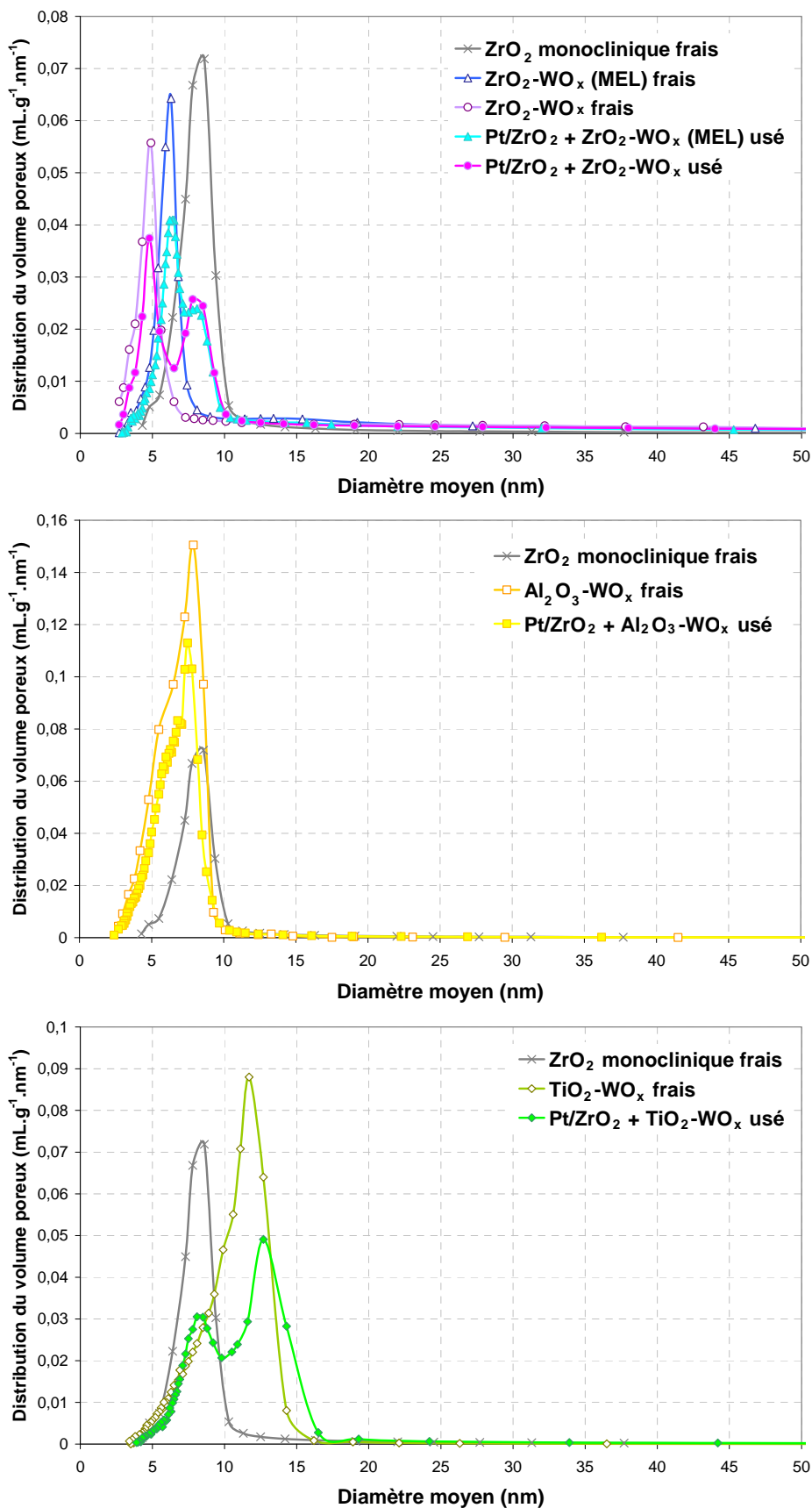


Figure 20. Distribution en taille de pores calculée par la méthode BJH-désorption pour les mélanges mécaniques oxyde tungsté + Pt/ZrO₂, ainsi que pour les catalyseurs frais correspondants.

Les oxydes tungstés présentent donc une stabilité satisfaisante en milieu hydrothermal sur des temps sous charge de plusieurs dizaines d'heures. Contrairement à ce qui était attendu, les modifications les plus importantes (lessivage du tungstène) se produisent en milieu neutre. Un effet protecteur du pH acide ou encore des espèces en solution, notamment des polyols, est possible. Ce phénomène de stabilisation par le milieu réactionnel de la transformation du sorbitol a déjà été rapporté dans le cas de catalyseurs Pt/Al₂O₃.²⁷ Il faut noter que certaines caractérisations n'ont pas été réalisées faute de pouvoir séparer les composants du mélange mécanique. Il n'est donc pas possible de déterminer avec précision l'état du tungstène après test, notamment du point de vue de sa dispersion, de son état d'oxydation ou de la force des interactions avec le support.

I.2.3. Cas particulier : Évolution de TiO₂-WO_x en milieu réactionnel

L'oxyde de titane tungsté a été testé seul pour la transformation du sorbitol (voir partie III). Des caractérisations ont donc été réalisées sur le solide acide seul après une exposition prolongée au milieu réactionnel. Cependant, ces résultats ne sont pas représentatifs de l'évolution de la phase acide dans un test classique en présence d'un catalyseur métallique car les composés présents dans le milieu réactionnel ne sont pas les mêmes, comme le montre le Tableau 14 détaillant la composition de la phase aqueuse pour ce catalyseur acide seul ou en mélange avec Pt/ZrO₂. Le Tableau 6 rassemble les résultats obtenus après test, comparés aux caractérisations du catalyseur frais et après test de conversion du cyclohexanol en autoclave.

Tableau 6. Propriétés physico-chimiques des oxydes de titane tungstés frais, après test de conversion du cyclohexanol (-ST) et après test de transformation du sorbitol(-TSorb).

Catalyseur	TiO ₂ -WO _x (lot n°3)	TiO ₂ -WO _x -ST	TiO ₂ -WO _x -Tsub
Référence	105891	108314	107238
Teneur en W (%masse)	13,4 ± 0,3	12,1 ± 0,3	14,7 ± 0,3 *
Phases cristallines	TiO ₂ rutile, WO ₃	TiO ₂ rutile	TiO ₂ rutile
Surface BET (m ² .g ⁻¹)	125	127	127
Volume poreux (mL.g ⁻¹)	0,37	0,38	0,35
Diamètre de pores moyen (nm)	10,4	11,1	11,4
Acidité totale (μmol _{NH3} .g ⁻¹) ^a	376	378	355
Coke (%masse)	-	-	15
Durée du test	-	2 h	70 h
pH	-	5-6	2-3
Post-traitement	-	Séchage (110°C)	Combustion (530°C)

* Le test a été effectué sur le catalyseur TiO₂-WO_x (lot n°4) qui contenait 14,7%_{masse} de W à l'origine.

Les propriétés physico-chimiques de l'oxyde de titane tungsté sont conservées au cours du test de transformation du sorbitol. La teneur en tungstène qui avait légèrement diminué au cours du test de conversion du cyclohexanol est ici maintenue ; aucun lessivage du tungstène n'a donc eu lieu. Les caractéristiques du support oxyde de titane sont également préservées. Une teneur importante en carbone est mesurée à la fin du test, causée par la formation d'espèces poly-insaturées.

Concernant les espèces réductibles présentes sur le support, un épaulement apparaît à 400°C sur le profil TPR de l'oxyde de titane dopé au tungstène après le test de transformation du sorbitol (Figure 21), indiquant une modification de la réductibilité du tungstène de surface. Une modification des interactions tungstène-support pourrait par exemple avoir eu lieu pendant le test.

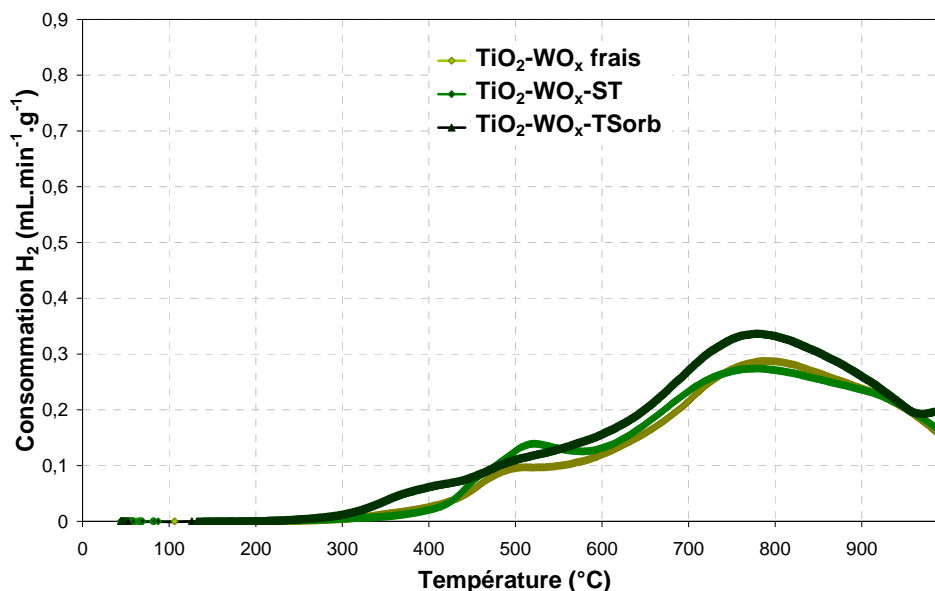


Figure 21. Profils TPR des oxydes de titane tungstés frais, après test de conversion du cyclohexanol et après test de transformation du sorbitol.

Ces modifications mineures du tungstène de surface se traduisent par une évolution du profil TPD_{NH_3} de l'oxyde de titane tungsté après test de transformation du sorbitol (Figure 22, courbes $\text{TiO}_2\text{-WO}_x$ (lot n°4) et $\text{TiO}_2\text{-WO}_x\text{-TSorb}$). Une légère diminution de l'acidité forte est observée.

Ainsi, l'oxyde de titane dopé au tungstène se montre plutôt stable lors de la transformation du sorbitol en phase aqueuse. Des modifications mineures du tungstène de surface se produisent, mais aucun élément ne permet de déterminer si elles sont liées à l'exposition au milieu réactionnel ou au post-traitement par combustion contrôlée. La formation de WO_3 à partir de W^{4+} lors de la combustion pourrait ainsi expliquer la petite perte de sites acides forts et la modification du profil TPR.

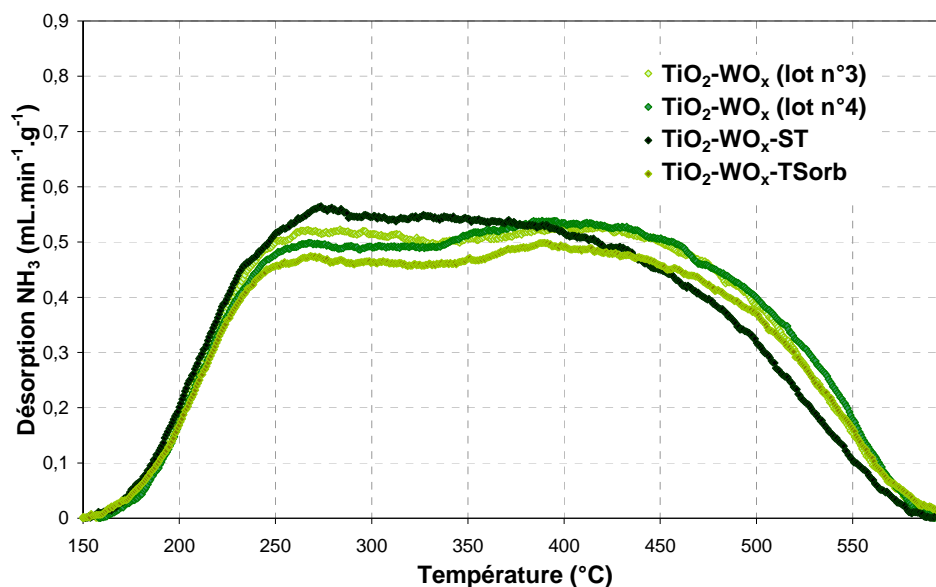


Figure 22. Profils TPD_{NH_3} des oxydes de titane tungstés frais, après test de conversion du cyclohexanol et après test de transformation du sorbitol.

I.3. Performances catalytiques

I.3.1. Caractérisation de l'acidité dans l'eau (déshydratation du cyclohexanol)

L'acidité en conditions hydrothermales des oxydes tungstés a été évaluée grâce à une réaction catalytique modèle : la déshydratation du cyclohexanol en phase aqueuse en autoclave (voir Figure 23). Le cyclohexanol a été choisi comme molécule modèle des alcools à 6 atomes de carbone, préférentiellement à l'hexanol qui est très peu soluble dans l'eau (6 g.L^{-1} contre 40 g.L^{-1}). Le test se déroule dans l'eau liquide, à 240°C , sous pression autogène de l'eau, avec une charge de cyclohexanol dans l'eau ($1\%_{\text{masse}}$) et un ratio massique charge/catalyseur de 100. Les conditions de test sont décrites en détail dans le chapitre 2, partie III.2.

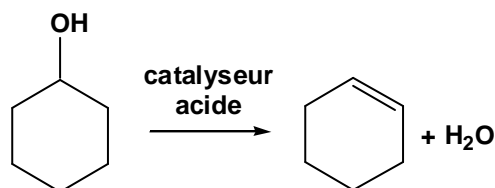
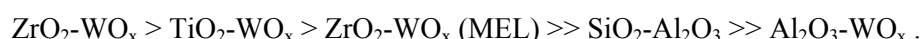


Figure 23. Réaction de déshydratation du cyclohexanol en cyclohexène.

Dans un premier temps, les catalyseurs acides ont été testés tels quels après calcination. Par la suite, les résultats de TPR ayant montré que les oxydes tungstés étaient partiellement réductibles, ces derniers ont donc été testés après réduction à 450°C sous flux d'hydrogène pur, c'est-à-dire dans les mêmes conditions que pour le test de transformation du sorbitol. La Figure 25 présente les résultats de

test de déshydratation du cyclohexanol sur les catalyseurs avec ou sans réduction préalable. Les résultats sont exprimés en terme de conversion ou de $\ln(1/(1-\text{conversion}))$ en fonction du temps, ce qui permet de mesurer la constante cinétique (pente de la droite) de la réaction de déshydratation, supposée d'ordre 1.

Sans réduction, les oxydes tungstés présentent tous une activité acide nettement supérieure à celle de la silice-alumine, à l'exception de l'alumine tungstée qui a une activité très faible. Dans ce cas, le fait qu'une partie du tungstène soit insérée dans l'alumine est probablement responsable de ce manque d'activité acide. L'activité acide diffère donc suivant la nature du support ou des espèces de surface. Le classement des oxydes par activité acide décroissante dans l'eau est le suivant :



Pour ce qui concerne la zirconie et l'oxyde de titane, cet ordre d'activité est corrélé à la teneur en tungstène, comme le montre la Figure 24. La condensation du tungstène tétraédrique a également un faible impact sur l'activité acide : $\text{ZrO}_2\text{-WO}_x$ contient des espèces tungstés très condensées et se situe légèrement au-dessus de la tendance, tandis que $\text{TiO}_2\text{-WO}_x$ qui contient des espèces tétraédriques moyennement condensées se situe légèrement en-dessous.

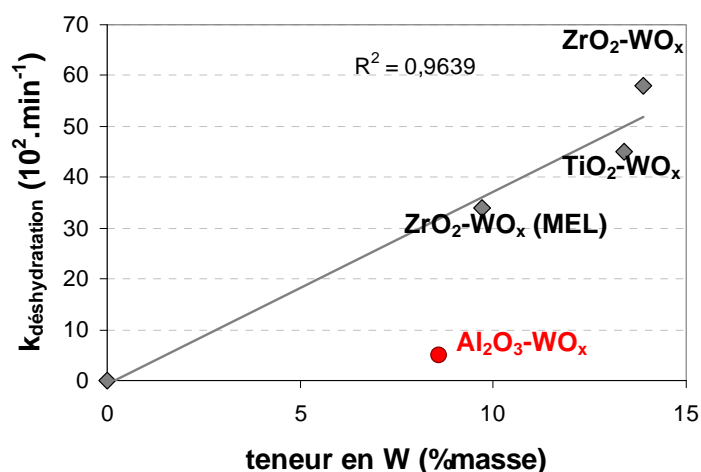


Figure 24. Corrélation entre teneur en tungstène et activité acide en phase aqueuse pour les oxydes tungstés à base de zirconie et de titane non réduits.

Il est important de noter que l'ordre d'acidité établi en phase aqueuse est très différent de celui observé en phase gaz par la TPD_{NH_3} . En effet, la silice-alumine et l'alumine tungstée possèdent de nombreux sites acides détectés par TPD_{NH_3} mais leur activité en phase aqueuse est faible voire nulle dans le cas de l'alumine tungstée. Une adsorption trop forte de l'eau pourrait modifier la quantité et la force des centres acides et/ou gêner l'adsorption du réactif comme cela a été montré dans le cas de la déshydratation du fructose.²⁴

Après réduction, un nivellement de l'acidité se produit : les zircons tungstés et l'oxyde de titane tungsté ont une forte activité acide assez comparable tandis que l'alumine tungstée voit son activité acide encore s'affaiblir.

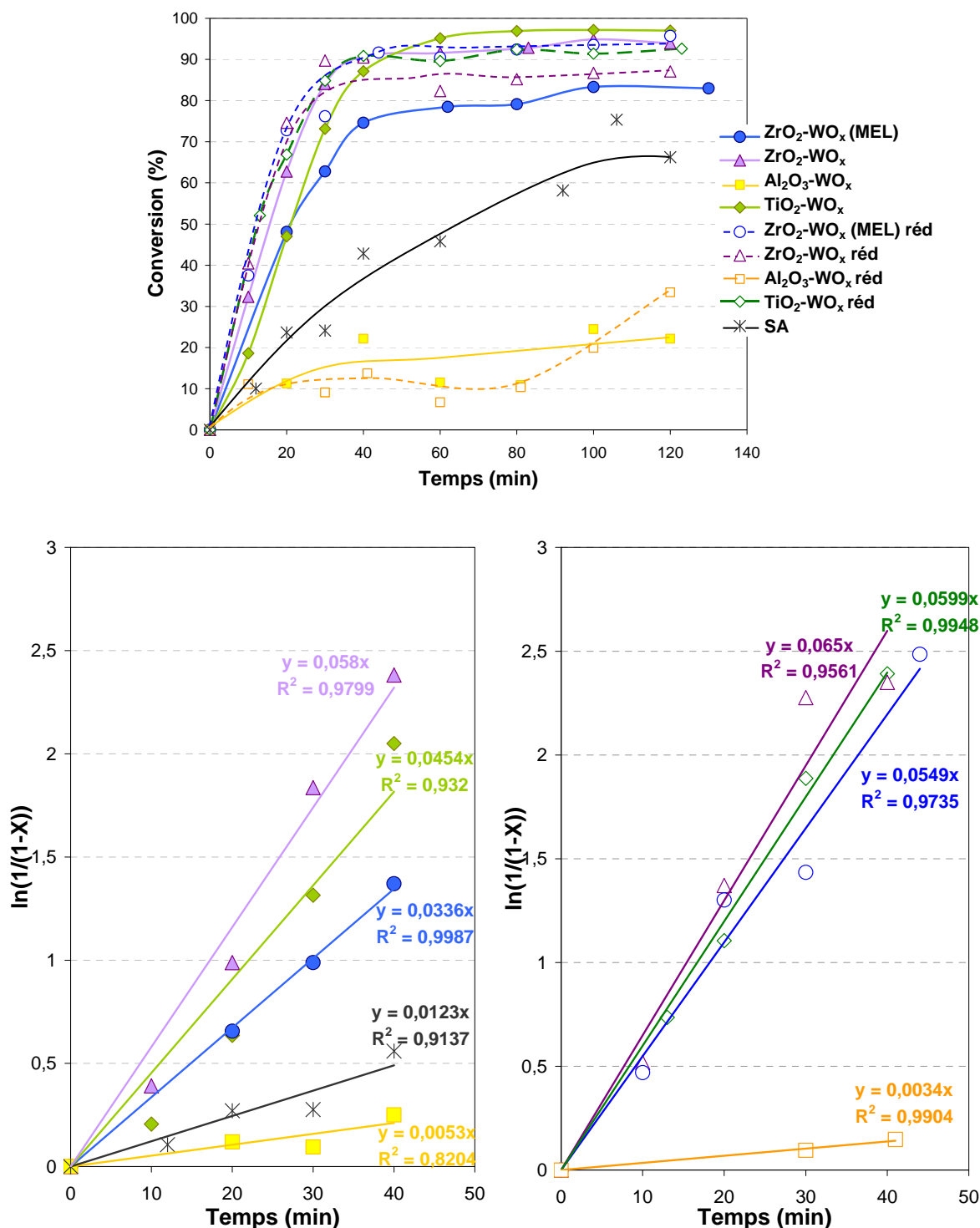


Figure 25. Résultats du test de déshydratation du cyclohexanol dans l'eau. En haut : conversion en fonction du temps pour tous les catalyseurs acides. En bas, à gauche : $\ln(1/(1-X))$ en fonction du temps pour les catalyseurs acides sans réduction. En bas, à droite : $\ln(1/(1-X))$ en fonction du temps pour les oxydes tungstés réduits à 450°C. L'équation de la droite de régression linéaire ainsi que le coefficient de corrélation R sont notés sur les graphes.

La comparaison entre catalyseurs pré-réduits ou non montre que la réduction a un impact sur l'acidité dans l'eau et conduit à un nivellement des différentes activités acides : les zircons tungstés et l'oxyde de titane tungsté réduits se retrouvent au même niveau de forte activité acide tandis que l'alumine tungstée maintient sa faible activité acide. Dans le cas de $\text{TiO}_2\text{-WO}_x$, $\text{ZrO}_2\text{-WO}_x$ et $\text{ZrO}_2\text{-WO}_x$ (MEL), l'augmentation de l'acidité acide peut être corrélée avec la réduction des espèces W^{6+} observée en TPR aux alentours de 400-500°C ou avec le renforcement des interactions W^{4+} -support observé également en TPR sur les zircons tungstés. Les sites acides les plus actifs en phase aqueuse pourraient donc être ces sites W tétraédriques, présents en grande quantité. Dans le cas d' $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WO}_x$, l'absence d'effet promoteur de l'acidité par la réduction est liée à l'absence d'espèces réductibles à la surface du catalyseur.

En conclusion, le test de déshydratation du cyclohexanol apporte des éléments de compréhension importants sur l'acidité en phase aqueuse des oxydes dopés au tungstène :

- **L'acidité dans l'eau n'est pas corrélée à l'acidité en phase gaz mesurée par TPD_{NH_3} .**

En effet, les catalyseurs présentant l'acidité globale la plus importante en phase gaz après le test de déshydratation du cyclohexanol (voir partie I.2.1) sont l'alumine tungstée et l'oxyde de titane tungsté. Or l'alumine tungstée est celle qui conduit à l'activité acide la plus faible en phase aqueuse. Une inhibition de l'acidité de l'alumine tungstée par l'eau est donc probable.

- **L'acidité dans l'eau des oxydes tungstés est meilleure que celle de la silice-alumine de référence.**

Les oxydes dopés au tungstène présentent une acidité forte en phase aqueuse, à l'exception de l'alumine tungstée. De plus, les supports zircons et oxydes de titane sont relativement stables en conditions hydrothermales. La méthode consistant à doper un oxyde stable en phase aqueuse par le tungstène pour créer des sites acides est donc validée.

- **L'acidité dans l'eau des oxydes tungstés augmente après réduction**

La réduction d'une partie des espèces W^{6+} en espèces W^{4+} entraîne une augmentation de l'activité acide en phase aqueuse, ce qui signifie que les sites les plus actifs sont créés par des espèces W tétraédriques, considérées comme des acides de Lewis en phase gaz.

- **L'acidité dans l'eau des oxydes tungstés est liée à la teneur et à la dispersion du tungstène.**

Une corrélation existe entre teneur en tungstène et activité acide en phase aqueuse. Il faut noter que le catalyseur le plus actif présente également une bonne dispersion homogène du W sur la surface du catalyseur.

I.3.2. Transformation du sorbitol sur mélanges mécaniques

Les oxydes tungstés ont ensuite été testés en mélange mécanique avec le catalyseur métallique Pt/ZrO₂ (décrit dans la partie II.1) suivant le protocole expérimental défini pour le catalyseur de référence Pt/SA. Le mélange mécanique est réalisé en mélangeant manuellement des poudres de granulométrie contrôlée de chaque catalyseur monofonctionnel dans un pilulier. Ce mélange

mécanique est ensuite dilué dans du SiC pour atteindre le volume de lit catalytique souhaité, soit 12 cm³ (voir chapitre 2, partie III.3).

La zircone monoclinique utilisée comme support du catalyseur métallique est supposée non acide et inactive pour la réaction étudiée. L'absence d'activité acide en phase aqueuse a été vérifiée par le test de conversion du cyclohexanol décrit plus haut. En conséquence, elle n'est pas prise en compte dans le calcul de la PPH. Par exemple, le mélange catalytique Pt/ZrO₂ + SA précédemment décrit d'une masse réelle de 6 g est rapporté à une masse de catalyseur actif de 4 g dans le calcul de la PPH car les 2 g de ZrO₂ sont considérés comme inertes.

Enfin, la comparaison des oxydes dopés au tungstène a été effectuée à masse de catalyseur acide égale, à iso-température et à iso-PPH. Ces conditions permettent d'évaluer l'effet de la surface spécifique et de la dispersion du tungstène sur la réactivité. Les solides étudiés étant tous mésoporeux, il est supposé que la diffusion intra-granulaire varie peu d'un solide à l'autre.

Les mélanges mécaniques sont notés M/ZrO₂ + AC (M = Pt, Pd, Ir ; AC = SiO₂-Al₂O₃ ou oxyde tungsté). Sauf indication contraire, les proportions de mélange sont 1:2 soit 4 g de solide acide + 250 µmol de métal.

I.3.2.1. Validation du protocole de mélange mécanique

Afin de valider le protocole de mélange mécanique et de vérifier que la proximité sites acides - sites métalliques n'est pas déterminante pour la réaction, le catalyseur de référence 2,4%Pt/SA:SA (50:50) a été comparé au mélange mécanique 2,2%Pt/ZrO₂ + SA (33:67) qui contient la même quantité de platine et de silice-alumine.

La Figure 26 présente la distribution globale du carbone en sortie de test pour ces deux systèmes catalytiques. Le mélange Pt/ZrO₂ + SA est légèrement moins actif que le mélange Pt/SA:SA, mais les distributions restent proches. À 240°C, PPH = 2 h⁻¹ la proportion d'hydrocarbures diminue au profit de la proportion de mono-oxygénés et surtout de CO₂ pour le système catalytique Pt/ZrO₂ + SA. La dernière étape de transformation du sorbitol consistant à déshydrater-hydrogéner les alcools en hydrocarbures est donc sensible à la proximité site acide-site métallique : les alcools sont décarbonylés plus rapidement qu'ils ne sont déshydratés lorsque les sites métalliques et acides sont éloignés. En effet, l'étape finale de formation des alcools ayant lieu sur le métal (hydrogénation), la déshydratation requiert un nouveau transfert vers les sites acides ce qui n'est pas le cas de la décarbonylation.

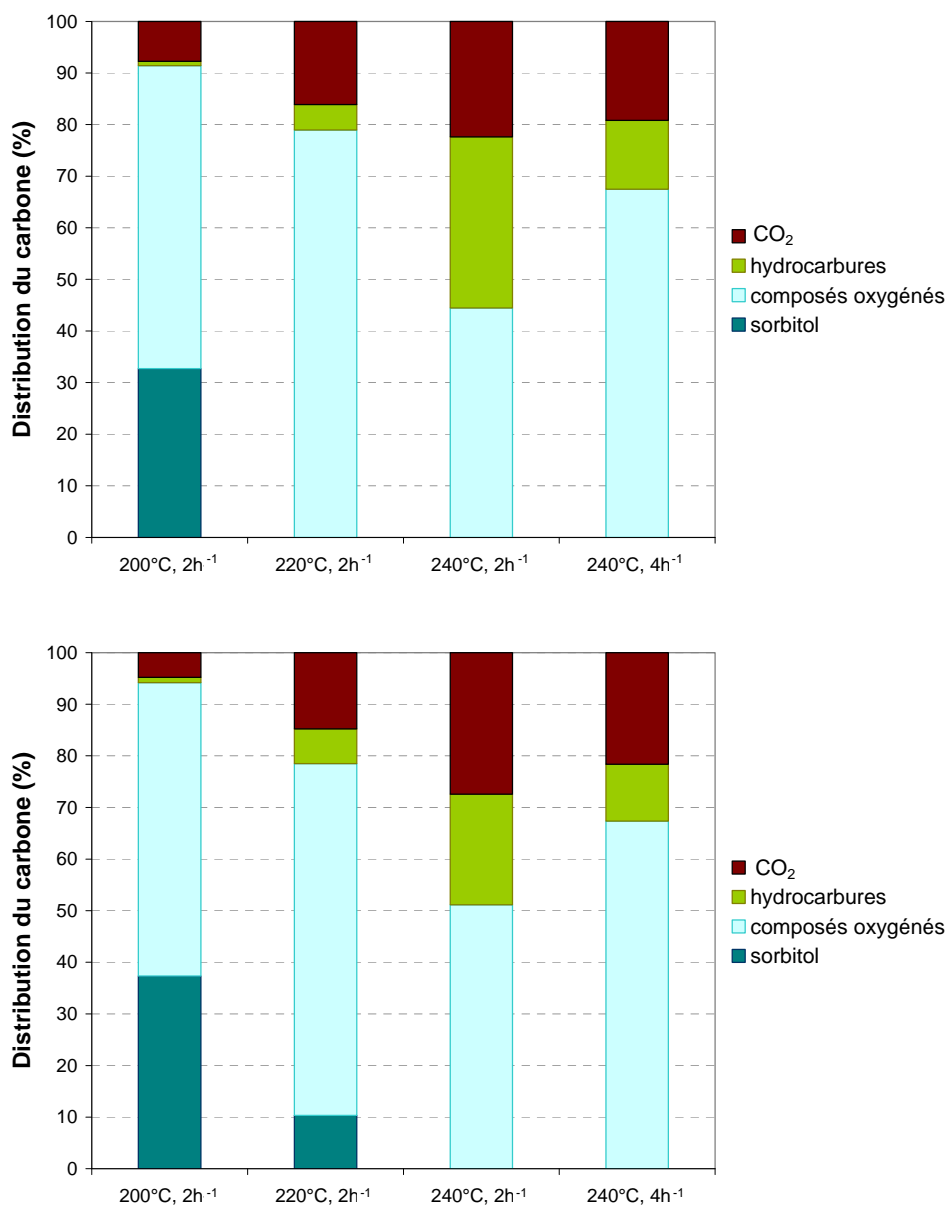


Figure 26. Distribution du carbone dans l'effluent global du test de transformation du sorbitol avec le mélange catalytique 2,4%Pt/SA:SA (50:50) (en haut) et le mélange catalytique 2,2%Pt/ZrO₂:SA (en bas) en fonction de la température et de la vitesse spatiale.

Il est intéressant d'observer que la distribution du carbone au sein des hydrocarbures (Figure 27) subit le même phénomène : les distributions sont très proches pour les deux systèmes catalytiques, sauf à 240°C, PPH = 2 h⁻¹, où la sélectivité en hydrocarbures C5-C6 est plus faible pour Pt/ZrO₂ + SA.

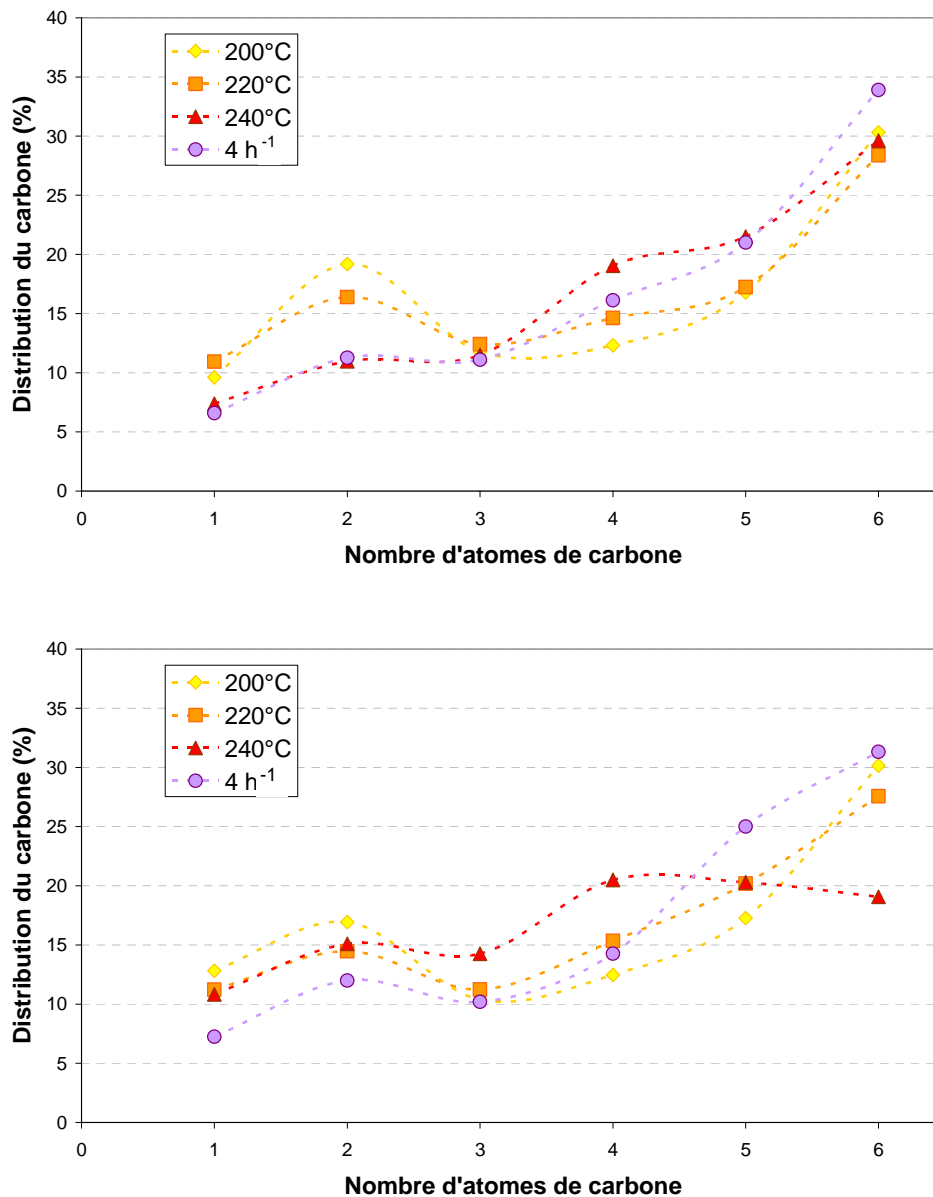


Figure 27. Distribution du carbone dans les hydrocarbures lors du test de transformation du sorbitol avec le mélange catalytique 2,4%Pt/SA:SA (50:50) (*en haut*) et le mélange catalytique 2,2%Pt/ZrO₂:SA (*en bas*) en fonction de la température et de la vitesse spatiale.

Concernant la distribution du carbone dans les alcools (Figure 28) et plus généralement dans la phase aqueuse, aucune différence notable n'est observée entre les deux systèmes catalytiques.

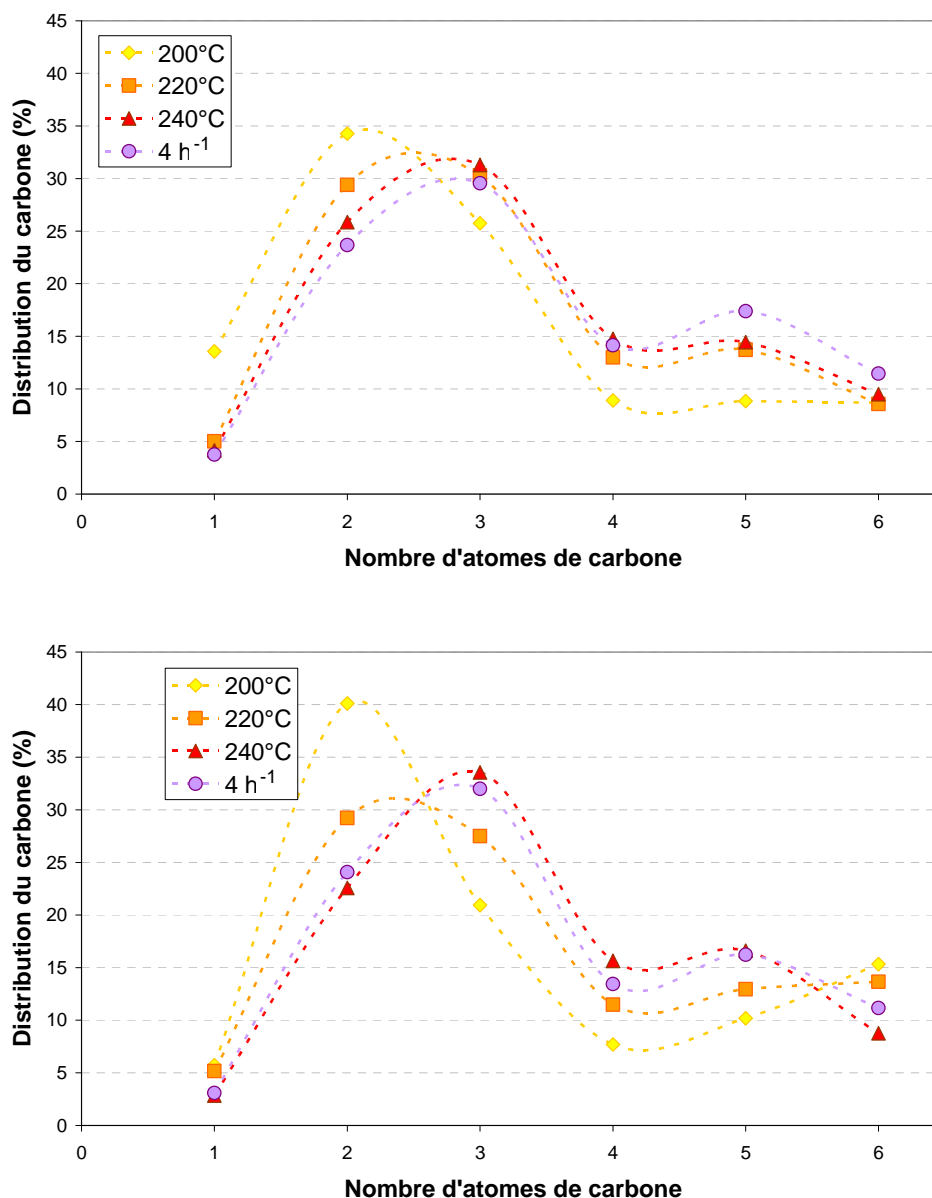


Figure 28. Distribution du carbone dans les alcools lors du test de transformation du sorbitol avec le mélange catalytique 2,4%Pt/SA:SA (50:50) (en haut) et le mélange catalytique 2,2%Pt/ZrO₂:SA (en bas) en fonction de la température et de la vitesse spatiale.

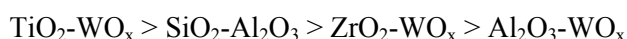
La comparaison des systèmes catalytiques Pt/SA:SA (50:50) et Pt/ZrO₂ + SA montre que le protocole de mélange mécanique est pertinent pour la réaction de transformation du sorbitol, pour laquelle la proximité site acide-site métallique n'est pas déterminante. Cependant, lorsque l'avancement de la réaction est maximal, c'est-à-dire à 240°C, PPH = 2 h⁻¹ dans nos conditions, la compétition déshydratation (catalyse acide)/décarbonylation (catalyse métallique) est modifiée par la distance site acide - site métallique : l'éloignement de ces sites favorise la rupture C-C par décarbonylation au détriment de la rupture C-O par déshydratation et entraîne par conséquent un rendement CO₂ légèrement plus important et une sélectivité en hydrocarbures C5-C6 légèrement plus

faible. Ceci ne devrait pas fondamentalement perturber le classement en activité et en sélectivité des solides étudiés.

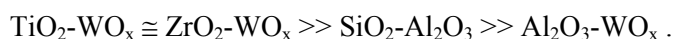
I.3.2.2. Étude des nouvelles phases acides

Les oxydes tungstés mélangés au catalyseur métallique Pt/ZrO₂ ont été testés en transformation du sorbitol. La Figure 29 présente la distribution du carbone dans l'effluent global pour différents mélanges mécaniques à base de Pt/ZrO₂ et d'un solide acide, à différentes températures et vitesses spatiales.

La première différence notable est que la conversion du sorbitol à 200°C varie en fonction du solide acide utilisé. Or il a été montré dans la littérature que les premières étapes de la transformation du sorbitol étaient deux réactions de déshydratation successives formant l'isosorbide à partir de sorbitol.²⁷ La conversion du sorbitol est donc liée à l'activité acide du système catalytique bifonctionnel, bien que la cinétique des étapes suivantes du mécanisme influence aussi ce résultat. Le classement des solides acides par conversion décroissante à 200°C est le suivant :



Ce classement est quelque peu différent de celui obtenu lors du test d'acidité sur molécule modèle en phase aqueuse en autoclave, qui était, par ordre d'activité décroissante après réduction :

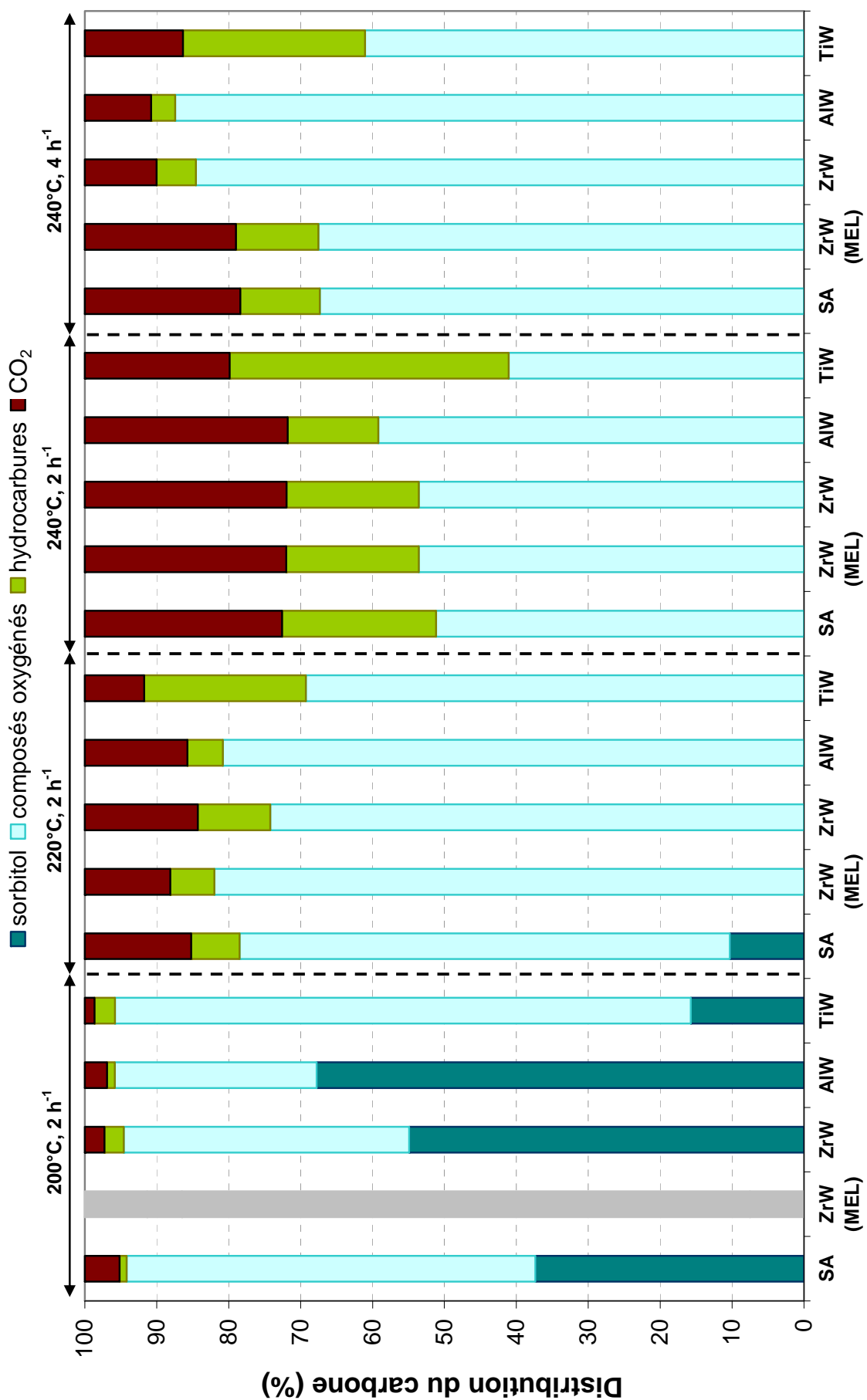


La phase ZrO₂-WO_x n'est donc pas aussi active qu'attendu.

La principale différence entre ces deux tests est la durée d'exposition au milieu hydrothermal : le test d'acidité modèle mesure l'activité dans les premières dizaines de minutes après le contact eau-catalyseur tandis que le test de transformation du sorbitol donne des résultats après plusieurs heures en milieu eau liquide. Une désactivation du catalyseur ZrO₂-WO_x est donc envisagée. Bien que les caractérisations post-test ne montrent aucune modification flagrante, des modifications de l'oxydation du tungstène ou encore de sa dispersion pourraient avoir lieu.

Dans le cas de l'alumine tungstée, l'activité était très faible lors du test d'acidité modèle. Lors de la transformation du sorbitol, la conversion est plus faible que pour les autres solides acides (32%) mais elle est loin d'être négligeable, ce qui montre que les polyols sont plus faciles à déshydrater que les mono-alcools, comme cela avait été avancé dans l'étude bibliographique (voir chapitre 1, partie II).

Figure 29. Page suivante : distribution du carbone dans l'effluent global du test de transformation du sorbitol avec les mélanges catalytiques Pt/ZrO₂ + SiO₂-Al₂O₃ (noté SA), Pt/ZrO₂ + ZrO₂-WO_x (MEL) (noté ZrW (MEL)), Pt/ZrO₂ + ZrO₂-WO_x (noté ZrW), Pt/ZrO₂ + Al₂O₃-WO_x (noté AlW) et Pt/ZrO₂ + TiO₂-WO_x (noté TiW).



La répartition du carbone entre composés oxygénés, hydrocarbures et CO₂ varie en fonction de la nature du solide acide.

De manière générale, la proportion de CO₂ est peu influencée par la nature du solide acide, ce qui confirme que le CO₂ est issu de réactions de décarbonylation/décarboxylation catalysées par le platine. Cependant, dans le cas de l'oxyde de titane tungsté, la proportion de CO₂ produit est toujours plus faible que pour les autres systèmes catalytiques et le ratio hydrocarbures/CO₂ est toujours le meilleur quelles que soient les conditions opératoires, ce qui met en évidence un effet positif de l'oxyde de titane tungsté sur la compétition rupture C-C/rupture C-O.

À PPH = 2 h⁻¹, 200°C, très peu de produits gazeux sont formés. La part des composés mono-oxygénés est corrélée à la conversion du sorbitol déjà décrite plus haut. L'augmentation de la température entraîne une augmentation de la part du CO₂ et des hydrocarbures et une diminution de la part des composés oxygénés pour les oxydes tungstés comme pour la silice-alumine. La part des hydrocarbures croît différemment suivant les oxydes tungstés et l'ordre de rendement en hydrocarbures croissant suivant peut être établi à 240°C :



L'effet de la vitesse spatiale est plus ou moins important suivant la nature du solide acide utilisé : l'augmentation de la vitesse spatiale entraîne une diminution de la part des hydrocarbures au profit des composés oxygénés dans tous les cas, sans effet sur le CO₂ pour la silice-alumine et pour ZrO₂-WO_x (MEL), tandis que pour les solides ZrO₂-WO_x, Al₂O₃-WO_x et TiO₂-WO_x une diminution de la part du CO₂ est observée. Par ailleurs, les solides acides ZrO₂-WO_x et Al₂O₃-WO_x voient leur part d'hydrocarbures et de CO₂ diminuer significativement plus que les autres.

La comparaison des distributions globales de carbone met donc en avant le comportement de l'oxyde de titane tungsté, qui est le solide acide menant au degré d'avancement le plus haut et influençant positivement la compétition rupture C-O/rupture C-C.

La Figure 30 représente les distributions du carbone dans les hydrocarbures pour les mélanges catalytiques Pt/ZrO₂ + solide acide, à différentes conditions opératoires. Plusieurs profils de sélectivité se dessinent : l'oxyde de titane tungsté conduit à une sélectivité forte pour les composés à 6 atomes de carbone, cette sélectivité diminuant quand la température augmente. Dans ce cas, la compétition rupture C-O par déshydratation exothermique/rupture C-C endothermique est claire. Le catalyseur acide favorise les ruptures C-O mais l'augmentation de température a un effet négatif sur cette compétition. À 240°C, PPH = 2 h⁻¹, la sélectivité C5-C6 diminue comme cela a déjà été observé pour le mélange mécanique Pt/ZrO₂+SA (voir partie I.3.2.1). Les zircons tungstés sont sélectives pour les composés de 4 à 6 atomes de carbone, en particulier pour les C4 à haute température. L'alumine tungstée présente plutôt une sélectivité en C1-C2 à basse température, et C1-C2 et C6 à haute température.

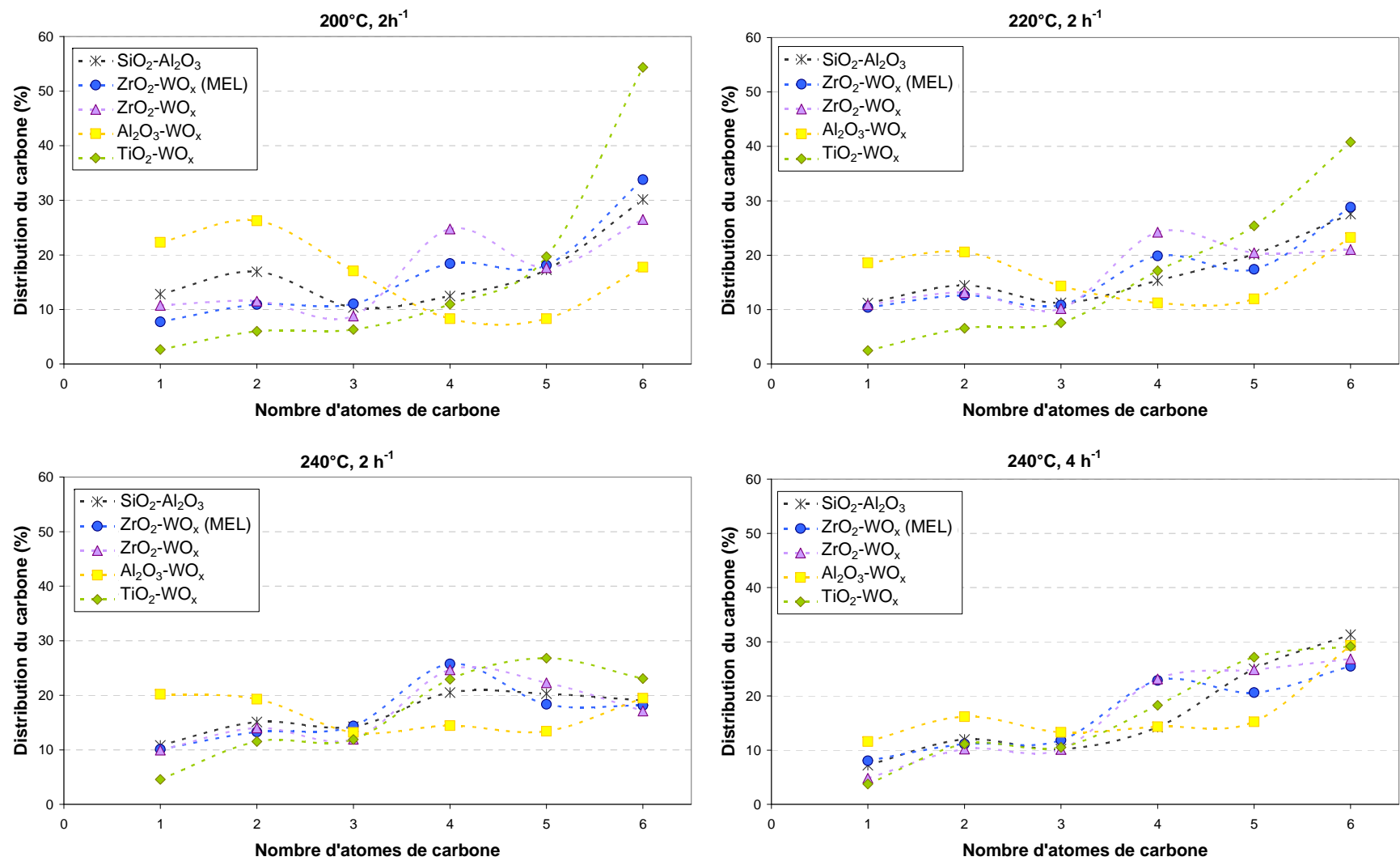


Figure 30. Distribution du carbone dans les hydrocarbures lors du test de transformation du sorbitol avec les mélanges catalytiques Pt/ZrO₂ + SiO₂-Al₂O₃, Pt/ZrO₂ + ZrO₂-WO_x (MEL), Pt/ZrO₂ + ZrO₂-WO_x, Pt/ZrO₂ + Al₂O₃-WO_x et Pt/ZrO₂ + TiO₂-WO_x.

La Figure 31 présente les distributions du carbone dans les alcools pour les mélanges catalytiques Pt/ZrO₂ + solide acide, à différentes conditions opératoires. Les composés à 2 ou 3 atomes de carbone et les composés à 5 ou 6 atomes de carbone sont les plus représentés. L'oxyde de titane tungsté est le solide acide le plus sélectif en alcools C5-C6, bien que cette sélectivité diminue lorsque la température augmente, comme pour les hydrocarbures. L'alumine tungstée est le composé le plus sélectif en C2-C3 et cette sélectivité se maintient quelles que soient les conditions opératoires. Les zircons tungstés conduisent à une sélectivité moyenne, avec notamment à basse température une forte proportion d'alcools en C2 pour la zircone ZrO₂-WO_x. La silice-alumine est peu sélective.

La description complète des composés oxygénés de la phase aqueuse varie elle aussi avec la nature du solide acide présent dans le système catalytique (Tableau 7). L'alumine tungstée est le solide qui conduit à la plus forte proportion d'alcools, notamment d'éthanol et de n-propanol. L'oxyde de titane tungsté est le catalyseur entraînant la proportion d'alcools la plus faible. Il produit en revanche des cétones et des hétérocycles à 6 atomes de carbone en quantité importante, ce qui met en évidence une déficience en site d'hydrogénation. Ces composés représentent donc un réservoir d'hydrocarbures C6 potentiels qui pourraient être produits si la phase métallique du catalyseur était suffisamment hydrogénante, ou par exemple si la réaction d'hydrogénation était facilitée en réduisant la distance sites métalliques-sites acides par l'imprégnation du platine directement sur l'oxyde de titane tungsté. Les zircons tungstés entraînent aussi la formation de composés insaturés, notamment de cétones à longue chaîne. Leur faible rendement en hydrocarbures C5-C6 pourrait donc provenir d'un problème au niveau de l'hydrogénation des cétones.

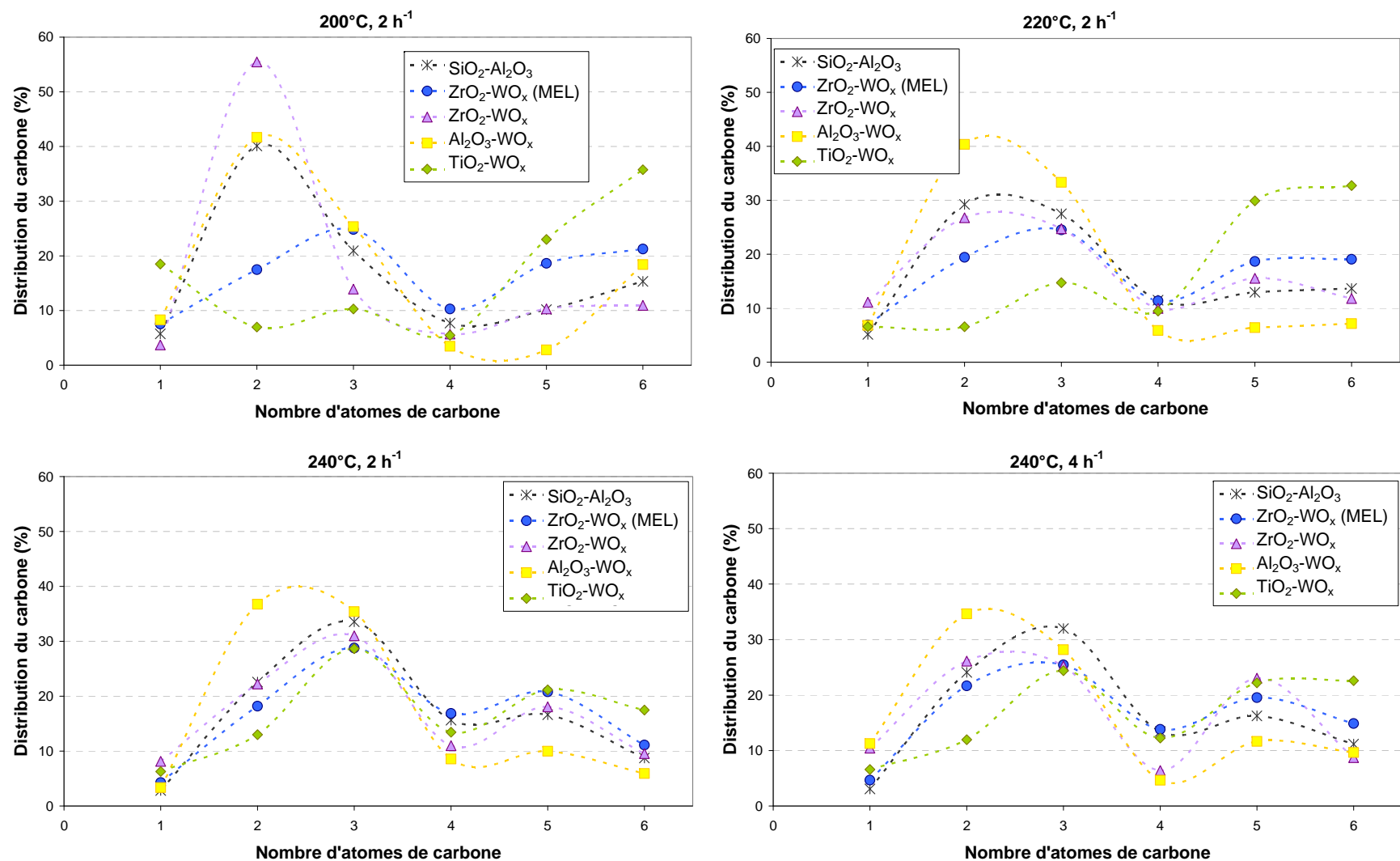


Figure 31. Distribution du carbone dans les alcools lors du test de transformation du sorbitol avec les mélanges catalytiques $\text{Pt/ZrO}_2 + \text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt/ZrO}_2 + \text{ZrO}_2\text{-WO}_x$ (MEL), $\text{Pt/ZrO}_2 + \text{ZrO}_2\text{-WO}_x$, $\text{Pt/ZrO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3\text{-WO}_x$ et $\text{Pt/ZrO}_2 + \text{TiO}_2\text{-WO}_x$.

Tableau 7. Distribution du carbone dans la phase aqueuse à 240°C, 2 h⁻¹.

Composé	Distribution du carbone dans la phase aqueuse (%)					
	Phase acide	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	ZrO ₂ -WO _x (MEL)	ZrO ₂ -WO _x	Al ₂ O ₃ -WO _x	TiO ₂ -WO _x
méthanol		1,8	2,5	3,7	2,5	2,6
éthanol		14,3	10,6	10,2	27,1	5,3
1-propanol		20,2	15,4	13,9	24,5	11,1
2-propanol		1,1	1,3	0,3	1,7	0,6
1-butanol		9,0	8,4	4,7	5,7	4,7
2-butanol		0,9	1,3	0,3	0,7	0,7
1-pentanol		9,2	10,0	7,8	6,7	7,4
2-pentanol		1,3	2,0	0,4	0,7	1,2
1-hexanol		2,9	2,6	3,0	2,2	4,2
2-hexanol		1,1	1,8	0,4	1,0	1,5
3-hexanol		0,9	1,5	0,3	0,7	1,1
2-méthylpentanol		0,2	0,2	0,4	0,2	0,3
TOTAL ALCOOLS		63,0	57,7	45,3	73,6	40,7
acétone		1,3	1,3	3,1	1,9	1,4
butanone		1,4	1,6	3,1	0,9	2,5
2-pentanone		1,8	2,4	3,7	0,9	2,9
3-pentanone		1,0	1,1	1,9	0,2	2,5
2-hexanone		2,3	3,6	4,3	1,8	6,3
3-hexanone		3,8	5,6	4,7	2,9	10,0
2-méthylcyclopentanone		0,7	1,3	5,2	0,8	1,8
TOTAL CÉTONES		12,3	16,9	26,0	9,3	27,5
tétrahydrofurane		0,8	0,9	0,6	0,3	0,7
2-méthyltétrahydrofurane		3,2	4,1	4,7	2,2	4,0
tétrahydropyrane		2,4	1,3	n.d.	1,2	n.d.
2-méthylfurane		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,2
2,5-diméthyltétrahydrofurane		2,3	4,7	5,0	2,5	7,5
2-méthyltétrahydropyrane		1,4	2,3	1,1	1,1	3,6
TOTAL HÉTÉROCYCLES		10,2	13,2	11,4	7,3	16,0
anhydrosorbitol		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
isosorbide		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
1,2,6-hexanetriol		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
1,2-hexanediol		n.d.	0,7	2,7	0,3	2,9
1,2-pentanediol		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
éthylène glycol		0,1	n.d.	0,3	n.d.	n.d.
1,2-propanediol		0,6	n.d.	2,8	0,2	<0,1
1,2-butanediol		0,4	0,5	1,1	0,6	0,3
5-méthyltétrahydrofuran-2-méthanol		2,3	n.d.	2,9	1,8	1,8
tétrahydropyran-2-méthanol		1,2	1,7	0,6	0,7	1,0
TOTAL POLY-OXYGÉNÉS		4,8	2,9	10,3	3,6	6,0
TOTAL ACIDES CARBOXYLIQUES		10,2	9,3	8,7	6,8	11,3
taux d'identification*		100	100	100	100	100
Rendement en oxygénés (%_{carbone})		44,6	44,3	47,0	45,4	30,5

n.d. : non détectable : indique qu'aucun pic n'est visible au temps de rétention attendu.

<0,1 : le composé a été identifié mais n'est pas quantifiable.

Les valeurs soulignées correspondent aux deux composés majoritaires de chaque famille.

* taux d'identification = $\Sigma(\text{composés identifiés})/\text{TOC} \times 100$. La méthode de quantification des composés oxygénés de la phase aqueuse étant semi-quantitative, il peut arriver que le taux d'identification soit supérieur à 100%, il est alors noté 100.

I.4. Conclusion

Les quatre oxydes tungstés préparés présentent des propriétés physico-chimiques différentes :

La zircone tungstée commerciale contient majoritairement du tungstène bien dispersé, de configuration tétraédrique (W^{4+}), en forte interaction avec le support. Le support zircone est sous forme tétragonale principalement. Les sites acides dosés par TPD_{NH_3} sont majoritairement des sites acides faibles et forts.

La zircone tungstée préparée au laboratoire (ZrO_2-WO_x) a des caractéristiques proches de la zircone tungstée commerciale. Elle diffère cependant sur plusieurs points : sa teneur en tungstène est plus élevée (14%_{masse} contre 10%_{masse}), les espèces W^{4+} sont globalement plus condensées, la part de zircone monoclinique dans le support est plus importante, et les sites acides forts sont moins nombreux.

Après réduction et exposition au milieu hydrothermal, les deux zircons tungstés ont des caractéristiques similaires. En particulier, la zircone tungstée préparée au laboratoire gagne des sites acides forts et très forts. Ce phénomène pourrait être lié à la réduction des espèces W^{6+} en W^{4+} , qui forment des sites acides forts. Un effet du milieu aqueux est également possible. Les zircons tungstés sont très actifs lors du test d'acidité modèle de déshydratation du cyclohexanol, probablement grâce au tungstène tétraédrique, réparti de manière homogène et bien dispersé. En revanche, leur activité lors du test de transformation du sorbitol est plus faible que ce qui était espéré. Le rendement en hydrocarbures, en particulier en hydrocarbures à longue chaîne, n'est pas meilleur que pour la silice-alumine de référence. Cependant, contrairement à la silice-alumine, la proportion d'espèces insaturées et spécialement de cétones à longue chaîne est importante, ce qui indique que l'étape limitante pourrait être ici l'hydrogénation des cétones.

L'oxyde de titane tungsté comporte du tungstène sous forme W^{4+} majoritairement mais également sous forme WO_3 . La répartition du tungstène sur la surface du catalyseur est hétérogène. Les espèces tungstées sont plus accessibles à la réduction que dans le cas des zircons tungstés, les interactions tungstène-support étant différentes. Ce catalyseur comporte beaucoup de sites acides forts à très forts. Il est également très stable en phase aqueuse. Sa forte activité lors du test d'acidité modèle conduit à de bons résultats en transformation du sorbitol, avec notamment un rendement en hydrocarbures à longue chaîne amélioré par rapport à la silice-alumine de référence. Il entraîne une faible production de mono-alcool, ce qui signifie que l'étape de déshydratation des mono-alcools n'est plus aussi limitante que pour le système catalytique de référence.

L'alumine tungstée possède peu de tungstène accessible en surface. Cependant, quelques espèces W^{4+} bien dispersées sont présentes. Ce solide présente une quantité importante de sites acides très faibles et faibles, ainsi que des sites acides forts. Du tungstène semble également s'être inséré sous la surface de l'alumine. Elle est très peu active lors du test d'acidité modèle, probablement à cause de l'insertion du tungstène dans l'alumine rendant inaccessibles les espèces tungstées. Lors du test de transformation du sorbitol, ce solide est également peu actif mais conduit à des sélectivités originales (alcools C2-C3) qui pourraient être liées à la présence de sites basiques fournis par l'alumine.

Le lien entre espèces tungstées et acidité mesurée par TPD_{NH_3} en phase gaz est complexe à établir. Les caractérisations des catalyseurs frais permettent cependant de proposer que les sites acides très forts correspondent à des atomes de tungstène en environnement tétraédrique, isolés ou en tous cas peu condensés, avec des interactions métal-support moyennes à faibles.

La comparaison des différents oxydes tungstés ($\text{ZrO}_2\text{-WO}_x$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WO}_x$, $\text{TiO}_2\text{-WO}_x$) testés en mélange avec Pt/ZrO_2 montre que la nature du solide acide modifie les rendements et les sélectivités obtenus lors du test de transformation du sorbitol. Deux solides montrent des comportements très différents de la silice-alumine de référence : l'alumine tungstée entraîne une forte production d'alcools courts tandis que l'oxyde de titane tungsté conduit à des rendements importants en hydrocarbures longs. **$\text{TiO}_2\text{-WO}_x$ sera donc utilisé comme phase acide optimale pour les tests de nouveaux métaux déposés sur zircone (Pd et Ir).**

Ces propriétés nouvelles ont fait l'objet de deux brevets d'invention.^{25, 26}

II. Nouvelles phases métalliques

II.1. Préparation de catalyseurs métalliques supportés sur zircone

Comme mentionné dans la partie précédente, le support choisi est une zircone monoclinique fournie par MEL Chemicals sous forme extrudée. La préparation des catalyseurs et le test de stabilité hydrothermale sont effectués sur les extrudés. Le test catalytique en lit fixe de conversion du sorbitol s'effectue sur de la poudre calibrée obtenue par broyage-tamissage des extrudés.

Les catalyseurs métalliques supportés sur zircone ont été préparés par des méthodes classiques d'imprégnation à sec de précurseurs métalliques chlorés en solution aqueuse (voir chapitre 2, partie I.3). La teneur en métal visée est de $125 \mu\text{mol}_{\text{métal}} \cdot \text{g}^{-1}$. Avant l'imprégnation, la zircone est calcinée à 400°C pour activer la surface du support. Après l'imprégnation et une étape de maturation de quelques heures, les catalyseurs sont séchés, calcinés sous flux d'air sec et réduits sous hydrogène (Tableau 8).

Tableau 8. Traitements thermiques des catalyseurs monométalliques.

Catalyseur	Référence	Précurseur	Calcination	Réduction
Pt/ZrO ₂	104179 107228	H ₂ PtCl ₆	520°C, 2h	450°C, 2h30
Pd/ZrO ₂	105897	PdCl ₂ + HCl	400°C, 3h	150°C, 2h30 450°C, 2h30
Ir/ZrO ₂	106414	H ₂ IrCl ₆	520°C, 2h	500°C, 2h30

Le Tableau 9 présente les résultats des caractérisations physico-chimiques réalisées sur les catalyseurs métalliques frais. Comme déjà mentionné dans la partie I.2.2, l'isotherme d'adsorption-désorption d'azote de la zircone monoclinique montre que ce support est de type mésoporeux, avec une surface spécifique relativement faible (moins de $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et des pores de 8,3 nm de diamètre en moyenne. L'imprégnation d'un métal n'affecte pas la texture du support : les isothermes d'adsorption-désorption d'azote sont parfaitement superposables (Figure 32), tout comme les distributions en taille de pores (Figure 33). Les diffractogrammes obtenus par DRX montrent que le support zircone est très majoritairement sous forme monoclinique ; une phase minoritaire tétragonale est cependant présente.

Tableau 9. Propriétés physico-chimiques des catalyseurs métalliques supportés sur zircone.

Catalyseur	ZrO ₂	Pt/ZrO ₂ (lot n°1)	Pt/ZrO ₂ (lot n°2)	Pd/ZrO ₂	Ir/ZrO ₂
Référence	97188	104179	107228	105897	106414
Teneur Pt, Pd ou Ir (%masse)	-	2,2	2,1	1,2	1,9
Teneur Cl (%masse)	-	2,1	1,2	nd	1,0
Dispersion (%) ^a	-	65	63	-	41
Phases cristallines	ZrO ₂ monoclin.	ZrO ₂ monoclin.	ZrO ₂ monoclin.	ZrO ₂ monoclin.	ZrO ₂ monoclin., Ir ^o
Surface BET (m ² .g ⁻¹)	79	75	74	68	72
Volume poreux (mL.g ⁻¹)	0,22	0,22	0,21	0,21	0,20
Diamètre de pores moyen (nm)	8,3	8,9	8,6	8,8	8,9

^a Dispersion calculée à partir des valeurs de titrage H₂-O₂ en utilisant l'équation : $\text{MH} + \frac{3}{4}\text{O}_2 \rightarrow \text{MO} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

Les teneurs réelles en métal représentent 80 % (cas de l'iridium) à 90% (cas du platine et du palladium) du métal introduit sous forme de solution de précurseur, du fait qu'une petite partie de la solution soit restée fixée aux parois du drageoir. La dispersion du métal a été évaluée par titrage H₂-O₂ pour le platine et l'iridium et par MET pour le palladium. Elle varie suivant la nature du métal : les catalyseurs à base de platine sont plutôt bien dispersés (63-65%) avec une taille moyenne de particules de 1,8 nm tandis que les catalyseurs à base d'iridium sont moyennement dispersés (41%) avec une taille moyenne de particules de 3,2 nm. Les particules de palladium sont difficiles à observer en MET du fait du faible contraste électronique (les masses atomiques du palladium et du zirconium sont proches, 106,42 et 91,22 g.mol⁻¹ respectivement), comme le montre la Figure 34. Des particules de Pd de 0,5 à 2 nm sont néanmoins visibles, tandis qu'aucune particule de plus de 5 nm n'a été détectée, ce qui laisse supposer une dispersion proche de celle du platine (60-70%).

L'imprégnation à sec a également conduit au dépôt de chlorures sur la surface de la zircone.

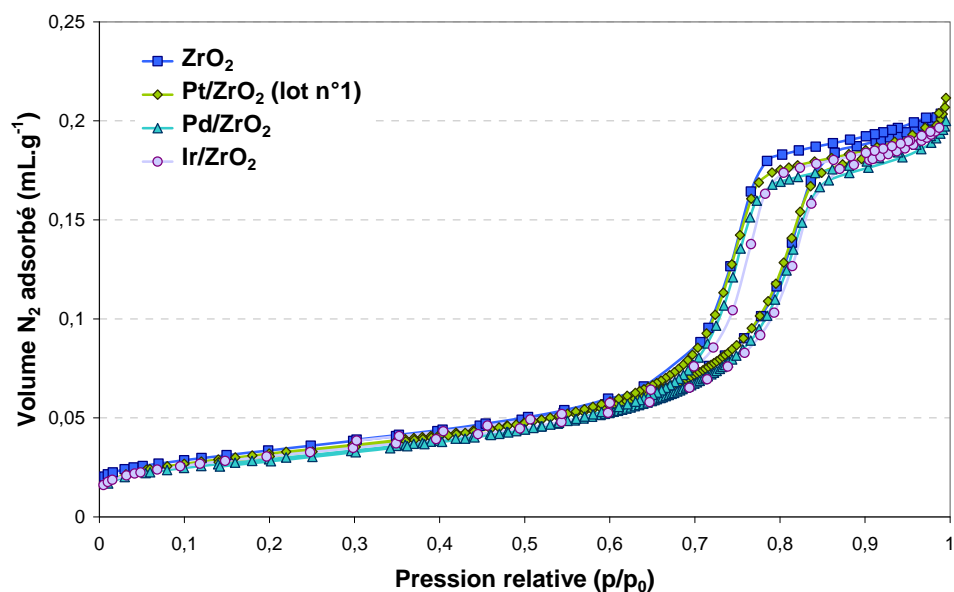


Figure 32. Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des catalyseurs métalliques supportés sur zircone.

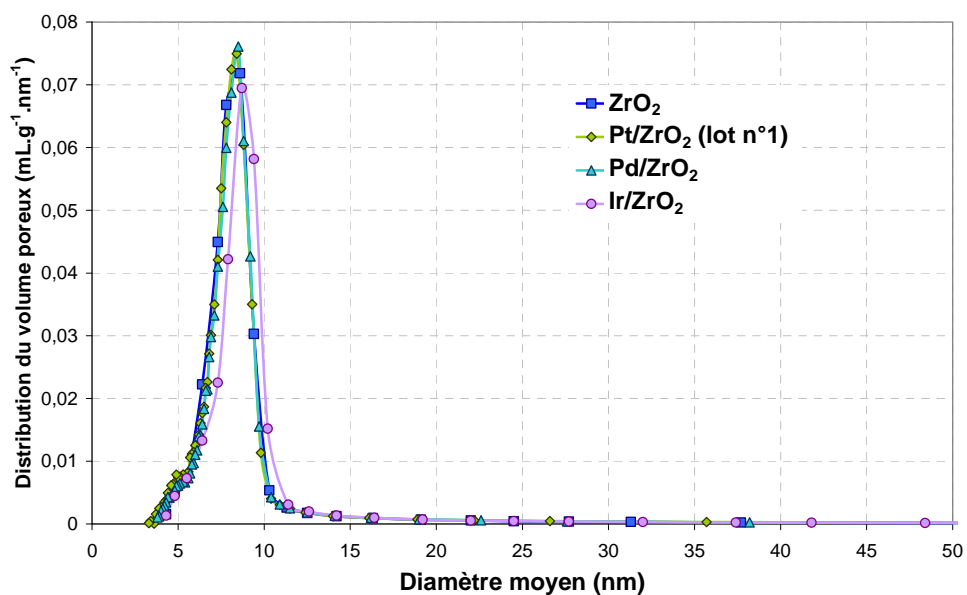


Figure 33. Distribution en taille de pores des catalyseurs métalliques supportés sur zircone.

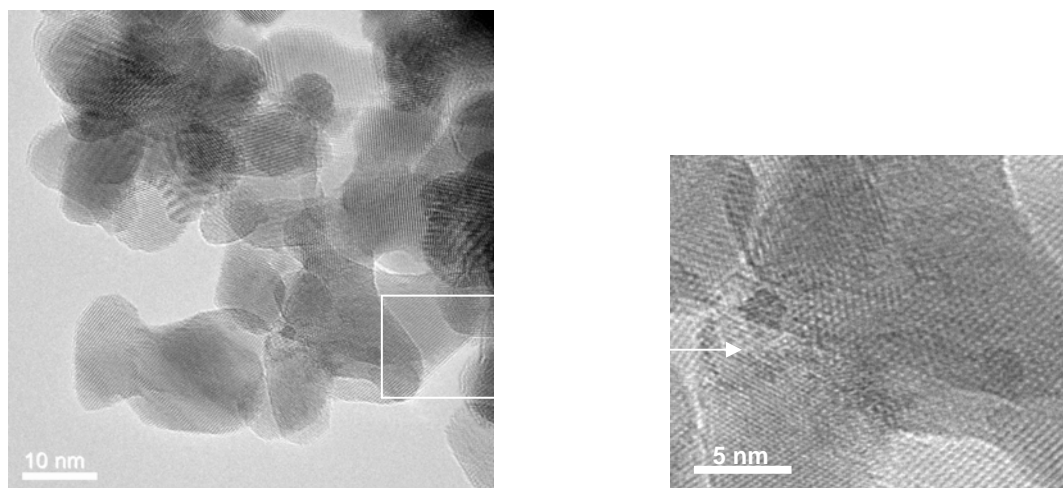


Figure 34. Cliché MET du catalyseur Pd/ZrO₂.

II.2. Comportement en milieu aqueux

II.2.1. En milieu neutre

Les catalyseurs monométalliques déposés sur zircone ont été soumis à un test de stabilité hydrothermale en phase aqueuse, en autoclave (225°C, 2h, eau liquide). Les résultats de caractérisations post-test sont présentés dans le Tableau 10. Les catalyseurs ont été simplement séchés après le test.

La teneur en métal est la même avant et après test pour le platine et l'iridium. Pour le palladium, une légère diminution de la teneur est mesurée mais elle est probablement due à l'erreur expérimentale : la minéralisation du catalyseur avant le dosage par ICP-OES n'était pas complète.

Tableau 10. Propriétés physico-chimiques des catalyseurs métalliques supportés sur zircone après test de stabilité hydrothermale en autoclave (225°C, 2h, eau liquide).

Catalyseur	Pt/ZrO ₂ -ST (lot n°1)	Pd/ZrO ₂ -ST	Ir/ZrO ₂ -ST
Référence	104234	106039	108318
Teneur Pt, Pd ou Ir (% _{masse})	2,1	0,9	1,8
Dispersion (%) ^a	53	-	19
Phases cristallines	ZrO ₂ monoclin., Pt°	ZrO ₂ monoclin., Pd°	ZrO ₂ monoclin., Ir°
Surface BET (m ² .g ⁻¹)	76	81	77
Volume poreux (mL.g ⁻¹)	0,20	0,21	0,20
Diamètre de pores moyen (nm)	8,9	8,2	8,2

^a Dispersion calculée à partir des valeurs de titrage H₂-O₂ en utilisant l'équation : $MH + \frac{3}{4}O_2 \rightarrow MO + \frac{1}{2}H_2O$

La dispersion de la phase métallique n'a pas été modifiée de manière significative par le milieu hydrothermal dans le cas du palladium. Dans le cas de l'iridium, une diminution de la dispersion est observée, qui correspond à un frittage des particules d'iridium : la taille moyenne des particules passe alors de 3,2 nm à 6,5 nm. Dans tous les cas, les diffractogrammes obtenus par DRX post-test présentent des petits épaulements attribuables à des cristallites de Pt^0 (épaulement de très faible intensité), Pd^0 , Ir^0 , respectivement (Figure 35).

Concernant le support zircone, aucune modification de la texture n'est observée : les isothermes d'adsorption-désorption d'azote des catalyseurs monométalliques après test de stabilité hydrothermale sont superposables à celle du support frais (Figure 36), de même pour les distributions en taille de pores (Figure 37).

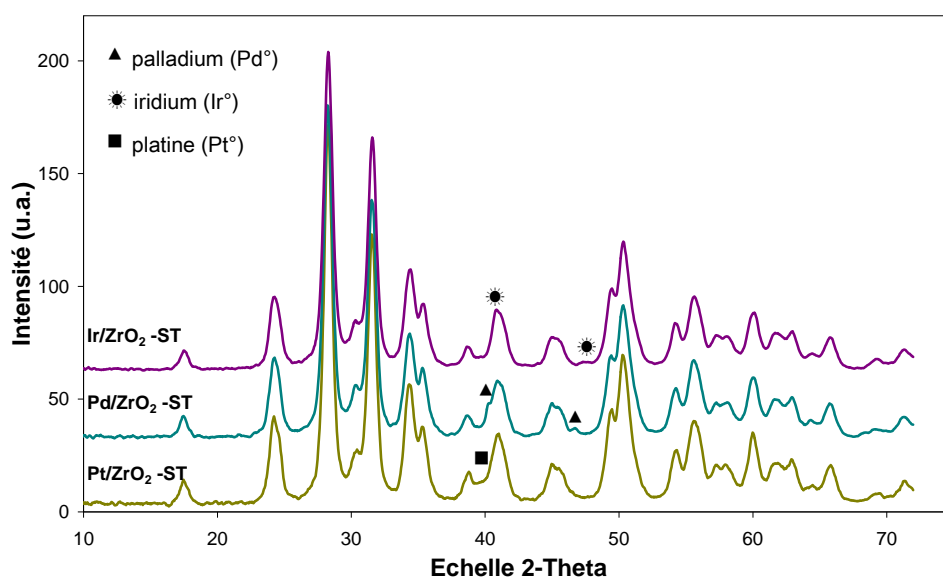


Figure 35. Diffractogrammes des catalyseurs Pt/ZrO_2 , Pd/ZrO_2 et Ir/ZrO_2 après test de stabilité hydrothermale.

Le support zircone est donc stable en milieu hydrothermal. La stabilité du support conduit à une stabilisation de la phase métallique dans le cas du palladium : pratiquement aucun frittage n'est observé contrairement au cas du platine supporté sur silice-alumine (voir chapitre 3, partie II). Les interactions métal-support jouent donc un rôle important dans le frittage du platine en phase aqueuse. Le caractère hydrophile du support peut également avoir un impact sur la stabilisation des particules métalliques. Dans le cas du palladium, la dispersion après test de stabilité hydrothermale n'a pas pu être évaluée faute de particules métalliques visibles en MET. Les particules métalliques sont donc probablement de petite taille. Dans le cas de l'iridium, un frittage s'est produit, conduisant à la formation de particules de taille moyenne proche de 6 nm.

En comparaison avec les catalyseurs à base de platine et/ou de ruthénium sur silice-alumine précédemment étudiés en milieu hydrothermal, les modifications provoquées par l'eau sont limitées dans le cas des catalyseurs métalliques à base de zircone. La méthode consistant à utiliser un support stable pour stabiliser la phase métallique s'avère donc pertinente.

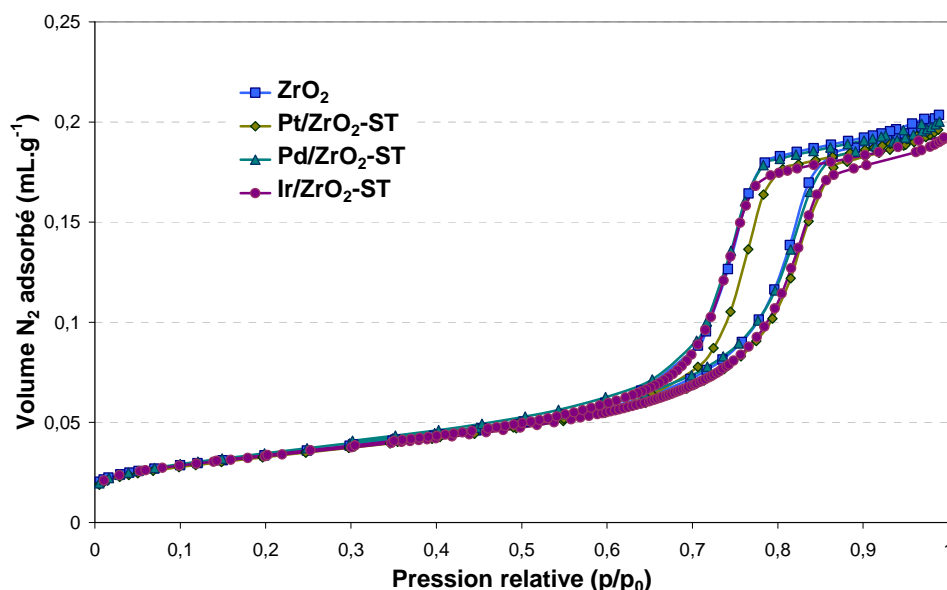


Figure 36. Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des catalyseurs monométalliques supportés sur zircane après un test de stabilité hydrothermale.

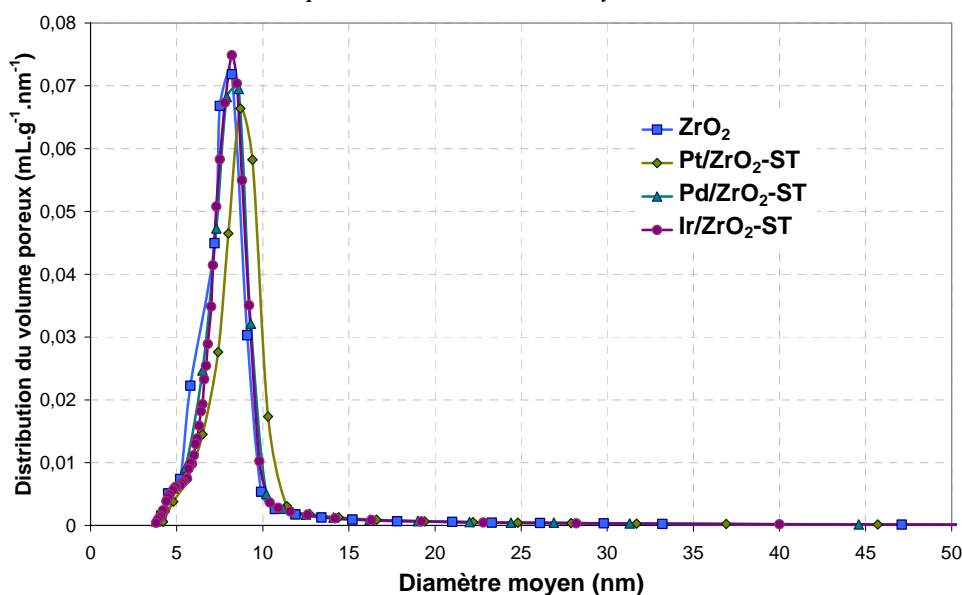


Figure 37. Distribution en taille de pores des catalyseurs monométalliques supportés sur zircane après un test de stabilité hydrothermale.

II.2.2. En milieu réactionnel acide

Les catalyseurs monométalliques supportés sur zircane ont été testés en transformation du sorbitol en phase aqueuse en mélange mécanique avec l'oxyde de titane tungsté, qui a été identifié comme la phase acide la plus intéressante (voir partie I de ce même chapitre). Malheureusement, il n'est pas possible de séparer les composants du mélange mécanique en sortie de réacteur. Les caractérisations de catalyseurs usés ont donc été effectuées sur l'ensemble du mélange.

Cependant, il est possible de calculer la contribution de chaque catalyseur dans le mélange mécanique pour la plupart des caractérisations. Ainsi, dans le Tableau 11, la teneur en métal et la dispersion ont été rapportées au seul catalyseur métallique. Pour la surface spécifique et le volume poreux, la contribution de l'oxyde de titane tungsté, calculée d'après les valeurs mesurées sur l'oxyde de titane tungsté seul après test de transformation du sorbitol, est soustraite. Ces valeurs sont données à titre indicatif et n'ont pas la précision des caractérisations réelles correspondantes. Le test de transformation du sorbitol sur l'oxyde de titane tungsté seul sera détaillé dans la partie suivante.

Tableau 11. Propriétés physico-chimiques des catalyseurs métalliques supportés sur zircone après un test de transformation du sorbitol en mélange mécanique avec l'oxyde de titane tungsté. Valeurs recalculées à partir des caractérisations de mélange mécanique $M/ZrO_2 + TiO_2-WO_x$ ($M = Pt, Pd, Ir$)

Catalyseur	TiO ₂ -WO _x -TSorb	Pt/ZrO ₂ -TSorb (lot n°1)	Pd/ZrO ₂ -TSorb	Ir/ZrO ₂ -TSorb
Référence	107238	105078	106475	106960
Teneur Pt, Pd ou Ir (%masse)	-	2,1	1,0	2,0
Dispersion (%) ^a	-	25	-	21
Phases cristallines	-	ZrO ₂ monoclin.	ZrO ₂ monoclin.	ZrO ₂ monoclin.
Surface BET (m ² .g ⁻¹)	127	64	84	49
Volume poreux (mL.g ⁻¹)	0,35	0,19	0,19	0,16
Carbone (%masse)	-	<0,3	<0,3	1,1

^a Dispersion calculée à partir des valeurs de titrage H₂-O₂ en utilisant l'équation : $MH + \frac{3}{4}O_2 \rightarrow MO + \frac{1}{2}H_2O$

Le dosage du métal sur les catalyseurs en sortie de test montre qu'aucun lessivage de la phase métallique ne s'est produit en milieu réactionnel, quelle que soit la nature du métal. En revanche, une diminution de la dispersion par rapport au catalyseur frais est observée dans le cas du platine et de l'iridium. Pour le catalyseur Pt/ZrO₂, un frittage des particules métalliques se produit donc en milieu réactionnel alors que le catalyseur était stable en milieu hydrothermal neutre. Il est donc probable que l'acidité du milieu réactionnel, la présence d'espèces polyols chélatantes ou la durée d'exposition aient joué un rôle dans la migration du platine sur la surface de la zircone. Pour le catalyseur Ir/ZrO₂, le frittage de la phase métallique est le même en milieu hydrothermal neutre et en milieu réactionnel, ce qui indique que c'est l'eau qui est le principal agent de déstabilisation. Enfin, dans le cas du palladium, la dispersion en sortie de test n'a pas pu être évaluée par MET, faute d'un nombre représentatif suffisant de particules de palladium observées.

Concernant la texture du support, en tenant compte de la grande incertitude sur le calcul de la contribution de chaque catalyseur dans le mélange mécanique, les données du Tableau 11 montrent que le support est peu modifié en terme de surface BET et de taille de pores. Lors de la désorption d'azote, les mélanges mécaniques présentent des distributions en taille de pores bimodales, résultant de la superposition des distributions obtenues sur le support zircone frais et sur l'oxyde de titane tungsté frais (Figure 38).

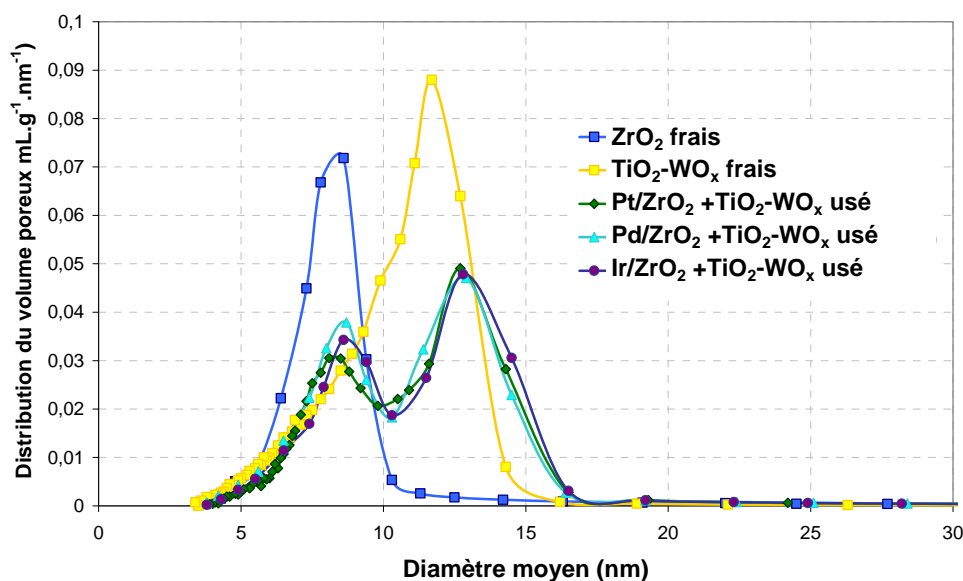


Figure 38. Distributions en taille de pores calculées par la méthode BJH-désorption pour les catalyseurs ZrO_2 (support) et TiO_2-WO_x frais, et pour les mélanges mécaniques après test de transformation du sorbitol $Pt/ZrO_2 + TiO_2-WO_x$, $Pd/ZrO_2 + TiO_2-WO_x$, $Ir/ZrO_2 + TiO_2-WO_x$.

Enfin, les diffractogrammes obtenus par DRX des mélanges mécaniques usés ne montrent pas d'évolution des pics de diffraction correspondant aux catalyseurs métalliques supportés sur zircone : la phase monoclinique reste majoritaire, aucun nouveau pic n'apparaît.

En conclusion, lors du test de transformation du sorbitol, les particules métalliques frittent mais ce frittage est moins important que pour les catalyseurs à base de silice-alumine. Le support zircone n'est pas affecté par le milieu hydrothermal, même en présence de nombreux produits réactionnels.

II.3. Transformation du sorbitol sur mélanges mécaniques

Les catalyseurs métalliques déposés sur zircone ont été testés en mélange mécanique avec l'oxyde de titane tungsté, identifié comme le solide acide optimal pour la transformation du sorbitol. La Figure 39 présente la distribution globale du carbone en sortie de test pour différents mélanges mécaniques à base de TiO_2-WO_x et d'un catalyseur métallique, à différentes températures et vitesses spatiales.

La conversion du sorbitol est modérément influencée par le métal car les premières étapes de la réaction sont catalysées uniquement par des sites acides. C'est pourquoi à 200°C la conversion du sorbitol varie entre 85% (en présence de Pt) et 65% (en présence de Pd). L'activité des sites métalliques entre en jeu à partir de la troisième étape de la réaction, c'est-à-dire lors de la transformation de l'isosorbide. La conversion globale sorbitol + anhydrosorbitol + isosorbide a donc été choisie comme indicateur de l'activité métal + acide du système catalytique. Le classement des métaux par ordre d'activité croissante est alors le suivant :

$$Pt > Pd > Ir \text{ à } 200^\circ C$$

$$Pt \gg Ir > Pd \text{ à partir de } 220^\circ C.$$

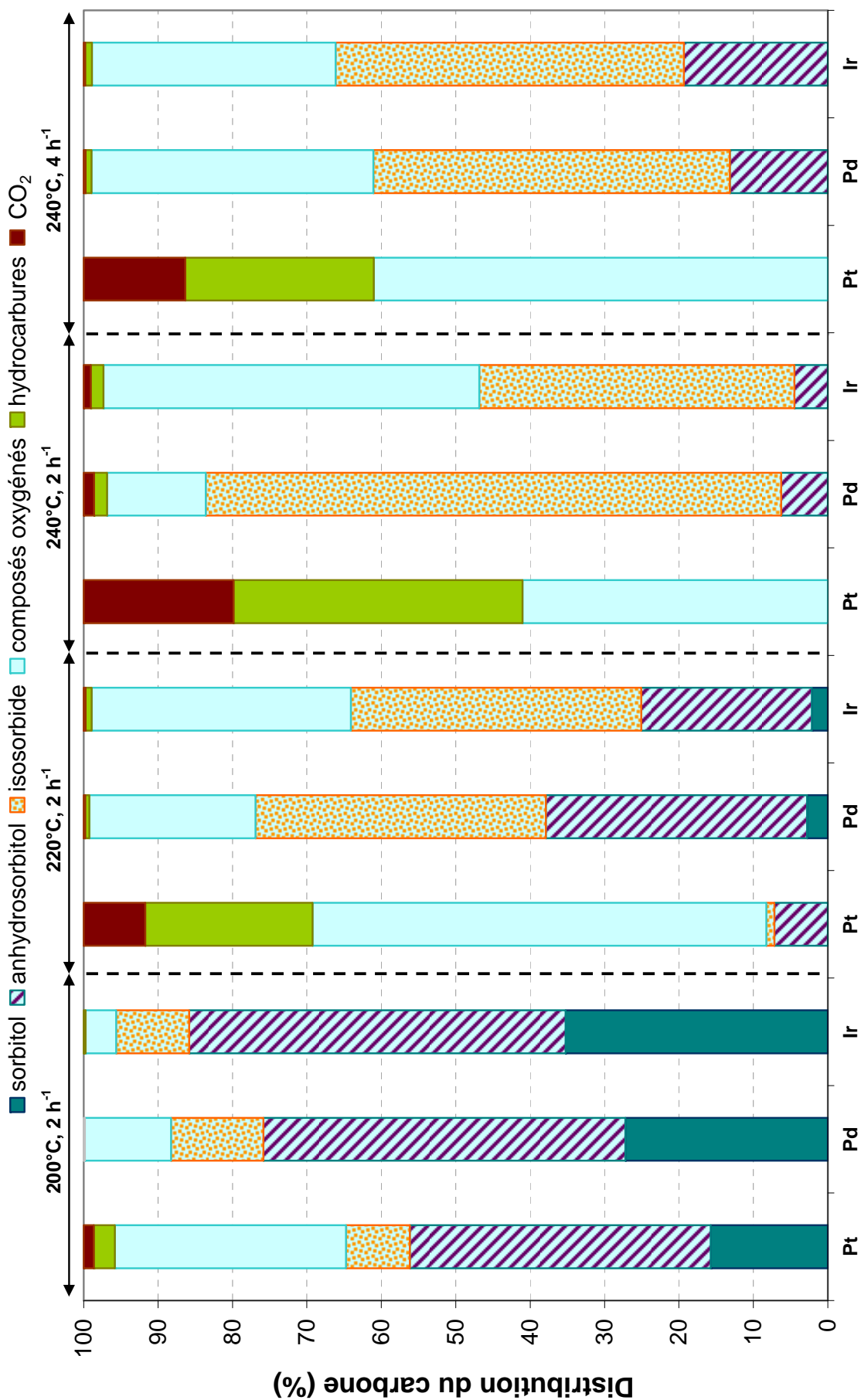
Le platine se révèle beaucoup plus actif que le palladium et l'iridium dès que la température atteint 220°C. Les deux derniers conduisent principalement à la formation de composés oxygénés, ce qui indique que les sites métalliques sont très peu actifs. Parallèlement, les réactions non désirées de rupture C-C entraînant la formation de CO₂ sont très limitées. Une forte production de CO a cependant été observée sur un mélange catalytique Pd/ZrO₂ + TiO₂-WO_x contenant plus de palladium que les mélanges dont il est question dans ce chapitre. Ce résultat indique que la formation de CO est probable dans le cas du palladium et fortement suspectée dans le cas de l'iridium.

À 240°C, la conversion globale sorbitol+anhydrosorbitol+isosorbide atteint seulement 16%_{carbone} en présence de palladium et 53%_{carbone} en présence d'iridium contre 100% lorsque le platine est présent. Le palladium et l'iridium conduisent cependant à de faibles rendements en hydrocarbures (1,5%_{carbone} environ) et en composés mono-oxygénés (6%_{carbone} pour le palladium et 14%_{carbone} pour l'iridium).

Les rendements en hydrocarbures et en composés mono-oxygénés sont si faibles que la comparaison des distributions du carbone à l'intérieur de ces familles (à base de Pd et Ir) à 200 et 220°C n'est pas possible. La distribution du carbone dans les hydrocarbures et les alcools à 240°C, 2 h⁻¹ est présentée sur les Figure 40 et Figure 41. Les distributions obtenues avec le platine sont également présentées, mais étant donnés les écarts de rendements, la comparaison entre ce métal et le palladium et l'iridium n'est pas vraiment pertinente.

Le palladium conduit à une forte proportion d'hydrocarbures C5-C6. L'iridium quant à lui conduit à une très forte sélectivité en n-pentane, ce qui indique un comportement mono-clivant déjà connu pour ce métal.²⁸ Concernant les alcools, le palladium comme l'iridium entraînent une forte production de pentanols.

Figure 39. Page suivante : distribution du carbone dans l'effluent global du test de transformation du sorbitol avec les mélanges catalytiques Pt/ZrO₂ + TiO₂-WO_x (noté Pt), Pd/ZrO₂ + TiO₂-WO_x (noté Pd), Ir/ZrO₂ + TiO₂-WO_x (noté Ir).



Le Tableau 12 présente la distribution du carbone dans la phase aqueuse à 240°C, 2 h⁻¹. Hormis l'isosorbide et l'anhydrosorbitol, les composés oxygénés majoritaires sont le pentanol quand l'iridium est présent, ce qui confirme sa forte sélectivité pour les composés en C5, et les composés insaturés de type cétones et hétérocycles dans le cas du palladium. De plus, dans le cas de l'iridium, le taux d'identification n'est que de 64%.

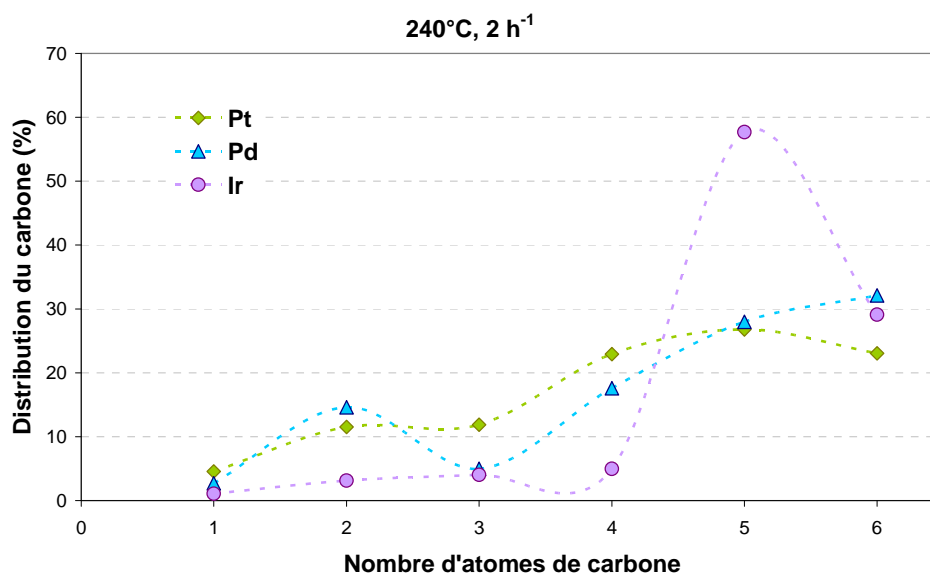


Figure 40. Distribution du carbone dans les hydrocarbures lors du test de transformation du sorbitol avec les mélanges catalytiques Pt/ZrO₂ + TiO₂-WO_x (noté Pt), Pd/ZrO₂ + TiO₂-WO_x (noté Pd), Ir/ZrO₂ + TiO₂-WO_x (noté Ir).

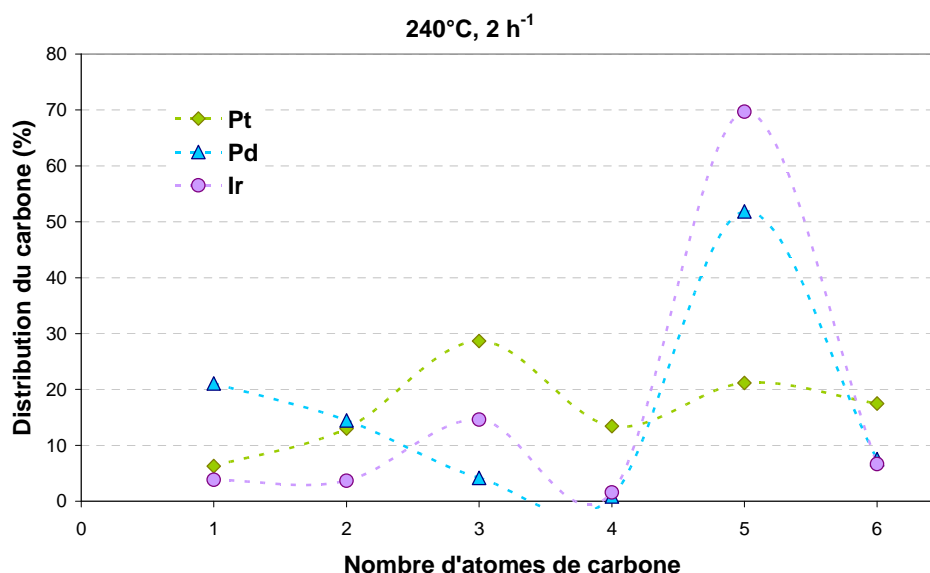


Figure 41. Distribution du carbone dans les alcools lors du test de transformation du sorbitol avec les mélanges catalytiques Pt/ZrO₂ + TiO₂-WO_x (noté Pt), Pd/ZrO₂ + TiO₂-WO_x (noté Pd), Ir/ZrO₂ + TiO₂-WO_x (noté Ir).

Tableau 12. Distribution du carbone dans la phase aqueuse à 240°C, 2 h⁻¹ lors du test de transformation du sorbitol avec les mélanges catalytiques M/ZrO₂ + TiO₂-WO_x.

Composé	Distribution du carbone dans la phase aqueuse (%)			
	Phase métallique	Pt/ZrO ₂	Pd/ZrO ₂	Ir/ZrO ₂
méthanol		2,6	<u>1,0</u>	0,3
éthanol		5,3	0,7	0,3
1-propanol		<u>11,1</u>	0,1	<u>0,8</u>
2-propanol		0,6	<0,1	0,3
1-butanol		4,7	<0,1	<0,1
2-butanol		0,7	n.d.	<0,1
1-pentanol		<u>7,4</u>	<u>2,4</u>	<u>5,0</u>
2-pentanol		1,2	n.d.	n.d.
1-hexanol		4,2	0,1	0,4
2-hexanol		1,5	n.d.	n.d.
3-hexanol		1,1	<0,1	n.d.
2-méthylpentanol		0,3	0,2	n.d.
TOTAL ALCOOLS		40,7	4,7	7,2
acétone		1,4	0,4	0,6
butanone		2,5	0,3	0,2
2-pentanone		2,9	0,3	0,2
3-pentanone		2,5	1,6	0,4
2-hexanone		<u>6,3</u>	0,5	0,3
3-hexanone		<u>10,0</u>	<u>2,3</u>	<u>0,5</u>
2-méthylcyclopentanone		1,8	<u>3,1</u>	<u>3,8</u>
TOTAL CÉTONES		27,5	8,6	6,0
tétrahydrofurane		0,7	<u>0,4</u>	0,2
2-méthyltétrahydrofurane		<u>4,0</u>	0,2	0,4
tétrahydropyrane		n.d.	0,2	<u>0,5</u>
2-méthylfurane		0,2	n.d.	n.d.
2,5-diméthyltétrahydrofurane		<u>7,5</u>	<u>0,6</u>	<u>1,4</u>
2-méthyltétrahydropyrane		3,6	<0,1	0,1
TOTAL HÉTÉROCYCLES		16,0	1,5	2,5
anhydrosorbitol		n.d.	<u>6,5</u>	4,6
isosorbide		n.d.	<u>79,8</u>	<u>43,5</u>
1,2,6-hexanetriol		n.d.	n.d.	n.d.
1,2-hexanediol		<u>1,5</u>	n.d.	n.d.
1,2-pentanediol		n.d.	n.d.	n.d.
éthylène glycol		n.d.	n.d.	<0,1
1,2-propanediol		<0,1	<0,1	<0,1
1,2-butanediol		0,1	n.d.	n.d.
5-méthyltétrahydrofuran-2-méthanol		<u>1,8</u>	n.d.	n.d.
tétrahydropyran-2-méthanol		1,0	0,1	0,1
TOTAL POLY-OXYGÉNÉS		4,5	86,4	48,3
TOTAL ACIDES CARBOXYLIQUES		11,3	1,1	0,1
taux d'identification*		100	100	64
Rendement en oxygénés (%_{carbone})		30,5	84,1	88,8

n.d. : non détectable : indique qu'aucun pic n'est visible au temps de rétention attendu.

<0,1 : le composé a été identifié mais n'est pas quantifiable.

Les valeurs soulignées correspondent aux deux composés majoritaires de chaque famille.

* taux d'identification = $\Sigma(\text{composés identifiés})/\text{TOC} \times 100$. La méthode de quantification des composés oxygénés de la phase aqueuse étant semi-quantitative, il peut arriver que le taux d'identification soit supérieur à 100%, il est alors noté 100.

Finalement, les catalyseurs à base d'Ir et Pd sont très peu actifs par rapport au Pt : le rendement en hydrocarbures est pratiquement nul quelles que soient les conditions opératoires. Dans le cas du palladium, il semblerait que ce soit surtout la phase acide qui soit active (sélectivité en isosorbide). Néanmoins, la sélectivité est très bonne pour ces deux métaux : sélectivité C6 pour le Pd et C5 pour Ir.

II.4. Conclusion

Les catalyseurs métalliques préparés sont plus stables en milieu hydrothermal que le catalyseur Pt/SiO₂-Al₂O₃ de référence : aucun lessivage de métal ne se produit, le frittage des particules métalliques est limité et le support n'est pas modifié par les conditions hydrothermales. La méthode consistant à utiliser un support stable pour stabiliser la phase métallique est donc validée.

Concernant les performances catalytiques lors de la transformation du sorbitol, l'iridium et le palladium sont très peu actifs comparés au platine. Cette faible activité est cohérente avec ce qui a déjà été rapporté dans la littérature sur la transformation de polyols courts (voir chapitre 1, partie II). Cependant, on aurait pu espérer que la phase acide très active ait un effet positif sur les étapes de déshydrogénation et permette de dépasser ce manque d'activité, ce qui ne s'est pas produit. Ils conduisent cependant à des sélectivités en composés C5-C6 intéressantes, mais les rendements sont très faibles.

La recherche de phase métalliques hydrogénantes actives et sélectives pour les réactions d'hydrogénation par rapport aux réactions de rupture C-C est donc toujours un défi pour la transformation du sorbitol la modification de phases actives comme le platine, le ruthénium ou le rhodium par des promoteurs modifiant les sites des réactions de rupture C-C pourrait être une voie d'amélioration.

C'est donc le système Pt/ZrO₂:TiO₂-WO_x qui a été choisi pour une étude plus détaillée de l'impact de l'équilibre phase acide-phase hydrogénante sur les performances catalytiques et pour l'étude mécanistique abordée dans le chapitre VI.

III. Étude détaillée du mélange mécanique Pt/ZrO₂ + TiO₂-WO_x

III.1. Préparation des mélanges mécaniques

Le catalyseur métallique le plus actif (2,2%Pt/ZrO₂) a été testé en mélange avec la phase acide la plus active et la plus sélective (TiO₂-WO_x). Pour évaluer l'impact du ratio métal/acide sur les performances catalytiques, trois mélanges mécaniques avec trois ratios différents ont été préparés et testés. La phase acide seule a également été testée pour mieux comprendre le rôle de l'oxyde de titane tungsté sur la réaction de transformation du sorbitol.

Les mélanges mécaniques ont été préparés en faisant varier la masse de Pt/ZrO₂ à iso-masse de TiO₂-WO_x. Le Tableau 13 présente les ratios massiques des mélanges préparés ainsi que la teneur massique globale en platine du mélange et la teneur en platine rapportée à la masse de catalyseur acide. Par la suite, les systèmes catalytiques seront désignés par leur ratio massique.

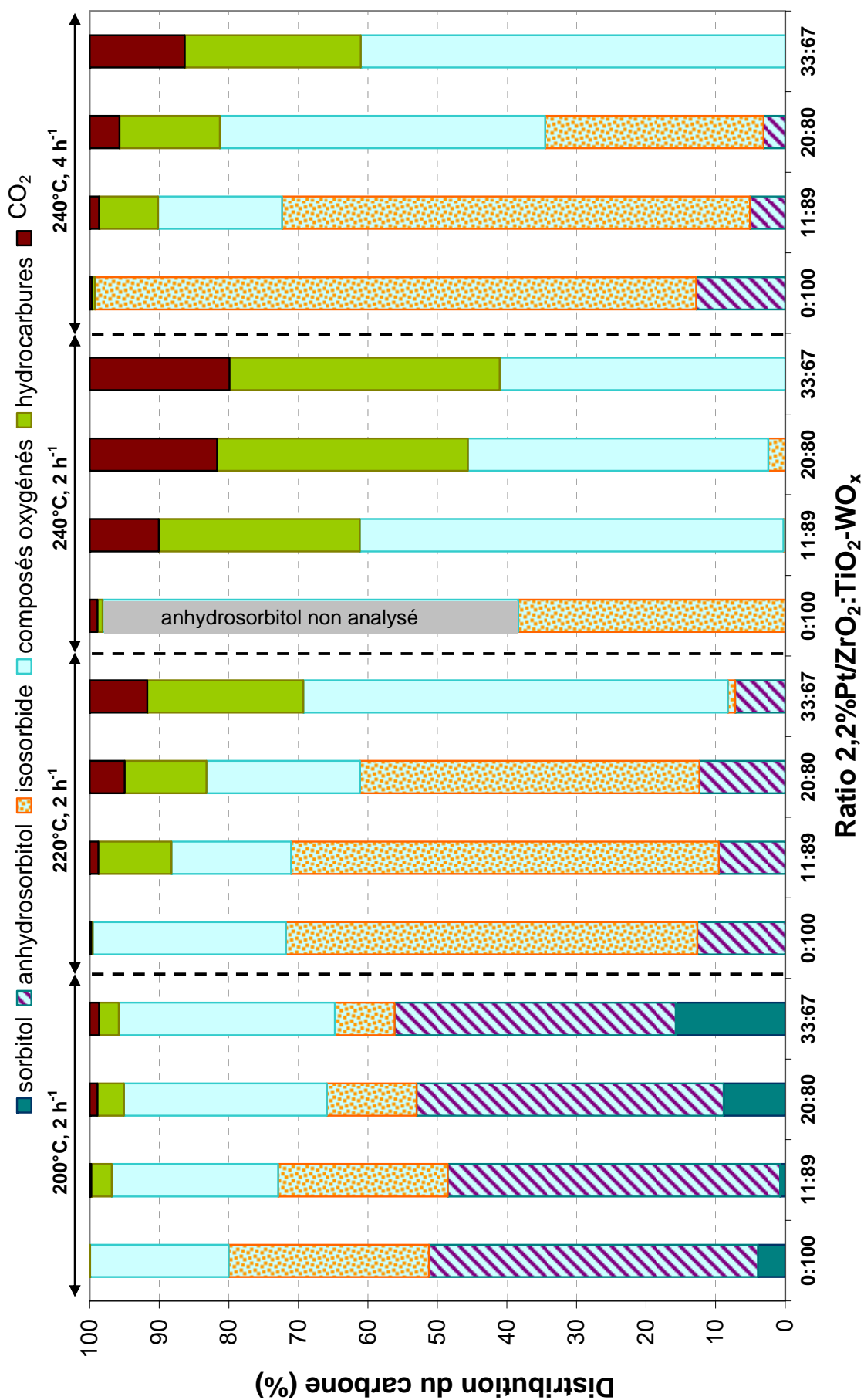
Tableau 13. Mélanges mécaniques de Pt/ZrO₂ et TiO₂-WO_x avec différents ratios.

Système catalytique	Masse de Pt/ZrO ₂ (g)	Masse de TiO ₂ -WO _x (g)	Ratio massique	Teneur globale en Pt (% _{masse})	Teneur en Pt rapportée au catalyseur acide (% _{masse})
Pt/ZrO ₂ :TiO ₂ -WO _x (0:100)	0	4	0:100	-	-
Pt/ZrO ₂ :TiO ₂ -WO _x (11:89)	0,5	4	11:89	0,24	0,27
Pt/ZrO ₂ :TiO ₂ -WO _x (20:80)	1	4	20:80	0,44	0,55
Pt/ZrO ₂ :TiO ₂ -WO _x (33:67)	2	4	33:67	0,73	1,10

III.2. Transformation du sorbitol

La Figure 42 présente la distribution globale du carbone dans l'effluent de transformation du sorbitol avec les mélanges mécaniques Pt/ZrO₂:TiO₂-WO_x avec différents ratios massiques, classés par teneur en platine croissante.

Figure 42. Page suivante : distribution du carbone dans l'effluent global du test de transformation du sorbitol avec les mélanges catalytiques Pt/ZrO₂:TiO₂-WO_x avec différents ratios massiques.



En absence de catalyseur métallique, l'oxyde de titane tungsté conduit principalement à des produits en phase aqueuse et notamment à l'isosorbide. Une faible production de CO₂ est également observée notamment à 240°C, ce qui montre que des réactions de décarbonylation ou plus probablement de décarboxylation sont possibles sur le catalyseur acide seul.

Lorsque la proportion de Pt/ZrO₂ augmente dans le système catalytique, la proportion d'hydrocarbures augmente, ce qui indique un degré d'avancement de la réaction plus haut ; la proportion de CO₂ augmente également, ce qui signifie que les réactions de rupture C-C sont favorisées par rapport aux réactions de rupture C-O. Finalement, en présence de platine, le rapport hydrocarbures/CO₂, qui est un indicateur de la compétition rupture C-C/rupture C-O, diminue quand la teneur en platine augmente. Par ailleurs, la proportion de composés oxygénés diminue au profit des hydrocarbures et du CO₂ lorsque la température augmente ou lorsque la vitesse spatiale diminue, quel que soit le ratio du mélange mécanique. À 240°C et 2 h⁻¹, les rendements en hydrocarbures sont proches pour les mélanges Pt/ZrO₂:TiO₂-WO_x (20:80) et (33:67).

La teneur en platine a également un fort impact sur la distribution du carbone dans les hydrocarbures (Figure 43). La sélectivité en C6 diminue quand la charge en platine augmente : elle est maximale pour le système (Pt/ZrO₂:TiO₂-WO_x (11:89)). Lorsque la teneur en platine est élevée (Pt/ZrO₂:TiO₂-WO_x (33:67)), la sélectivité évolue avec la température. Jusqu'à 220°C, la distribution est proche de celle obtenue avec le système de charge intermédiaire en platine (Pt/ZrO₂:TiO₂-WO_x (20:80)). À 240°C, la sélectivité en C6 reste importante pour une teneur en platine intermédiaire, tandis qu'elle a tendance à s'effondrer à plus forte teneur. Cette perte de sélectivité avait été attribuée à l'éloignement des sites acides et des sites métalliques dans la partie I.3.2.1 sur la validation du protocole de mélange mécanique.

La distribution du carbone dans les alcools (Figure 44) montre que jusqu'à 20% de Pt/ZrO₂, le système catalytique produit principalement des pentanols et des hexanols, ce qui indique une bonne sélectivité pour le mécanisme de déshydratation-hydrogénation, quelles que soient les conditions opératoires. Lorsque la proportion de Pt/ZrO₂ atteint 33%, les alcools en C3 occupent une part importante de la distribution, indiquant que des ruptures C-C indésirables se produisent.

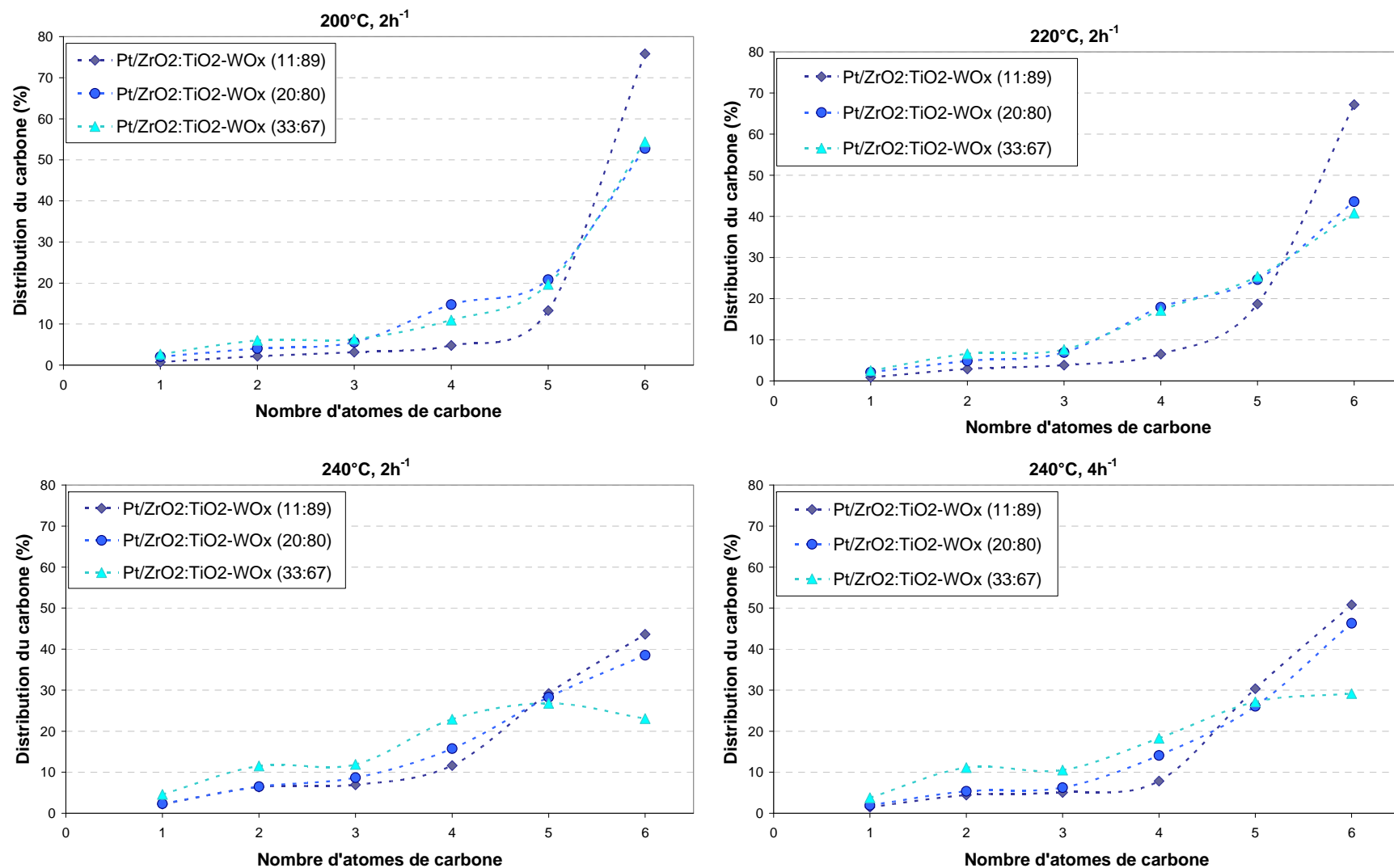


Figure 43. Distribution du carbone dans les hydrocarbures lors du test de transformation du sorbitol avec les systèmes catalytiques Pt/ZrO₂:TiO₂-WO_x à différents ratios massiques.

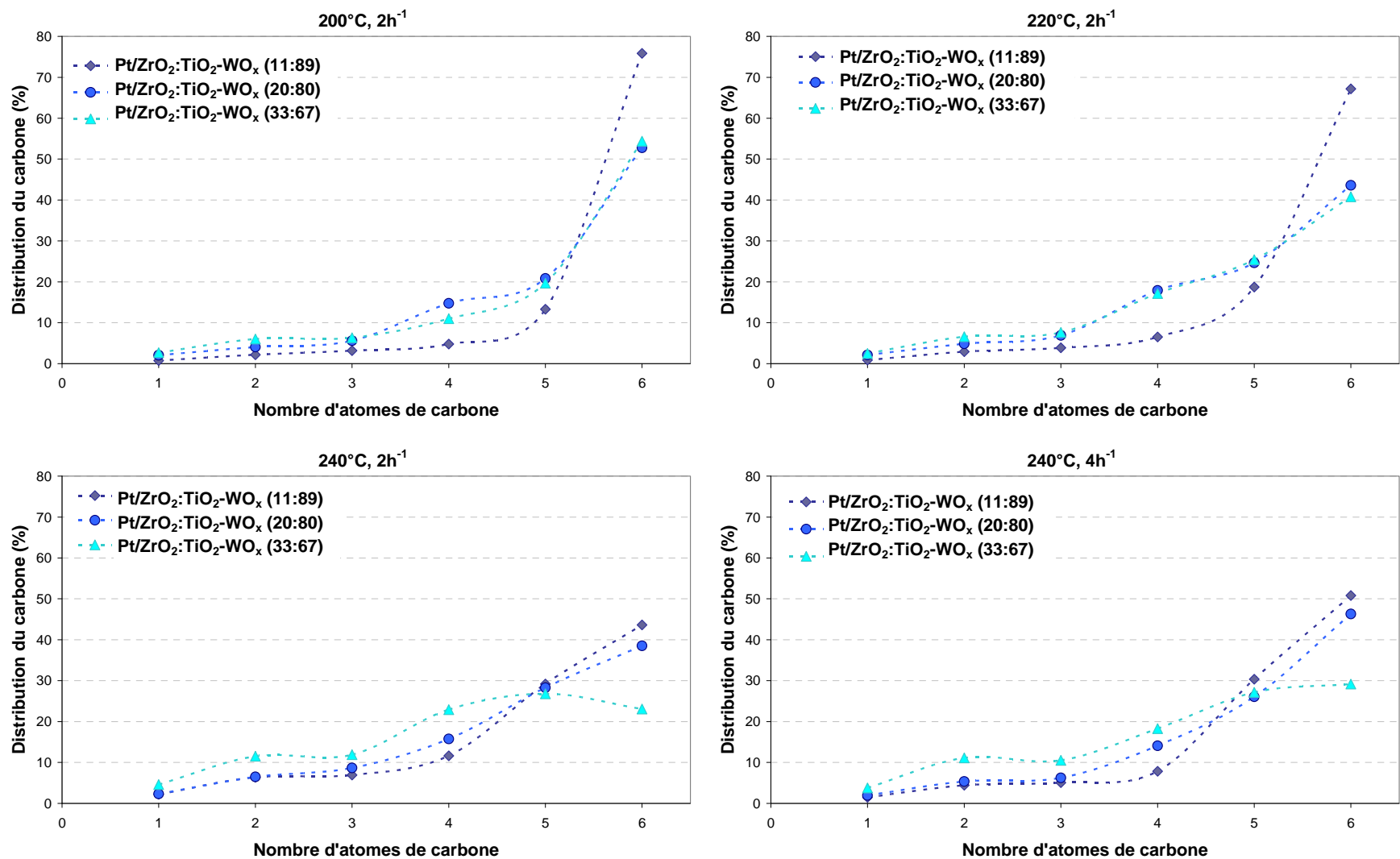
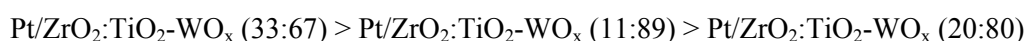


Figure 44. Distribution du carbone dans les alcools lors du test de transformation du sorbitol avec les systèmes catalytiques Pt/ZrO₂:TiO₂-WO_x à différents ratios massiques.

Le Tableau 14 présente la distribution détaillée du carbone dans l'ensemble de la phase aqueuse. Les composés insaturés comme les cétones et les dérivés furaniques et pyraniques sont toujours présents en proportions importantes dans les mono-oxygénés, ce qui met en évidence une déficience en site d'hydrogénation. La composition de la phase aqueuse évolue avec la teneur en platine du système catalytique : plus il y a de platine, plus il y a de composés mono-oxygénés, ce qui indique que le degré d'avancement de la réaction est plus haut. La proportion d'alcools dans les mono-oxygénés suit l'ordre suivant :



Ceci montre que l'étape de déshydratation des alcools est moins limitante pour le système Pt/ZrO₂:TiO₂-WO_x (20:80) que pour les autres.

Les composés C6 cétones et hétérocycles représentent donc un réservoir d'hydrocarbures C6 potentiels qui pourraient être produits si la phase métallique était suffisamment hydrogénante. Ainsi, les composés C6 insaturés ont un rendement de 12%_{carbone} à 240°C, 2h⁻¹ qui pourrait théoriquement conduire à une hausse équivalente du rendement en hexane.

En conclusion, la modification de la proportion phase métallique-phase acide permet de modifier la sélectivité du système. Le ratio massique optimal pour le système catalytique Pt/ZrO₂:TiO₂-WO_x est le ratio 20:80, qui représente un compromis entre sélectivité pour les composés C6 et rendement en hydrocarbures. Le rendement carbone en pentane et hexane obtenu à 240°C, 2 h⁻¹ est alors de 13%_{carbone} contre 7%_{carbone} pour le système catalytique de référence Pt/ZrO₂ + SA. Ce système est toutefois limité par la réaction d'hydrogénation des hétérocycles. Le rendement en hydrocarbures obtenu ici pourrait donc être encore amélioré en augmentant l'activité hydrogénante du système catalytique, par exemple en favorisant la diffusion de l'hydrogène dans le réacteur ou encore en ajoutant un promoteur à la surface du platine qui favoriserait la dissociation de l'hydrogène en phase aqueuse. Le dépôt du platine directement sur l'oxyde de titane tungsté pourrait également améliorer la cinétique de la réaction d'hydrogénation des composés insaturés.

Tableau 14. Distribution du carbone dans la phase aqueuse à 240°C, 4 h⁻¹ lors du test de transformation du sorbitol avec les systèmes Pt/ZrO₂:TiO₂-WO_x à différents ratios massiques.

Composé	Distribution du carbone dans la phase aqueuse (%)			
	0:100	11:89	20:80	33:67
Ratio massique Pt/ZrO ₂ :TiO ₂ -WO _x				
méthanol	0,2	1,3	0,3	2,5
éthanol	n.d.	0,8	0,5	4,6
1-propanol	n.d.	1,2	0,9	9,1
2-propanol	0,1	0,2	<0,1	0,2
1-butanol	n.d.	0,5	0,5	4,3
2-butanol	<0,1	<0,1	<0,1	0,3
1-pentanol	<0,1	<u>5,8</u>	<u>4,8</u>	<u>7,7</u>
2-pentanol	n.d.	<0,1	0,2	0,8
1-hexanol	n.d.	<u>2,6</u>	<u>2,4</u>	<u>5,4</u>
2-hexanol	n.d.	<0,1	n.d.	1,1
3-hexanol	n.d.	<0,1	0,2	1,0
2-méthylpentanol	<0,1	<0,1	<0,1	0,7
TOTAL ALCOOLS	0,4	12,7	10,0	37,9
acétone	0,2	1,1	0,6	2,1
butanone	<0,1	0,4	1,1	1,9
2-pentanone	<0,1	0,5	1,6	2,6
3-pentanone	n.d.	1,6	3,2	2,7
2-hexanone	n.d.	2,0	<u>3,5</u>	<u>6,7</u>
3-hexanone	n.d.	<u>4,3</u>	<u>6,0</u>	<u>9,7</u>
2-méthylcyclopentanone	<0,1	<u>3,3</u>	2,4	1,7
TOTAL CÉTONES	0,3	13,1	18,5	27,5
tétrahydrofurane	n.d.	0,2	0,1	0,6
2-méthyltétrahydrofurane	n.d.	0,4	<u>0,6</u>	<u>2,9</u>
tétrahydropyrane	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2-méthylfurane	n.d.	<0,1	n.d.	<0,1
2,5-diméthyltétrahydrofurane	0,1	<u>2,1</u>	<u>2,0</u>	<u>6,2</u>
2-méthyltétrahydropyrane	n.d.	<u>0,8</u>	0,8	2,5
TOTAL HÉTÉROCYCLES	0,1	3,6	3,5	12,3
anhydrosorbitol	<u>12,8</u>	<u>4,9</u>	<u>4,9</u>	n.d.
isosorbide	<u>86,0</u>	<u>64,8</u>	<u>49,7</u>	n.d.
1,2,6-hexanetriol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
1,2-hexanediol	n.d.	0,3	0,9	6,0
1,2-pentanediol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
éthylène glycol	<0,1	<0,1	n.d.	0,2
1,2-propanediol	n.d.	<0,1	<0,1	1,4
1,2-butanediol	n.d.	<0,1	<0,1	0,5
5-méthyltétrahydrofuran-2-méthanol	n.d.	<0,1	<0,1	<u>4,6</u>
tétrahydropyran-2-méthanol	n.d.	<0,1	<0,1	<u>2,7</u>
TOTAL POLY-OXYGÉNÉS	98,8	70,1	55,8	15,4
TOTAL ACIDES CARBOXYLIQUES	0,4	0,5	3,0	7,0
taux d'identification*	100	100	90	100
Rendement en oxygénés (%_{carbone})	101,5	93,5	87,7	40,6

n.d. : non détectable : indique qu'aucun pic n'est visible au temps de rétention attendu.

<0,1 : le composé a été identifié mais n'est pas quantifiable.

Les valeurs soulignées correspondent aux deux composés majoritaires de chaque famille.

* taux d'identification = $\Sigma(\text{composés identifiés})/\text{TOC} \times 100$. La méthode de quantification des composés oxygénés de la phase aqueuse étant semi-quantitative, il peut arriver que le taux d'identification soit supérieur à 100%, il est alors noté 100.

IV. Conclusion

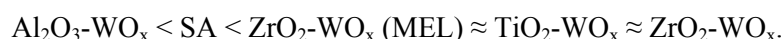
De nouveaux solides acides ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WO}_x$, $\text{TiO}_2\text{-WO}_x$, $\text{ZrO}_2\text{-WO}_x$) ont été préparés pour pallier au manque d'acidité observé précédemment sur la silice-alumine en phase aqueuse. Ces solides sont constitués d'un support oxyde sur lequel du tungstène a été déposé par échange ionique, créant ainsi de nouveaux sites acides à la surface du catalyseur. En particulier, les sites W tétraédriques en faible interaction avec le support seraient responsables de l'apparition de sites acides très forts identifiés par TPD d'ammoniac en phase gazeuse.

Le catalyseur $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WO}_x$ représente un cas particulier. Il contient un peu moins de tungstène que les autres oxydes tungstés et ce tungstène est très peu réductible. De l'acidité faible est bien observée par TPD_{NH_3} mais ne se traduit pas par une véritable activité acide en milieu aqueux. Ces sites acides semblent être majoritairement ceux de l'alumine, le tungstène apportant peu d'acidité au final.

Lorsque ces différents catalyseurs acides sont réduits puis mis en contact avec un milieu hydrothermal neutre, des modifications mineures de la surface sont observées : les quelques espèces WO_3 disparaissent, de nouvelles espèces W^{4+} apparaissent notamment dans le cas de la zircone tungstée préparée au laboratoire. Les supports oxydes ne sont pas modifiés, contrairement à la silice-alumine de référence.

Ces catalyseurs acides ont été testés en mélange mécanique avec un catalyseur à base de platine supporté. Les caractérisations des mélanges mécaniques après test montrent que, en comparaison avec la silice-alumine siralox30 qui n'est pas adaptée à la transformation du sorbitol du fait de son manque de stabilité en milieu hydrothermal, les oxydes tungstés présentent une stabilité satisfaisante. Contrairement à ce qui était attendu, les modifications les plus importantes se produisent en milieu neutre.

L'activité acide en phase aqueuse des oxydes dopés au tungstène a été évaluée grâce à une réaction modèle de déshydratation du cyclohexanol qui permet d'établir le classement suivant après réduction, par acidité croissante :



Ce classement n'est pas lié au nombre total de sites acides mesuré par TPD_{NH_3} . Comme on pouvait s'y attendre, l'acidité caractérisée en phase gazeuse n'est pas représentative de l'acidité observée en phase aqueuse. La TPD_{NH_3} , comme la TPR, a cependant permis de mettre en évidence une évolution des espèces tungstées au cours de la réduction et du test de déshydratation du cyclohexanol.

Cependant les résultats de test catalytique en transformation du sorbitol à phase métallique égale (Pt/ZrO_2) ne sont pas directement corrélés à l'acidité en phase aqueuse déterminée par déshydratation du cyclohexanol. L'oxyde de titane tungsté présente bien une activité et une sélectivité accrue pour les hydrocarbures à longue chaîne, ce qui témoigne d'une bonne capacité du catalyseur à éliminer successivement les différentes fonctions alcools par déshydratation sur la fonction acide. En revanche les zircons tungstés ont une activité comparable à celle de la silice-alumine, ce qui est décevant par rapport aux bonnes performances observées sur le test d'acidité modèle. Un effet de l'immersion prolongée dans le milieu réactionnel est possible : par exemple, l'oxydation des sites W^{4+} par l'eau

entraînant une perte d'acidité ou encore un frittage du tungstène en surface du catalyseur conduisant à une diminution du nombre de sites catalytiques.

Le système $\text{TiO}_2\text{-WO}_x$ montre des rendements plus importants en hydrocarbures par rapport à la silice-alumine de référence. La sélectivité en nombre de carbone est améliorée significativement. $\text{TiO}_2\text{-WO}_x$ a donc été utilisé comme phase acide optimale pour les tests de nouveaux métaux déposés sur zircon. Notons que l'alumine tungstée conduit à une sélectivité inattendue en alcools courts.

De nouveaux catalyseurs métalliques déposés sur un support zircon monoclinique ont été préparés et caractérisés, notamment du point de vue de leur comportement en milieu hydrothermal. En comparaison avec les catalyseurs à base de platine et/ou de ruthénium sur silice-alumine précédemment étudiés en milieu hydrothermal, les modifications provoquées par l'eau sont limitées dans le cas des catalyseurs métalliques déposés sur des oxydes à base de zircon. La méthode consistant à utiliser un support stable pour stabiliser la phase métallique s'avère donc pertinente.

En revanche, en ce qui concerne la transformation du sorbitol, les systèmes à base d'Ir et Pd sont très peu actifs par rapport au Pt : le rendement en hydrocarbures est pratiquement nul quelles que soient les conditions opératoires. Dans le cas du palladium, il semblerait que ce soit surtout la phase acide qui soit active (sélectivité en isosorbide). Néanmoins, la sélectivité est très bonne pour les deux métaux Ir et Pd : sélectivité C6 pour le Pd et C5 pour Ir.

Le mélange catalytique optimal est donc celui constitué de platine supporté sur zircon et de l'oxyde de titane tungsté. L'impact de l'équilibre acide-métal dans ce mélange sur la réactivité du sorbitol a été étudié en faisant varier le ratio massique des deux composants du mélange. Le ratio massique optimal pour le système catalytique $\text{Pt/ZrO}_2\text{:TiO}_2\text{-WO}_x$ est le ratio 20:80, qui permet de maximiser le rendement en hydrocarbures avec une bonne sélectivité pour les composés à 5 ou 6 atomes de carbone dans les hydrocarbures comme dans la phase aqueuse. Ce système est toutefois limité par la réaction d'hydrogénation des hétérocycles. Il est probable que si la distance sites métalliques-sites acides était réduite par l'imprégnation directe de platine sur l'oxyde de titane tungsté, la réaction d'hydrogénation pourrait être plus rapide.

Références

- 1 Ravenelle R.M., Schuber, F., D'Amico A., Danilina N., van Bokhoven J.A., Lercher J.A., Jones, C.W. et Sievers, C., Stability of Zeolites in Hot Liquid Water, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**, pp.19582-19595
- 2 Vilcocq L., Cabiac A., Especel C, Lacombe S. et Duprez D., Study of the stability of Pt/SiO₂-Al₂O₃ catalysts in aqueous medium: Application for sorbitol transformation, *Catalysis Communications*, 2011, **15**, pp.18-22
- 3 West R.M., Braden D.J. et Dumesic J.A., Dehydration of butanol to butene over solid acid catalysts in high water environments, *Journal of Catalysis*, 2009, **262**, pp.134-143
- 4 Li N., Tompsett G.A. et Huber G.W., Renewable high-octane gasoline by aqueous-phase hydrodeoxygenation of C5 and C6 carbohydrates over Pt/zirconium phosphate catalysts, *Chemsuschem*, 2010, **3**, pp.1154-1157
- 5 Weingarten R., Tompsett G.A., Conner Jr et Huber G.W., Design of solid acid catalysts for aqueous-phase dehydration of carbohydrates: The role of Lewis and Bronsted acid sites, *Journal of Catalysis*, 2011, **279**, pp.174-182
- 6 Chambon F., Rataboul F., Pinel C., Cabiac A., Guillon E. et Essayem N., Cellulose hydrothermal conversion promoted by heterogeneous Bronsted and Lewis acids: Remarkable efficiency of solid Lewis acids to produce lactic acid, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, **105**, pp.171-181
- 7 Koerin R. Recherche de nouvelles phases acides à base d'oxydes dopés au tungstène pour la transformation du sorbitol en phase aqueuse. 2012. Rapport de stage master IFPEN réf 62040.
- 8 Montassier C., Giraud D., Barbier J., Boitiaux J.P., Polyol transformation by liquid-phase heterogeneous catalysis over metals, *Bulletin de la Société Chimique de France*, 1989, **2**, pp.148-155
- 9 Sohounloue D.K., Montassier C. et Barbier J., Catalytic Hydrogenolysis of Sorbitol, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 1983, **22**, pp.391-397
- 10 Gong L., Lu Y., Ding Y., Lin R., Li J., Dong W., Wang T., Chen W., Selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over a Pt/WO₃/TiO₂/SiO₂ catalyst in aqueous media, *Applied Catalysis A: General*, 2010, **390**, pp.119-126
- 11 Tauster S.J., Fung S.C. et Garten R.L., Strong metal-support interactions. Group 8 noble metals supported on titanium dioxide, *Journal of the American Chemical Society*, 1978, **100**, pp.170-175
- 12 Amada Y., Shinmi Y., Koso S., Kubota T., Nakagawa Y. et Tomishige K., Reaction mechanism of the glycerol hydrogenolysis to 1,3-propanediol over Ir-ReO_x/SiO₂ catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, **105**, pp.117-127
- 13 Davda R.R., Shabaker J.W., Huber G.W., Cortright R.D. et Dumesic J.A., Aqueous-phase reforming of ethylene glycol on silica-supported metal catalysts, *Applied Catalysis B-Environmental*, 2003, **43**, pp.13-26

- 14 Somorjai G.A., Introduction to Surface Chemistry and Catalysis, New York, éd. Wiley (1st ed.), 1994
- 15 Loridant S., Feche C., Essayem N. et Figueras F., WO_x/ZrO₂ Catalysts Prepared by Anionic Exchange: In Situ Raman Investigation from the Precursor Solutions to the Calcined Catalysts, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**, pp.5631-5637
- 16 Eibl S., Gates B.C. et Knozinger H., Structure of WO_x/TiO₂ Catalysts Prepared from Hydrous Titanium Oxide Hydroxide: Influence of Preparation Parameters, *Langmuir*, 2000, **17**, pp.107-115
- 17 Barton D.G., Soled S.L., Meitzner G.D., Fuentes G.A., Iglesia E., Structural and Catalytic Characterization of Solid Acids Based on Zirconia Modified by Tungsten Oxide, *Journal of Catalysis*, 1999, **181**, pp.57-72
- 18 Iglesia E., Barton D.G., Soled S.L., Miseo S., Baumgartner J.E., Gates W.E. et Fuentes, Gustavo A.; Meitzner, George D., Selective isomerization of alkanes on supported tungsten oxide acids, in *Studies in Surface Science and Catalysis-11th International Congress On Catalysis - 40th Anniversary Proceedings of the 11th ICC*, W.H. Joe, 1996, p. 533-542.
- 19 Vermaire D.C. et van Berge P.C., The preparation of WO₃/TiO₂ and WO₃/Al₂O₃ and characterization by temperature-programmed reduction, *Journal of Catalysis*, 1989, **116**, pp.309-317
- 20 Benitez V.M., Querini C.A. et Figoli N.S., Characterization of WO_x/Al₂O₃ and MoO_x/Al₂O₃ catalysts and their activity and deactivation during skeletal isomerization of 1-butene, *Applied Catalysis A: General*, 2003, **252**, pp.427-436
- 21 Manriquez M.E., Lopez T., Gomez R. et Navarrete J., Preparation of TiO₂-ZrO₂ mixed oxides with controlled acido-basic properties, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2004, **220**, 229-237
- 22 Reddy B.M., Sreekanth P.M., et Reddy V.R., Modified zirconia solid acid catalysts for organic synthesis and transformations, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005, **225**, 71-78
- 23 Ravenelle R., Copeland J., Van Pelt A., Crittenden J. et Sievers C., Stability of Pt/Al₂O₃ Catalysts in Model Biomass Solutions, *Topics in Catalysis*, 2012, **55**, pp.162-174
- 24 Carniti P., Gervasini A. et Marzo M., Silica-niobia oxides as viable acid catalysts in water: Effective vs. intrinsic acidity, *Catalysis Today*, 2010, **152**, pp.42-47
- 25 Vilcocq L., Cabiac A., Especel C, Lacombe S. et Duprez D., Procédé de transformation sélective de polyols en alcools courts utilisant un catalyseur à base d'alumine et d'oxyde de tungstène, FR.12/01.545
- 26 Vilcocq L., Cabiac A., Especel C, Lacombe S. et Duprez D., Procédé de transformation sélective de polyols utilisant un catalyseur à base d'oxyde de titane tungsté, FR.12/01.546
- 27 Li N. et Huber G.W., Aqueous-phase hydrodeoxygenation of sorbitol with Pt/SiO₂-Al₂O₃: Identification of reaction intermediates, *Journal of Catalysis*, 2010, **207**, pp.48-59
- 28 Goodman D.W., Structure/reactivity relationships for alkane dissociation and Hydrogenolysis using single crystal kinetics, *Catalysis Today*, 1992, **12**, pp.189-199

CHAPITRE 6
ÉTUDE MÉCANISTIQUE

SOMMAIRE

INTRODUCTION	243
I. RUPTURES DE LIAISONS C-C	244
I.1. COMPARAISON DE PHASES ACIDES EN MÉLANGE AVEC PT/ZRO₂	245
I.1.1. LOCALISATION DES RUPTURES C-C.....	245
I.1.2. SOUS-PRODUITS DES RÉACTIONS DE RUPTURE C-C.....	247
I.2. COMPARAISON DE PHASES MÉTALLIQUES M/ZRO₂ EN MÉLANGE AVEC TIO₂-WO_x	249
I.2.1. LOCALISATION DES RUPTURES C-C.....	249
I.2.2. SOUS-PRODUITS DES RÉACTIONS DE RUPTURE C-C.....	251
I.3. UN CAS PARTICULIER : LE RUTHÉNIUM	252
I.3.1. LOCALISATION DES RUPTURES C-C.....	252
I.3.2. SOUS-PRODUITS DES RÉACTIONS DE RUPTURE C-C.....	254
I.4. CONCLUSION SUR LES RUPTURES C-C	256
II. RUPTURES DE LIAISONS C-O	257
II.1. COMPARAISON DE PHASES ACIDES EN MÉLANGE AVEC PT/ZRO₂	257
II.2. COMPARAISON DE PHASES MÉTALLIQUES M/ZRO₂ EN MÉLANGE AVEC TIO₂-WO_x	259
II.3. CONCLUSION SUR LES MÉCANISMES DE RUPTURE DE LIAISONS C-O	261
III. RÉACTIVITÉ DU SYSTÈME CATALYTIQUE OPTIMAL : PT/ZRO₂ +TIO₂-WO_x...	262
III.1. RÉACTIVITÉ D'INTERMÉDIAIRES RÉACTIONNELS	262
III.1.1. CONVERSION D'UN ALCOOL PRIMAIRE	262
III.1.2. CONVERSION D'UN ALCOOL SECONDAIRE	263
III.1.3. CONVERSION D'UNE CÉTONE.....	264
III.1.4. CONVERSION D'UN HÉTÉROCYCLE	264
III.1.5. CONVERSION D'UN DIOL.....	265
III.1.6. CONVERSION D'UN TRIOL	267
III.2. RÉACTIVITÉ DU SORBITOL	271
IV. CONCLUSION	273
RÉFÉRENCES	276

Introduction

Dans les chapitres précédents, nous avons étudié des systèmes catalytiques bifonctionnels de composition variée pour la réaction de transformation du sorbitol. Des activités et des sélectivités diverses ont été observées. Étant donné la complexité du schéma réactionnel de la transformation du sorbitol (voir par exemple le schéma proposé par Li & Huber sur le catalyseur Pt/SiO₂-Al₂O₃, chapitre 1, figure 8) et le foisonnement de produits formés, le lien entre sélectivité et mécanisme est difficile à établir.

Nous allons voir dans ce chapitre comment la composition du catalyseur entraîne une voie réactionnelle préférentielle. Pour cela, nous allons tout d'abord déterminer la localisation des ruptures C-C et le type de mécanisme mis en jeu (partie I). Les ruptures de liaison C-O seront ensuite étudiées dans l'objectif d'identifier les ruptures C-O limitant cinétiquement la réaction (partie II). Dans une dernière partie, la réactivité particulière du système catalytique optimal Pt/ZrO₂:TiO₂-WO_x (20:80) sera détaillée en s'appuyant sur les résultats de tests catalytiques réalisés sur des molécules modèles.

Ce type d'étude passe classiquement par trois phases: (i) cinétique, qui permet d'établir les étapes déterminantes (adsorption ou désorption, réaction en phase adsorbée ou entre phases), (ii) proposition de mécanisme pour (au moins) le(s) étape(s) déterminante(s) en s'aidant généralement de ce qui est connu en chimie organique, (iii) éventuellement étude théorique des étapes par DFT ou autre méthodes. Ici, compte tenu de la complexité de la réaction, l'étude cinétique n'a pas pu être détaillée. Mais en s'appuyant sur les "tendances" cinétiques, notamment avec des molécules modèles issues de la transformation du sorbitol, il est possible d'établir un schéma réactionnel et de passer à la phase (ii) à l'aide de mécanismes connus de la chimie organique (milieu homogène) permettant de faire des propositions adaptées à la catalyse hétérogène.

Dans tout le chapitre, les données expérimentales seront exprimées **en moles** afin de comprendre quelles réactions participent à la transformation du sorbitol. Les distributions et sélectivités seront donc différentes des chapitres précédents où les données étaient exprimées en %_{carbone}.

I. Ruptures de liaisons C-C

Pour étudier les mécanismes de rupture de liaisons C-C, nous nous intéressons aux produits de ces réactions, c'est-à-dire aux composés comportant 1 à 5 atomes de carbone. Le profil de répartition de ces produits en fonction de leur nombre d'atomes de carbone donne des indications sur la localisation des ruptures de liaison C-C.

Par exemple, sur le modèle (1) de la Figure 1, les produits de réaction sont des composés à 1 et à 5 atomes de carbone (C1 et C5), ce qui met en évidence une rupture entre les atomes de carbone en position 1 et 2, c'est-à-dire en bout de chaîne. Sur le modèle (2), les produits de 2 à 5 atomes de carbone sont observés en quantité égale, tandis que les composés C1 sont beaucoup plus concentrés. Ceci est caractéristique de ruptures en bout de chaîne successives : le réactif à 6 atomes de carbone donne d'abord deux produits à 1 atome et à 5 atomes de carbone, puis le produit à 5 atomes de carbone subit à son tour une rupture en bout de chaîne et donne un produit C1 + un produit C4, etc. Si la rupture se produit en milieu de chaîne, les composés formés ont 2, 3 ou 4 atomes de carbone, comme c'est le cas sur le modèle (3). Enfin, si les ruptures de liaison se produisent sans sélectivité particulière, les produits de réaction seront distribués statistiquement en fonction de leur nombre d'atomes de carbone, comme sur le modèle (4).

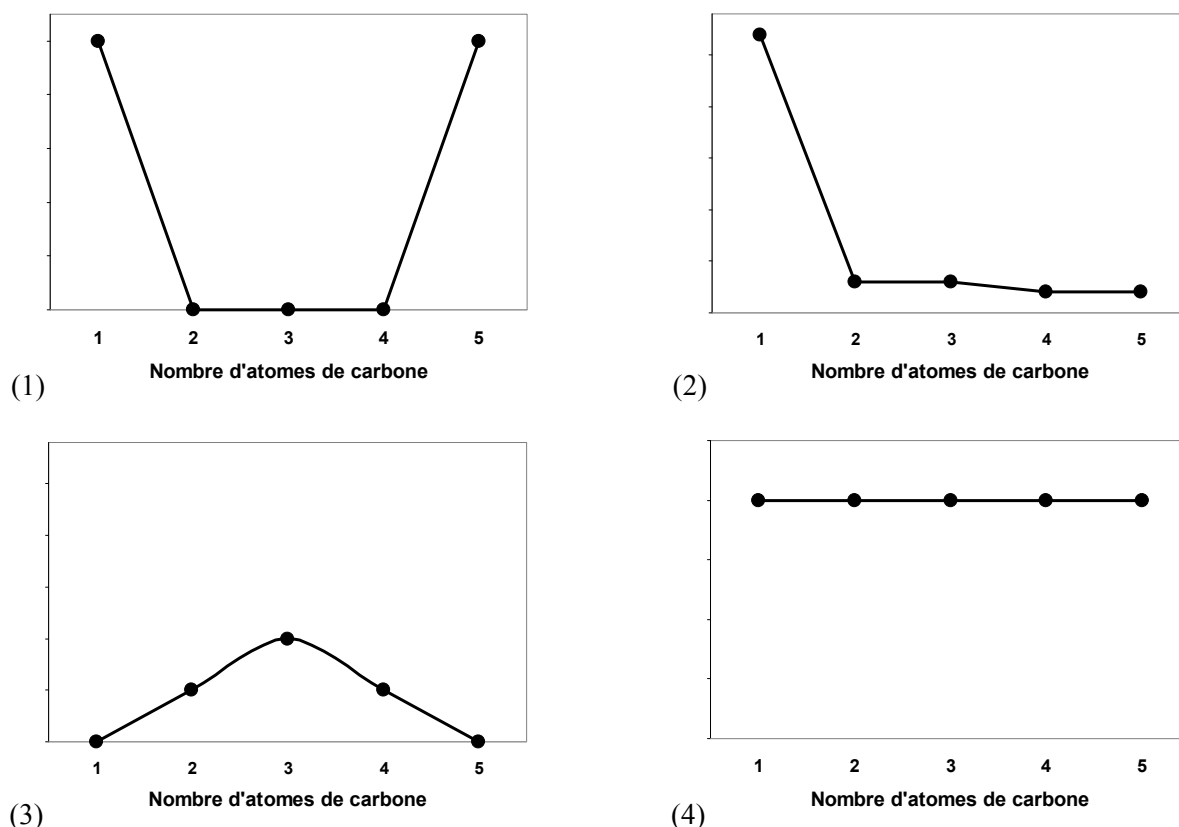


Figure 1. Modèles de distribution des produits de rupture C-C. (1) : mono-rupture en bout de chaîne. (2) : ruptures successives en bout de chaîne. (3) : mono-rupture en milieu de chaîne. (4): ruptures statistiques.

I.1. Comparaison de phases acides en mélange avec Pt/ZrO₂

I.1.1. Localisation des ruptures C-C

La Figure 2 représente la production en moles de composés C1-C5 pour une mole de sorbitol convertie, c'est-à-dire les produits de rupture C-C. Pour tous les systèmes catalytiques de type Pt/ZrO₂ en mélange à un solide acide, les composés C1 sont très majoritaires, ce qui indique des ruptures C-C successives et localisées en bout de chaîne. Le profil des courbes varie légèrement en fonction de la phase acide présente dans le système catalytique. En particulier, en présence d'alumine tungstée, la production de composés en C2 et C3 est plus importante, ce qui montre qu'en plus des ruptures C-C localisées en bout de chaîne, des ruptures C-C se produisent en milieu de chaîne. La production de composés C2-C3 est faible pour les autres catalyseurs, notamment pour l'oxyde de titane tungsté. Dans ce dernier cas, la quantité de composés C5 est légèrement plus importante que celle de composés C2-C4, ce qui met en évidence des mono-ruptures C-C en bout de chaîne.

Pour l'alumine tungstée la production de composés C2 est plus importante que pour les autres solides acides. Ces composés pourraient être issus de ruptures C-C entre les positions 2 et 3 de la chaîne carbonée du sorbitol, mais cette hypothèse est contredite par la très faible production de composés C4 qui seraient aussi formés par cette réaction. Il est donc vraisemblable que les C2 soient issus d'une rupture de liaison C-C sur des composés C3. En effet, la production de composés C2 est toujours accompagnée d'une production de composés C3. Il est possible aussi que le C4 éventuellement produit ait réagi rapidement et subisse à son tour une rupture de liaison C-C entraînant la formation de composés C1, C2, ou C3.

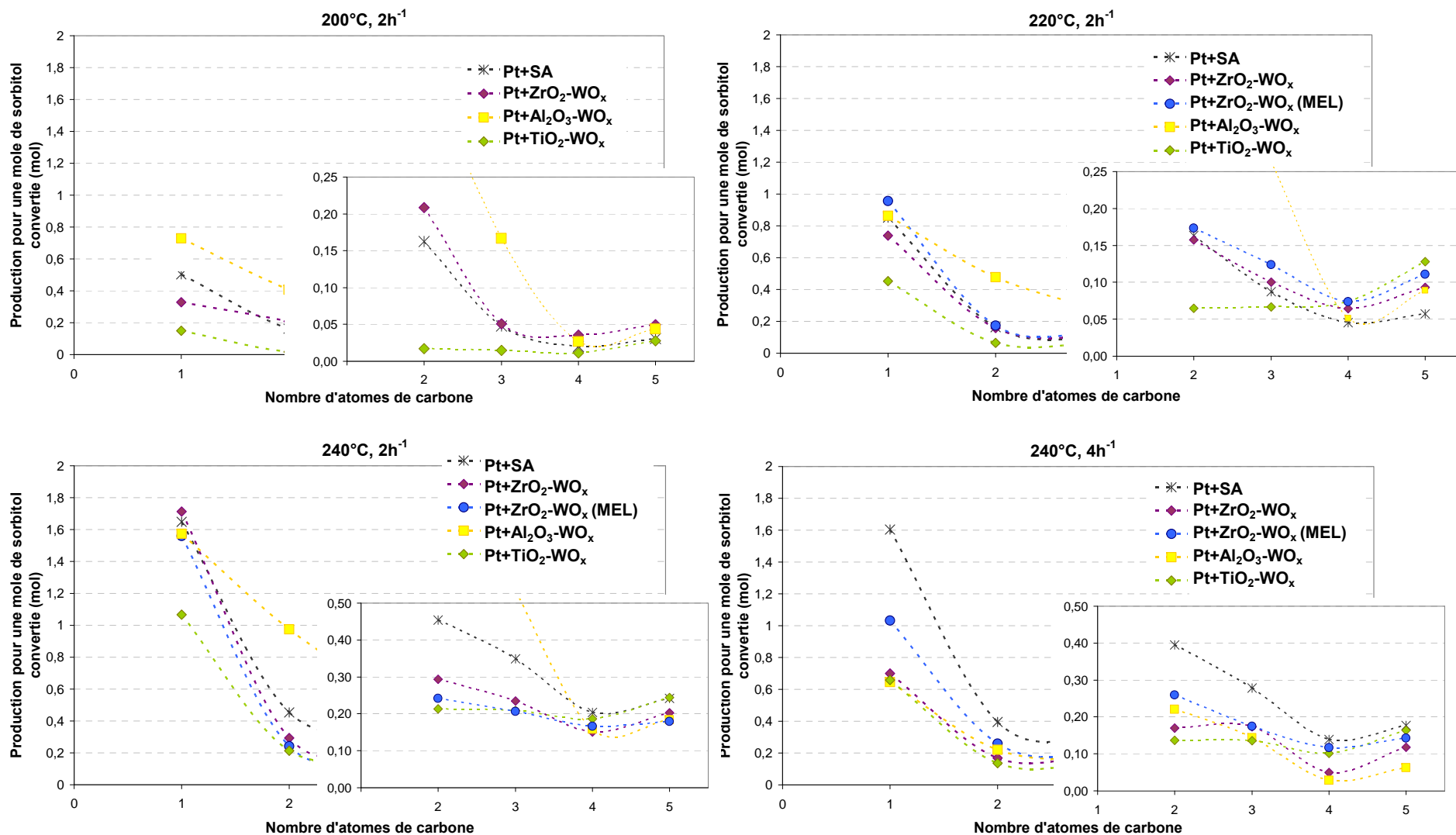


Figure 2. Produits de rupture C-C pour une mole de sorbitol convertie, regroupés par nombre d'atomes de carbone pour les mélanges mécaniques Pt/ZrO₂ + solide acide. Tous les produits C1-C5 sont représentés (poly-oxygénés, mono-oxygénés, hydrocarbures, CO₂). Les composés C6 ne sont pas représentés.

I.1.2. Sous-produits des réactions de rupture C-C

La décarbonylation et la décarboxylation sont des mécanismes de rupture C-C proposés dans la littérature, qui conduisent à la formation d'une mole de CO ou de CO₂ pour chaque rupture de liaison C-C. Dans le chapitre 5, nous avons montré qu'en présence de platine, le CO était transformé en CO₂ par la réaction de WGS. Si toutes les ruptures C-C conduisaient à la formation de CO₂, le nombre de moles de CO₂ produites serait donc égal au nombre de ruptures C-C, c'est-à-dire qu'à partir d'une mole de composé à 6 atomes de carbone, 6-n moles de CO₂ seraient produites, n correspondant au nombre d'atomes de carbone restant dans le produit après décarbonylation/décarboxylation, soit n compris entre 1 et 5.

La Figure 3 montre ainsi le ratio molaire entre la somme des (6-n) moles de carbone perdues d'après l'analyse des produits de réaction C1 à C5 et le CO₂ produit pour les mélanges mécaniques étudiés à base de Pt/ZrO₂ et d'un solide acide, à différentes conditions opératoires. Dans tous les cas, ce rapport est bien supérieur à 1, ce qui montre qu'une partie au moins des ruptures C-C ne conduit pas à la formation de CO₂.

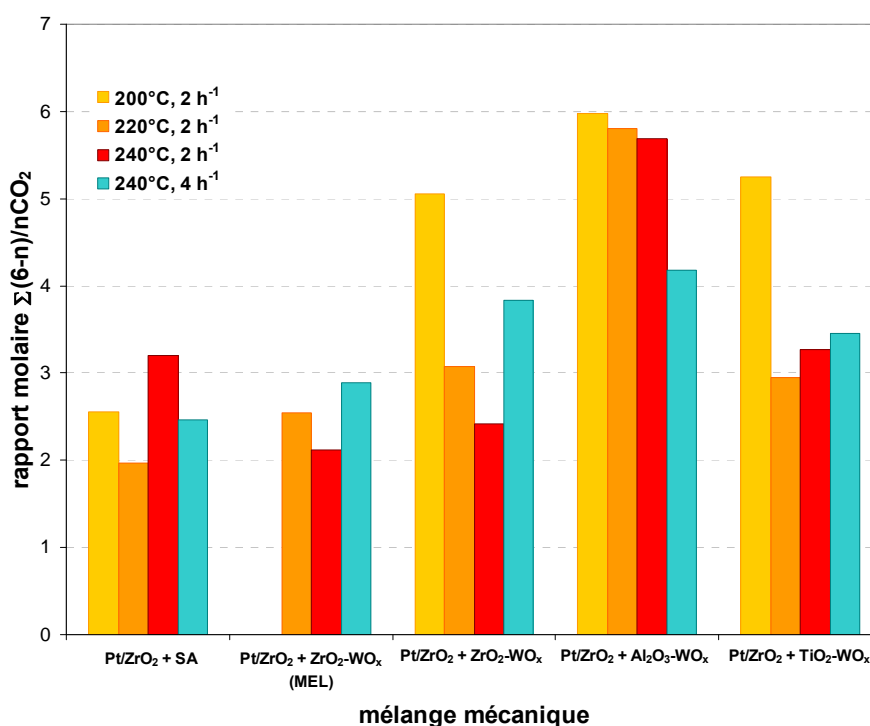


Figure 3. Rapport molaire entre la somme des (6-n) moles de carbone perdues (soit $\Sigma(6-n)$) et nombre de moles de CO₂ produites ($n\text{CO}_2$) pour les mélanges mécaniques Pt/ZrO₂ + solide acide.

Dans un cas particulier, celui du mélange mécanique Pt/ZrO₂ + Al₂O₃-WO_x, le ratio $\Sigma(6-n)/n\text{CO}_2$ est très haut (compris entre 4,2 et 6 suivant les conditions), ce qui signifie qu'un autre mécanisme de rupture C-C est en jeu. De plus, comme vu précédemment, ce solide conduit à des ruptures C-C en milieu de chaîne (forte quantité de produits en C2-C3). Des réactions de type rétroaldolisation pourraient donc avoir lieu. Cette hypothèse est appuyée par le fait que l'alumine tungstée

est très peu acide en phase aqueuse, comme cela a été montré dans le chapitre 5, partie I ; il est alors possible que les sites basiques du support aluminique catalysent des réactions de rétro-aldolisation.

Pour les autres solides acides, le fait que le ratio $\Sigma(6-n)/n\text{CO}_2$ soit plus faible, compris entre 1,9 et 3,8, peut s'expliquer de la manière suivante : si seuls les composés C2 à C5 sont pris en compte, la somme des (6-n) moles de carbone perdues se rapproche du nombre de moles de composés C1 produites, CO_2 compris (Figure 4). Une partie au moins des composés C1 serait alors des sous-produits de rupture C-C, par exemple des molécules de CO désorbées sous forme CH_3OH ou CH_3COOH par hydrogénation, ou encore des molécules de méthane produites par méthanation du CO ou du CO_2 . Cette hypothèse s'applique particulièrement aux solides acides $\text{ZrO}_2\text{-WO}_x$ et $\text{TiO}_2\text{-WO}_x$, qui ont un ratio $\Sigma(6-n)/n\text{CO}_2$ compris entre 2,2 et 3,5 mais une production faible en composés C2 ou C3, ce qui exclut un mécanisme de rupture C-C en milieu de chaîne.

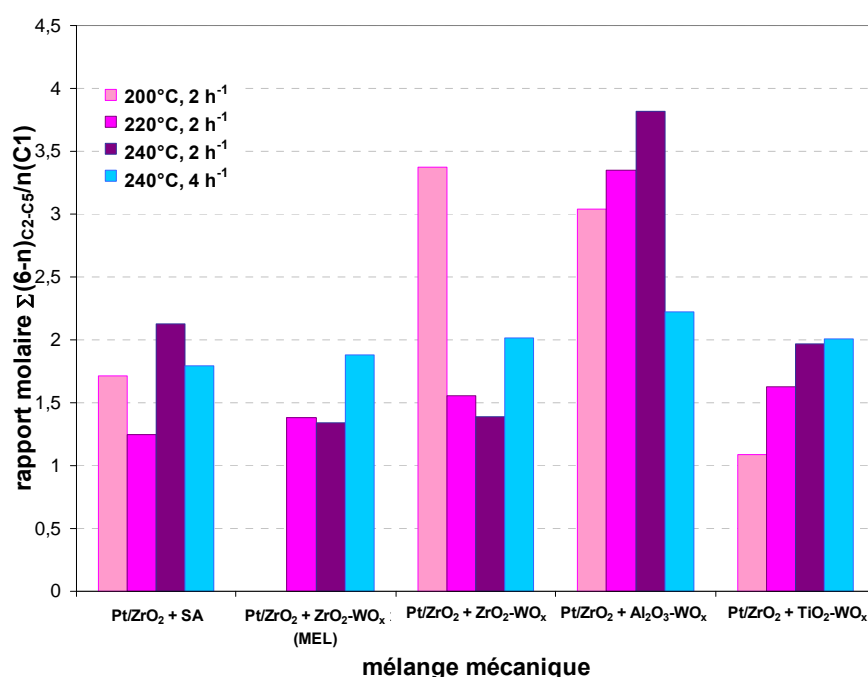


Figure 4. Rapport molaire entre la somme des (6-n) moles de carbone perdues (soit $\Sigma(6-n)$) pour les composés C2 à C5 (soit $\Sigma(6-n)_{\text{C2-C5}}$) et nombre de moles de C1 produites (soit $\text{CO}_2 + \text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH}$) ($n(\text{C1})$) pour les mélanges mécaniques $\text{Pt}/\text{ZrO}_2 + \text{solide acide}$.

Finalement, la nature du solide acide influence les mécanismes de rupture C-C en fournissant ou pas des sites acido-basiques catalysant la rétro-aldolisation. Lorsque ces sites sont absents, les ruptures C-C ont lieu en bout de chaîne, principalement par décarbonylation ou décarboxylation.

I.2. Comparaison de phases métalliques M/ZrO₂ en mélange avec TiO₂-WO_x

D'après la littérature, les réactions de décarbonylation et de Water Gas Shift sont catalysées par des sites métalliques, avec l'assistance du support.¹ La nature du métal présent dans le système catalytique bifonctionnel devrait donc avoir une grande importance pour la fréquence et la localisation des ruptures C-C. Dans le cas des mélanges mécaniques à base d'oxyde de titane tungsté, les comparaisons entre les différentes phases métalliques testées supportées sur zircone peuvent apporter des informations sur ce point, mais elles sont cependant à prendre avec précaution car le degré d'avancement de la réaction est très différent entre le platine (haut degré d'avancement) et le palladium et l'iridium (faible degré d'avancement).

I.2.1. Localisation des ruptures C-C

La quantité de produits de rupture C-C (contenant 1 à 5 atomes de carbone) pour une mole de sorbitol convertie est représentée sur la Figure 5 pour les mélanges mécaniques M/ZrO₂ + TiO₂-WO_x (M = Pt, Ir ou Pd) à iso-teneur molaire en métal, ainsi que pour le mélange plus chargé en palladium. L'allure de la courbe est fortement modifiée en fonction de la nature du métal.

Ainsi, comme vu précédemment, le platine entraîne une forte production de composé C1, puis une production moyenne de composés C2 à C5, avec un peu plus de C5 que de C2, C3 ou C4, ce qui indique des ruptures C-C multiples et majoritairement en bout de chaîne. Pour le palladium, à basse température (200°C), la production de C1 et de C2 est importante comparée aux autres produits de rupture C-C. À partir de 220°C, une courbe en U se dessine qui met en évidence des mono-ruptures C-C en bout de chaîne, chaque rupture d'une mole de composé C6 entraînant la formation d'1 mole de C1 et d'1 mole de C5. Les composés C2 à C4 sont présents en très faible quantité. Enfin, l'iridium, et dans une moindre mesure le palladium, présentent une courbe en W, c'est à dire une forte production relative de C1 et de C5, issus de mono-ruptures C-C en bout de chaîne, et une production moyenne de C3, issus de ruptures C-C en milieu de chaîne. Les C2 et C4 sont quasi-absents quelles que soient les conditions opératoires.

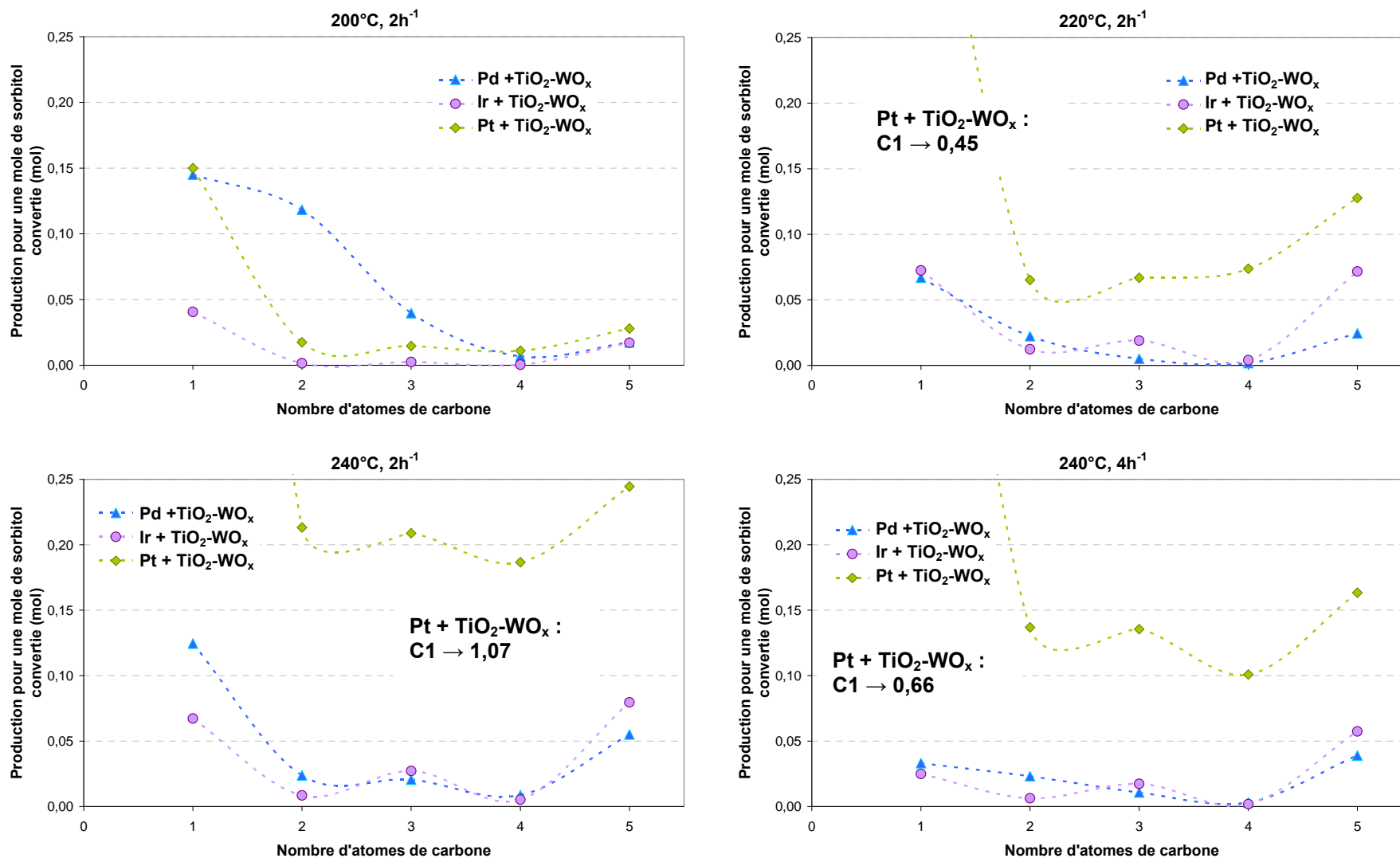


Figure 5. Produits de rupture C-C pour une mole de sorbitol convertie, regroupés par nombre d'atomes de carbone pour les mélanges mécaniques M/ZrO₂ + TiO₂-WO_x (M = Pt, Ir ou Pd). Tous les produits sont représentés (poly-oxygénés, mono-oxygénés, hydrocarbures, CO₂).

I.2.2. Sous-produits des réactions de rupture C-C

Lorsque l'iridium ou le palladium sont présents dans le système catalytique, la production de CO_2 est très faible (voir chapitre 5, partie II). La Figure 6 présente le rapport molaire $\Sigma(6-n)/n\text{CO}_2$ pour les mélanges mécaniques à base d'oxyde de titane tungsté et de platine, de palladium ou d'iridium. Dans le cas du platine, ce rapport évolue entre 2,9 et 5,2 suivant les conditions opératoires (voir Figure 3).

Dans le cas du palladium et de l'iridium en teneur molaire égale à celle du platine, aucune production de CO_2 n'est observée à 200°C ; puis le rapport molaire $\Sigma(6-n)/n\text{CO}_2$ monte au-delà de 35 à 220°C puis redescend entre 5 et 18 à 240°C . Pour ces mélanges mécaniques, il est probable que le sous-produit des ruptures C-C soit un autre composé que le CO_2 , par exemple CO , qui n'est pas analysé ici, ce qui conduit donc à un rapport $\Sigma(6-n)/n\text{CO}_2$ très élevé. Lorsque l'avancement de la réaction est maximal, c'est-à-dire à 240°C , 2 h^{-1} , le rapport $\Sigma(6-n)/n\text{CO}_2$ est plutôt bas, ce qui signifie que la réaction de Water Gas Shift ($\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$) a lieu.

Enfin, lorsque la teneur en palladium est multipliée par 3 (mélange $3x\text{Pd}/\text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2\text{-WO}_x$), le rapport $\Sigma(6-n)/n\text{CO}_2$ se situe entre 30 et 78. Ici, le CO_2 n'est plus le sous-produit majoritaire des ruptures de liaisons C-C. Dans ce dernier cas, une analyse ponctuelle du CO par GC-TCD a montré qu'à 240°C , 4 h^{-1} , le rendement en CO est de $2\%_{\text{carbone}}$, soit 10 fois celui en CO_2 , ce qui montre que si les réactions de décarbonylation ont lieu, la réaction de Water Gas Shift est probablement trop lente pour convertir tout le CO en CO_2 . Dans la littérature, le palladium est effectivement moins actif que le platine en phase gaz.¹

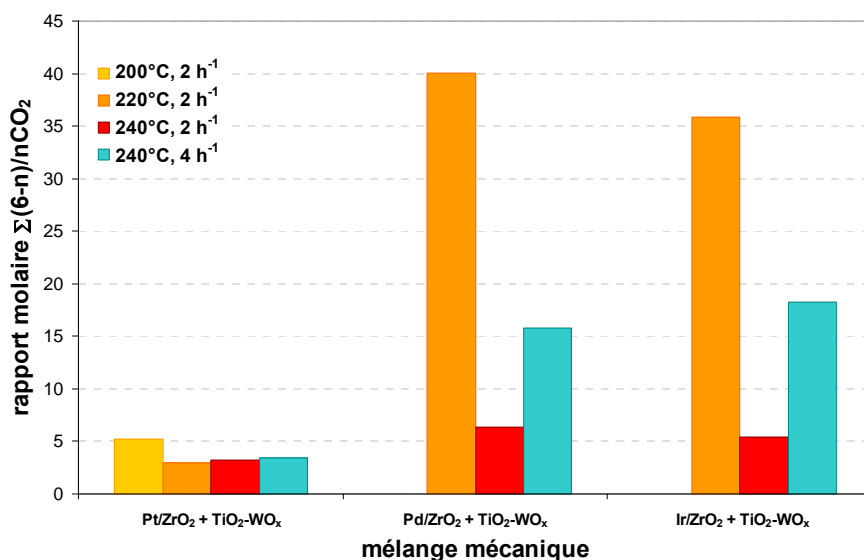


Figure 6. Rapport molaire entre nombre de ruptures C-C (soit $\Sigma(6-n)$) et nombre de moles de CO_2 produites pour les mélanges mécaniques $M/\text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2\text{-WO}_x$ ($M = \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ir}$).

Dans le cas du platine, comme vu précédemment, la somme des (6-n) moles de carbone perdues correspondant à la quantité de composés C2-C5 formés est proche du nombre de composés C1 formés

(Figure 7). Ce phénomène se produit aussi pour l'iridium à basse température (200°C). Par contre, à partir de 220°C et surtout à 240°C, ce rapport molaire devient élevé, probablement en raison de la formation de CO non analysé. Pour le palladium, curieusement, le rapport molaire $\Sigma(6-n)/nC1$ varie beaucoup en fonction de la teneur en palladium. À faible teneur, il est élevé à 200°C, moyen à 220 et 240°C puis à nouveau élevé à 240°C, 4 h⁻¹. À forte teneur en palladium, il est faible à 200 et 220°C puis fort à 240°C, quelle que soit la vitesse spatiale. Ceci montre qu'à basse température et à faible teneur en palladium, les ruptures en milieu de chaîne sont présentes (voir Figure 5), tandis qu'à forte teneur en Pd et à haute température les réactions de rupture C-C se font plutôt en bout de chaîne et produisent du CO.

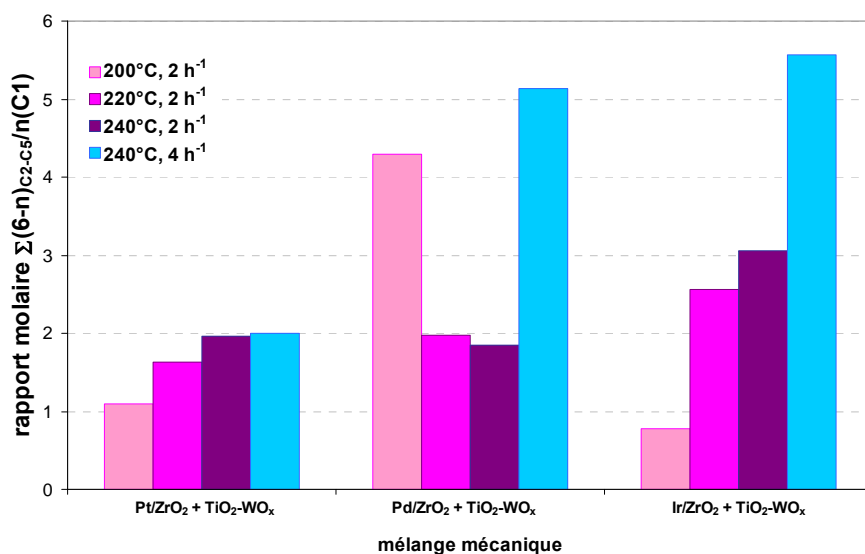


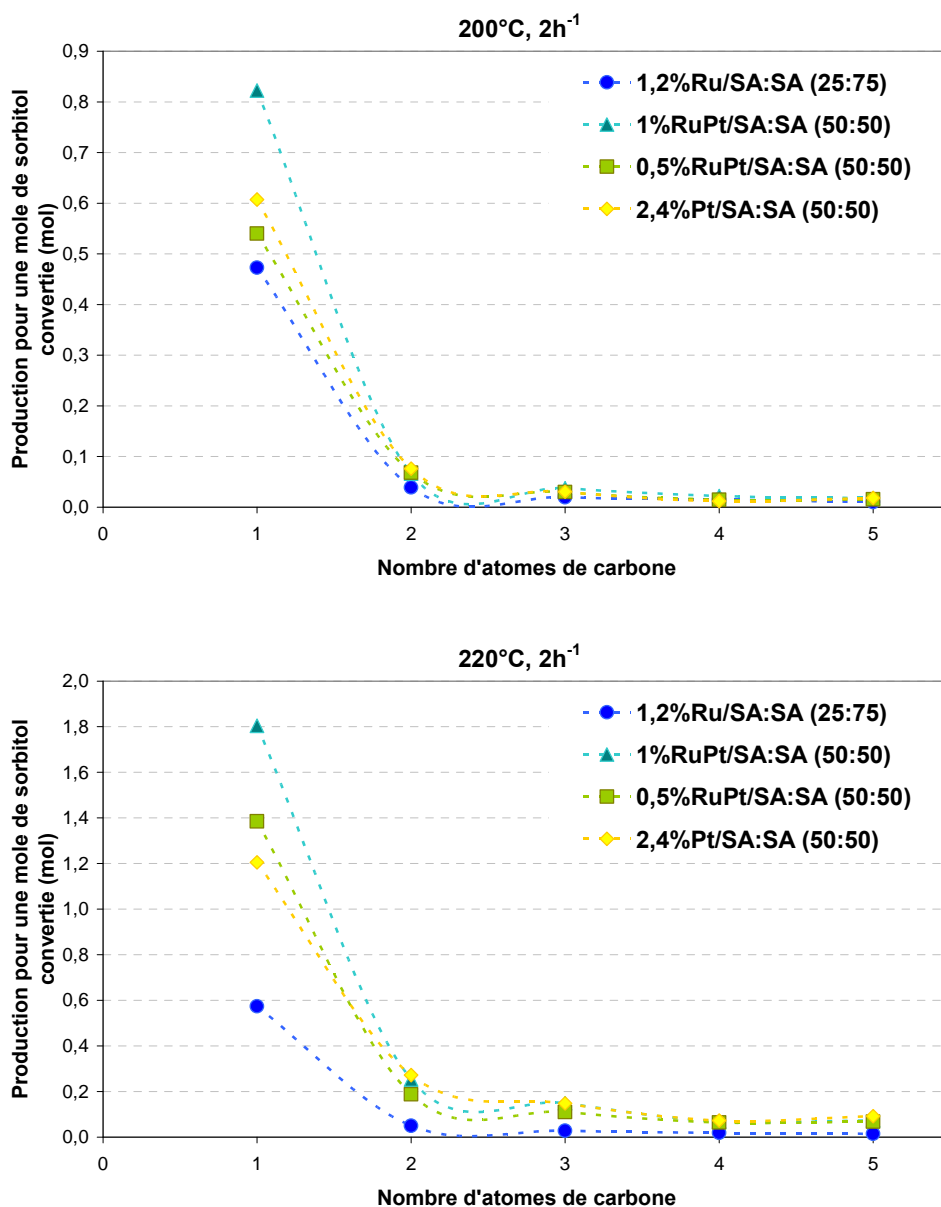
Figure 7. Rapport molaire entre la somme des (6-n) moles de carbone perdues pour la formation des composés C2 à C5 (soit $\Sigma(6-n)_{C2-C5}$) et nombre de moles de C1 produites pour les mélanges mécaniques $M/ZrO_2 + TiO_2-WO_x$ ($M = Pt, Pd, Ir$).

I.3. Un cas particulier : le ruthénium

Dans le chapitre 4, nous avons présenté des catalyseurs contenant du ruthénium avec un support silice-alumine : un catalyseur 1,3%Ru/SA s'est révélé très actif pour la transformation du sorbitol en mélange mécanique avec la silice-alumine (rapport Ru/SA:SA 25:75) mais en conduisant à un fort rendement en méthane ; deux catalyseurs bimétalliques 0,5%Ru2,4%Pt/SA et 1,1%Ru2,4%Pt/SA, en mélange mécanique avec la silice-alumine (rapport RuPt/SA:SA 50:50), ont conduit à la fois à une forte production de CO₂ et à une forte production de CH₄. Ces catalyseurs semblent donc entraîner de nouveaux mécanismes de ruptures C-C. Nous les présentons ici en comparaison avec le système catalytique 2,4%Pt/SA:SA 50:50.

I.3.1. Localisation des ruptures C-C

La Figure 8 montre la production de composés C1-C5 pour les catalyseurs à base de ruthénium. Comme pour le catalyseur monométallique à base de platine, la forte production de composés C1 montre que des ruptures C-C successives se produisent en bout de chaîne.



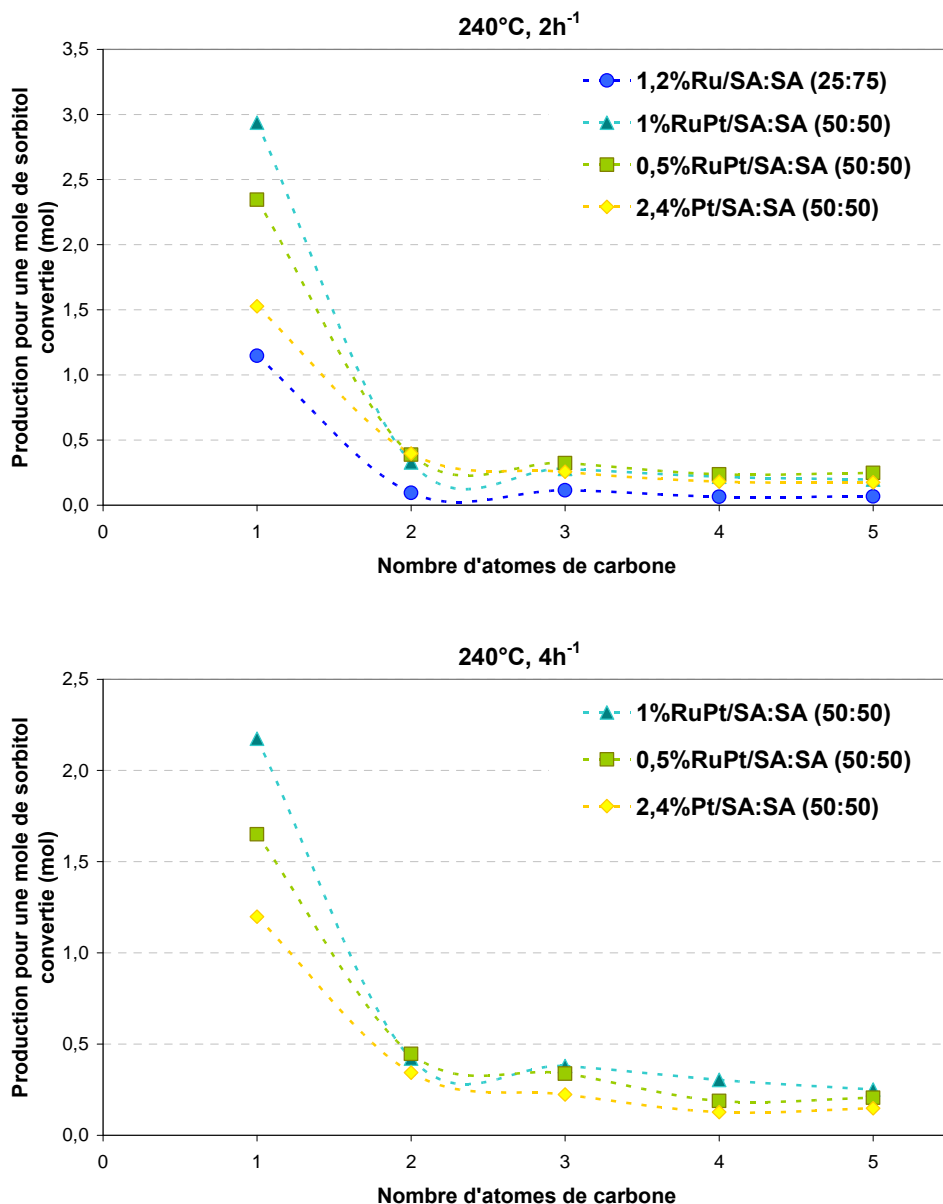


Figure 8. Produits de rupture C-C pour une mole de sorbitol convertie, regroupés par nombre d'atomes de carbone, pour les systèmes catalytiques Ru/SA:SA (25:75), 1%RuPt/SA:SA (50:50), 0,5%RuPt/SA:SA (50:50), 2,4%Pt/SA:SA (50:50). Tous les produits sont représentés (poly-oxygénés, mono-oxygénés, hydrocarbures, CO₂).

I.3.2. Sous-produits des réactions de rupture C-C

Le rapport $\Sigma(6-n)/$ quantité de CO₂ (Figure 9) est supérieur à 80 dans le cas du ruthénium seul, ce qui montre que le CO₂ n'est clairement pas le produit des ruptures C-C dans ce cas. Pour les catalyseurs bimétalliques, ce rapport diminue quand la proportion de ruthénium diminue, tandis que pour le catalyseur monométallique au platine, ce rapport est compris entre 1 et 3. Il est donc évident que le ruthénium catalyse d'autres mécanismes que le platine, lequel conduit à des ruptures C-C par décarbonylation puis WGS, produisant du CO₂.

En revanche, le nombre de moles $\Sigma(6-n)$ perdues rapporté à la quantité de méthane (Figure 10) met en évidence le fait que le méthane est le produit principal des réactions de rupture C-C. Ce mécanisme se produit également dans le cas des catalyseurs bimétalliques, proportionnellement à la part de ruthénium dans la phase métallique. Des réactions d'hydrogénolyse multiple et/ou de méthanation sont donc probablement mises en jeu.

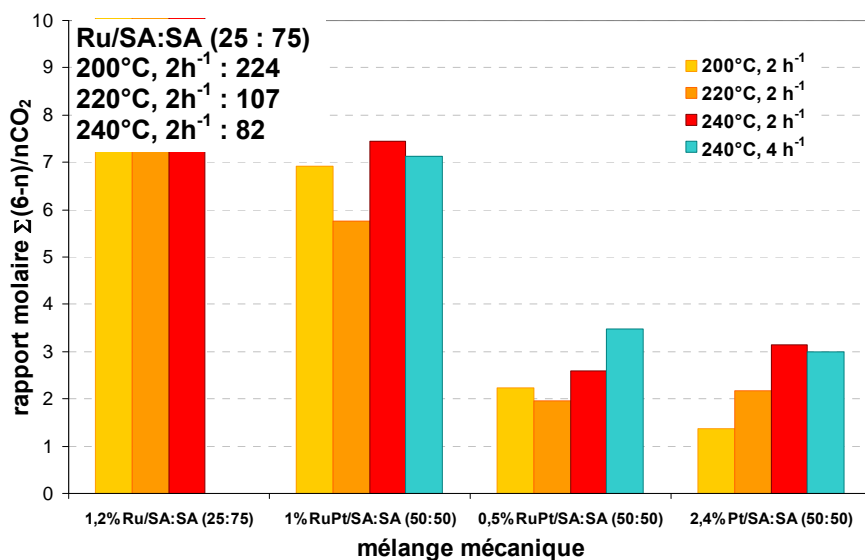


Figure 9. Rapport molaire entre la somme des (6-n) moles de carbone perdues (soit $\Sigma(6-n)$) et nombre de moles de CO_2 produites pour les systèmes catalytiques Ru/SA:SA (25:75), 1%RuPt/SA:SA (50:50), 0,5%RuPt/SA:SA (50:50), 2,4%Pt/SA:SA (50:50). Tous les produits sont représentés (poly-oxygénés, mono-oxygénés, hydrocarbures, CO_2).

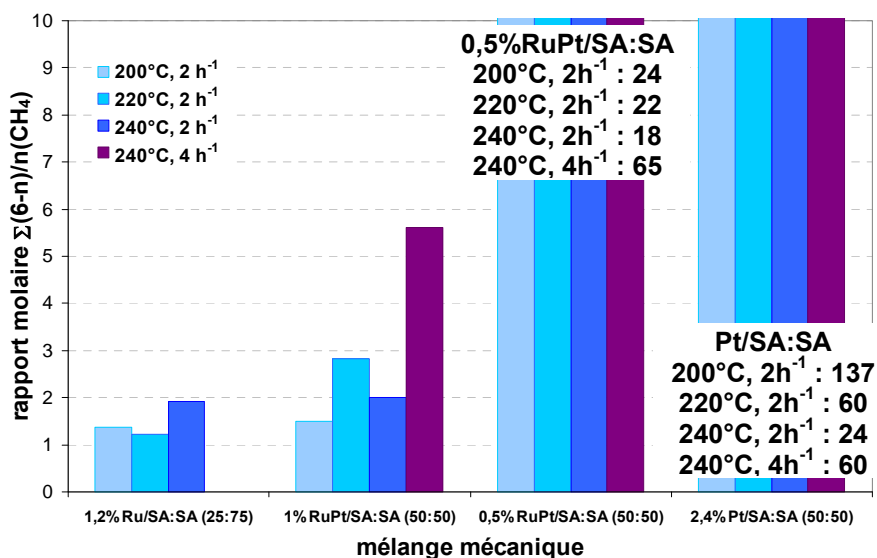


Figure 10. Rapport molaire entre la somme des (6-n) moles de carbone perdues (soit $\Sigma(6-n)$) et nombre de moles de CH_4 produites pour les systèmes catalytiques Ru/SA:SA (25:75), 1%RuPt/SA:SA (50:50), 0,5%RuPt/SA:SA (50:50), 2,4%Pt/SA:SA (50:50). Tous les produits sont représentés (poly-oxygénés, mono-oxygénés, hydrocarbures, CO_2).

I.4. Conclusion sur les ruptures C-C

L'analyse des produits de réaction sur les différents systèmes catalytiques étudiés permet de localiser les ruptures C-C et de déterminer quels types de mécanismes sont mis en jeu.

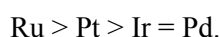
Lorsque le métal est le platine, les ruptures C-C ont lieu en bout de chaîne par des mécanismes de type décarbonylation+WGS ou dismutation+décarboxylation. Les ruptures C-C peuvent être multiples ou pas suivant l'activité de la phase acide. Les réactions mises en jeu correspondent donc à celles décrites pour l'APR des polyols en phase aqueuse.²

La seule exception concerne l'alumine tungstée. Lorsque ce solide joue le rôle de la phase acide, des ruptures C-C en milieu de chaîne ont lieu et forment des composés à deux ou trois atomes de carbone. Des mécanismes de type rétro-aldolisation sont probablement impliqués.

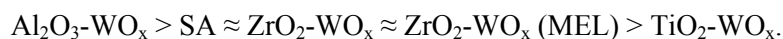
Lorsque le platine est remplacé par un métal moins actif comme le palladium ou l'iridium, les ruptures C-C sont alors des mono-ruptures en bout de chaîne conduisant principalement à des produits en C5. Ces ruptures sont probablement des réactions de décarbonylation formant du CO. La réaction de WGS est alors beaucoup plus lente que sur le platine et toutes les molécules de CO ne sont pas converties en CO₂.

Enfin, le ruthénium, très actif, entraîne de nombreuses ruptures C-C successives en bout de chaîne qui forment du méthane. Les réactions peuvent être des réactions d'hydrogénéolyse ou de décarbonylation-méthanation. Cependant le ruthénium est connu pour être un bon catalyseur de la réaction de WGS. Si du CO était formé, cela conduirait donc à une production de CO₂, même minoritaire. L'hypothèse de ruptures C-C par hydrogénéolyse multiple est donc la plus réaliste.

Pour résumer, l'activité de la phase métallique gouverne le rythme de ruptures de liaison C-C en bout de chaîne : plus le métal est actif, plus il y a de ruptures. Pour les métaux étudiés au cours de la thèse, le classement par activité pour les ruptures C-C est le suivant :



L'activité de la phase acide joue le rôle inverse : plus la phase acide est active, moins le rythme de ruptures C-C est important. Pour les solides acides étudiés au cours de la thèse, le classement par activité pour les ruptures C-C est le suivant :



II. Ruptures de liaisons C-O

D'après les données de la littérature, les ruptures de liaison C-O se font généralement par des réactions de déshydratation acide (élimination d'une fonction alcool) ou d'hydrogénation (hydrogénation d'une fonction éther). Les ruptures de liaison C-O entraînent donc l'élimination successive de tous les atomes d'oxygène de la molécule de sorbitol. Ainsi, l'hydrodésoxygénation du sorbitol entraîne successivement la formation d'anhydrosorbitol, d'isosorbide, de tri-oxygénés, de diols puis de mono-oxygénés (alcools, cétones, dérivés furaniques ou pyraniques). L'analyse des produits en fonction de leur nombre d'atomes d'oxygène est donc un indicateur de l'avancement de la transformation du sorbitol en hydrocarbure. Pour simplifier la nomenclature, nous désignerons par "On" les composés oxygénés à n atomes d'oxygène.

II.1. Comparaison de phases acides en mélange avec Pt/ZrO₂

La Figure 11 représente les composés formés par la transformation du sorbitol ainsi que le sorbitol non converti dans le cas des mélanges mécaniques Pt/ZrO₂ avec divers solides acides. L'oxygène éliminé sous forme H₂O ou CO₂ n'est pas représenté ici. Le déplacement de la matière carbonée contenant initialement 6 atomes d'oxygène dans les molécules de réactif, vers des nombres d'atomes d'oxygène de plus en plus petits représente donc la désoxygénation progressive du système.

La comparaison des différentes phases acides en mélange mécanique avec le catalyseur métallique Pt/ZrO₂ met en évidence un impact important de la nature de la phase acide sur la vitesse de désoxygénation du sorbitol. À 200°C, c'est-à-dire quand la conversion du sorbitol n'est pas totale, des composés oxygénés contenant des nombres d'atomes d'oxygène compris entre 6 et 0 sont présents sauf ceux à trois atomes d'oxygène. Dans le cas de l'oxyde de titane tungsté, la quantité de sorbitol (O6) est plus faible que pour les autres solides acides tandis que la production d'O5 et O4 est plus importante. Ceci montre une meilleure activité désoxygénante de l'oxyde de titane tungsté.

Quand la température augmente de 200 à 240°C, la présence de composés à plus de 3 atomes d'oxygène décroît très rapidement puis devient nulle à 240°C. Lorsque la vitesse spatiale augmente à température constante, la production de composés poly-oxygénés (O2 et O4 essentiellement) remonte légèrement dans le cas de l'alumine tungstée et de la zircone tungstée ZrO₂-WO_x.

Ces résultats montrent une désoxygénation très rapide du sorbitol jusqu'aux espèces mono-oxygénées. Deux étapes-clés se distinguent : à 200°C, la désoxygénation des composés à 4 atomes d'oxygène (l'isosorbide) semble lente (des composés O4 sont encore présents tandis que les composés O1 ont commencé à se former), puis la désoxygénation des mono-oxygénés à plus forte température semble limitante pour l'ensemble de la réaction. La phase acide modifie l'avancement de la désoxygénation : l'oxyde de titane tungsté est le solide acide conduisant à la désoxygénation la plus rapide.

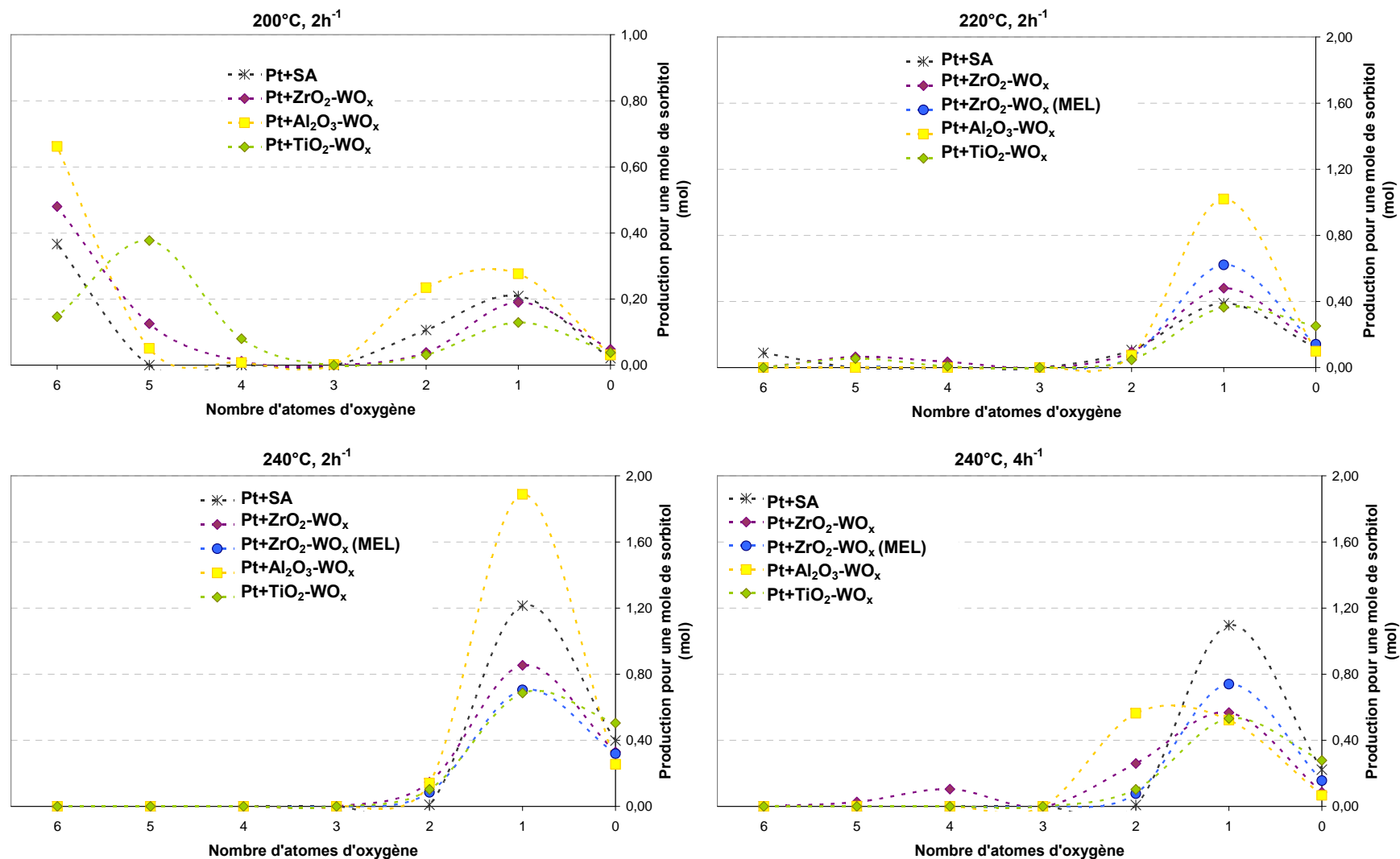


Figure 11. Produits de transformation du sorbitol pour une mole de sorbitol introduite pour les mélanges mécaniques Pt/ZrO₂ + solide acide. Le sorbitol non converti est représenté à l'abscisse 6. L'eau et le CO₂ ne sont pas représentés.

II.2. Comparaison de phases métalliques M/ZrO₂ en mélange avec TiO₂-WO_x

La phase métallique a une influence sur la réaction de déshydratation qui est une réaction équilibrée : plus les produits de déshydratation sont hydrogénés facilement, plus l'équilibre se déplace vers la déshydratation. Si la réaction d'hydrogénation est trop lente, la déshydratation n'est pas favorisée puisque l'eau du milieu réactionnel déplace l'équilibre vers l'hydratation (Figure 12).

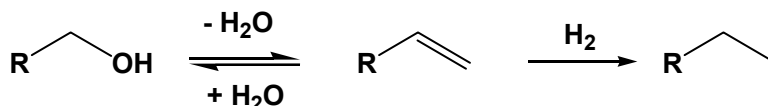


Figure 12. Réaction de déshydratation-hydrogénation d'un alcool.

La comparaison de l'état de désoxygénation du système en présence d'oxyde de titane tungsté et de platine, de palladium ou d'iridium déposés sur zircon montre en effet des changements dans l'avancement de la désoxygénation en fonction du métal utilisé (Figure 13).

À 200°C, le platine et l'iridium ont un comportement similaire : une partie significative des produits de transformation du sorbitol sont des poly-oxygénés à 5 ou 6 atomes d'oxygène ; des composés oxygénés O4 et O1 sont également présents, ainsi que des produits totalement désoxygénés (O0) dans le cas du platine. Dans le cas du palladium, à iso-teneur atomique en métal, le système catalytique est beaucoup moins actif et l'anhydrosorbitol reste le produit principal.

À partir de 220°C, le palladium et l'iridium conduisent principalement à des produits à 5 (à 220°C en particulier) ou 4 atomes d'oxygène. Des produits à 1 atome d'oxygène sont également présents en forte quantité. La réaction limitante semble donc être l'hydrogénation de l'isosorbide (O4). Lorsque la quantité de palladium est multipliée par 3, le rapport O1/O4 est plus élevé, il semblerait alors que les deux désoxygénations les plus lentes soient la 3^{ème} (O4 → O3) et la sixième (O1 → O0). Le platine en revanche conduit principalement à des produits O1 et O0 dès 220°C. La désoxygénation la plus lente ici est la sixième.

Finalement, comme mentionné précédemment, le métal joue un rôle important dans les réactions de rupture C-O : l'hydrogénation des produits de déshydratation est une étape-clé qui permet de favoriser la désoxygénation du système. Les étapes de désoxygénation les plus lentes sont la transformation de l'isosorbide (composé O4), notamment dans le cas du palladium et de l'iridium, et la transformation des mono-oxygénés (composés O1).

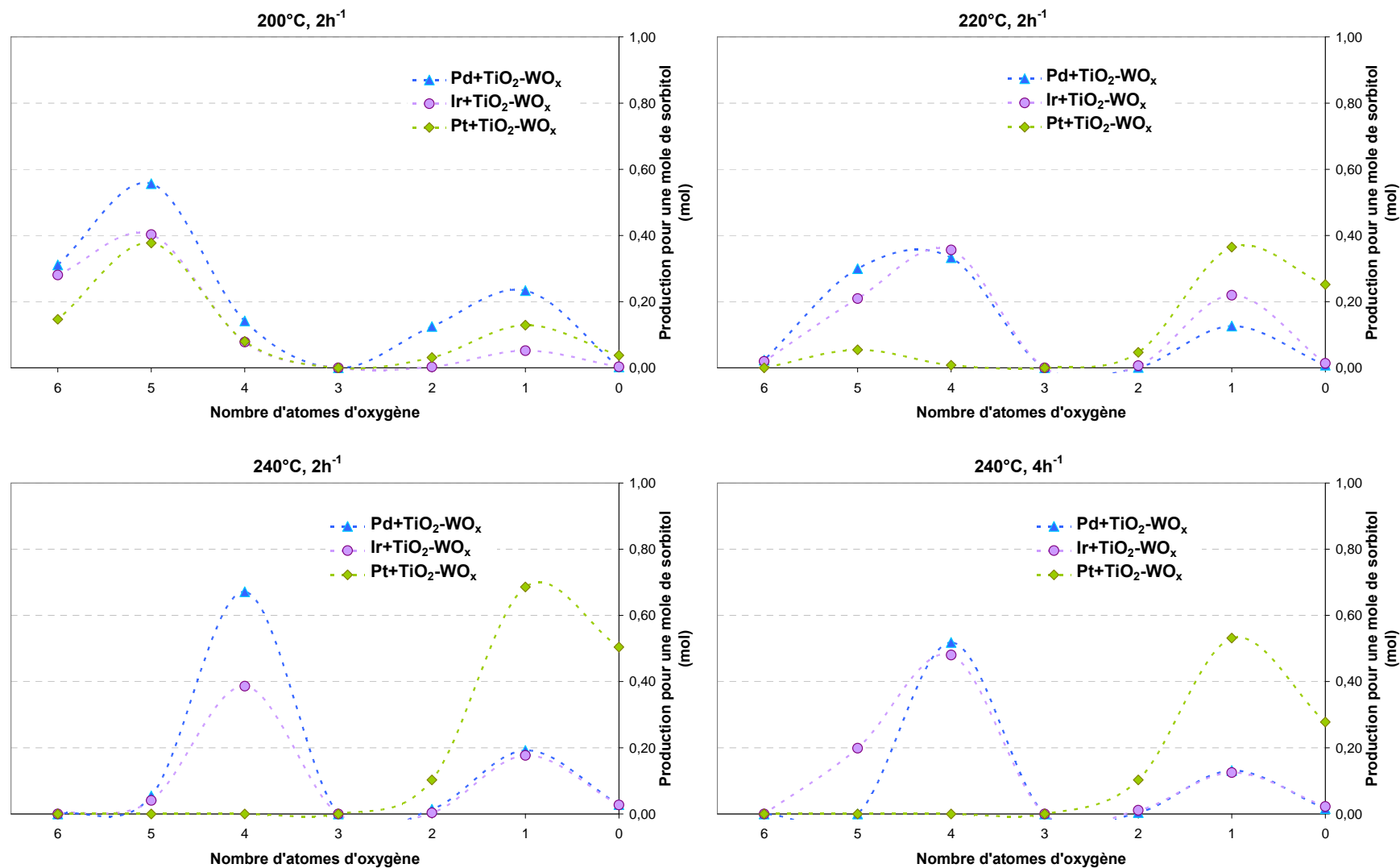


Figure 13. Produits de transformation du sorbitol pour une mole de sorbitol introduite pour les mélanges mécaniques $M/\text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2\text{-WO}_x$ ($M = \text{Pd}, \text{Pd}, \text{Ir}$). Le sorbitol non converti est représenté à l'abscisse 6. L'eau et le CO_2 ne sont pas représentés.

II.3. Conclusion sur les mécanismes de rupture de liaisons C-O

Les ruptures de liaisons C-O se font par des réactions de déshydratation successives permettant d'éliminer les fonctions alcools. La composition du catalyseur influence la vitesse de désoxygénation selon les paramètres suivants :

- plus la phase acide est active, plus la désoxygénation est rapide, la réaction de déshydratation étant accélérée ;
- plus la phase métallique est active, plus la désoxygénation est rapide, soit parce que la réaction de déshydratation est favorisée par l'hydrogénation des produits déshydratés, soit parce que la décarbonylation conduit aussi à l'élimination d'oxygène sous forme CO ou CO₂.

Les étapes limitantes de désoxygénation semblent être l'étape O4 → O3, notamment à basse température, et l'étape O1 → O0, soit la déshydratation des mono-alcools. Dans le premier cas, la réaction concernée est la transformation de l'isosorbide, qui implique une rupture C-O-C. Or les ruptures de liaison C-O-C se font en plusieurs étapes qui impliquent des réactions d'hydrogénation ou d'hydrogénolyse. La lenteur de la transformation de ces composés est donc liée d'une part à la multiplicité des étapes du mécanisme réactionnel mais peut-être également à une limitation de la réaction d'hydrogénation.

III. Réactivité du système catalytique optimal : Pt/ZrO₂ + TiO₂-WO_x

III.1. Réactivité d'intermédiaires réactionnels

Comme montré précédemment, l'étape limitante de la transformation du sorbitol sur le système catalytique Pt/ZrO₂ + TiO₂-WO_x est la transformation des mono-oxygénés en hydrocarbures. Pour mieux comprendre les mécanismes réactionnels mis en jeu à cette étape, des tests catalytiques ont été réalisés en remplaçant la charge de sorbitol par des intermédiaires réactionnels identifiés dans l'effluent du test de transformation du sorbitol.

Les composés choisis comme intermédiaires réactionnels "modèles" sont les suivants :

- un alcool primaire : le 1-hexanol
- un alcool secondaire : le 2-hexanol
- une cétone : la 2-hexanone
- un hétérocycle : le 2,5-diméthyltétrahydrofurane
- un diol : le 1,2-hexanediol
- un triol : le 1,2,6-hexanetriol.

Les conditions opératoires choisies sont celles qui conduisent au meilleur rendement en n-hexane : le système catalytique est composé de 4 g de TiO₂-WO_x et de 1 g de 2,2%Pt/ZrO₂, la température est de 240°C et la vitesse spatiale est de 2 h⁻¹.

La concentration de la charge est inférieure à la concentration classique du sorbitol (10%_{masse}). La concentration des mono-oxygénés est fixée à 0,5%_{masse} par la solubilité du 1-hexanol, qui est le composé le moins soluble (5,9 g.L⁻¹). La concentration du diol est fixée à 2,5%_{masse} et celle du triol à 5%_{masse}.

Toutes les charges ont été testées les unes à la suite des autres, lors du même test, sans rinçage du catalyseur et sans redescende en température. La précision des analyses est moins bonne que sur un test classique. Tous les résultats ont donc été normalisés pour faciliter la compréhension. Les conditions de normalisations sont précisées sur chaque graphe.

III.1.1. Conversion d'un alcool primaire

La transformation du 1-hexanol en présence du système catalytique Pt/ZrO₂ + TiO₂-WO_x conduit à la conversion totale du réactif et à la formation de n-hexane, produit de la réaction de déshydratation-hydrogénation, de n-pentane et de CO₂, produits de la réaction de décarbonylation-WGS (Figure 14). Le rapport molaire n-hexane/n-pentane obtenu est de 0,44, ce qui signifie que la réaction de déshydratation-hydrogénation est légèrement défavorisée dans ces conditions par rapport à la réaction de décarbonylation.

La quantité de CO₂ produite devrait normalement être égale à la quantité de n-pentane. Or elle est inférieure de 30% à ce qui était attendu. Cet écart est attribué à l'erreur expérimentale. En effet, aucun autre sous-produit de rupture de liaison C-C n'a été observé (méthane, méthanol ou acide formique). Le CO n'a pas été analysé.

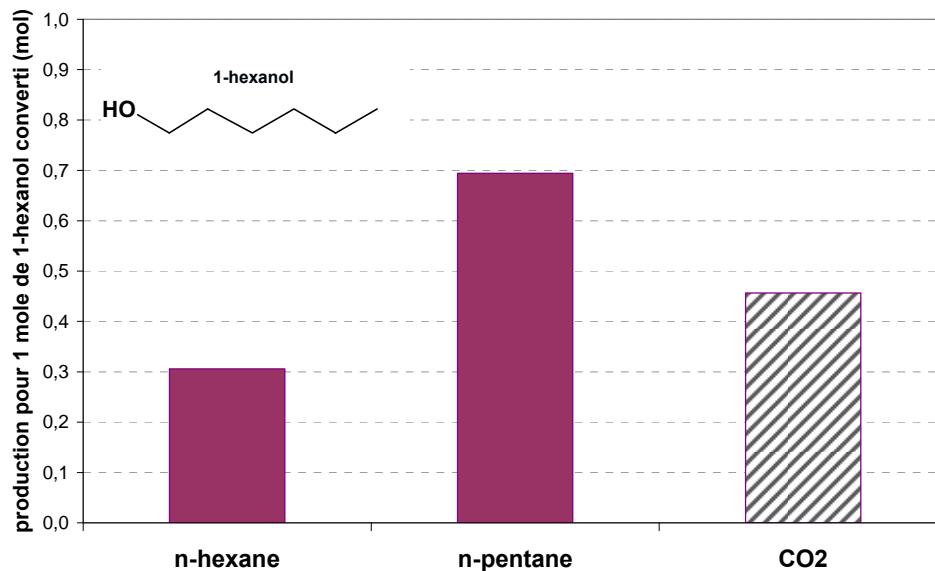


Figure 14. Produits de transformation du 1-hexanol avec Pt/ZrO₂ + TiO₂-WO_x. Les valeurs sont normalisées pour les alcanes (n-hexane + n-pentane = 1).

La transformation des alcools primaires se fait donc par des réactions de déshydratation-hydrogénation (rupture de liaison C-O) et simultanément par des réactions de décarbonylation-WGS (rupture de liaison C-C).

III.1.2. Conversion d'un alcool secondaire

La transformation du 2-hexanol est totale dans nos conditions et conduit exclusivement au n-hexane (Figure 15). Ce résultat montre que l'étape alcool secondaire → alcane est rapide et n'entraîne pas de réaction secondaire de type "craquage". La formation d'hétérocycle qui serait théoriquement possible lors de la déshydratation du 2-hexanol n'est pas observée.

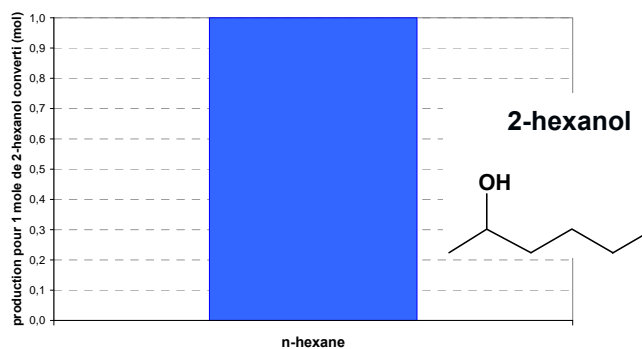


Figure 15. Produits de transformation du 2-hexanol avec Pt/ZrO₂ + TiO₂-WO_x. Les valeurs sont normalisées.

III.1.3. Conversion d'une cétone

La transformation de la 2-hexanone semble être beaucoup plus lente (Figure 17), ceci pourrait être lié à la présence d'eau : des travaux sur l'hydrogénation de la butanone sur Pt/Al₂O₃ en phase liquide montrent un effet négatif de l'eau sur la cinétique de la réaction, dû selon les auteurs à une adsorption compétitive de l'eau sur les sites catalytiques.³ En effet, dans nos conditions, la charge n'est convertie qu'à 40%. Le produit principal de réaction est le n-hexane, ce qui suggère que le mécanisme réactionnel se compose d'une étape d'hydrogénation produisant du 2-hexanol suivie d'étapes successives de déshydratation et d'hydrogénation conduisant au n-hexane (Figure 16). La première étape est la plus lente car le 2-hexanol n'est observé qu'à l'état de traces.

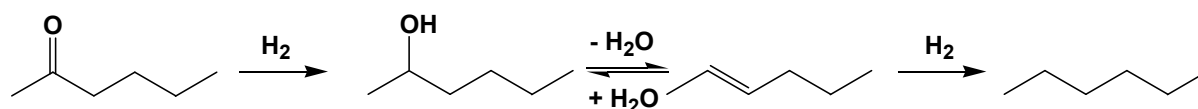


Figure 16. Transformation de la 2-hexanone en n-hexane.

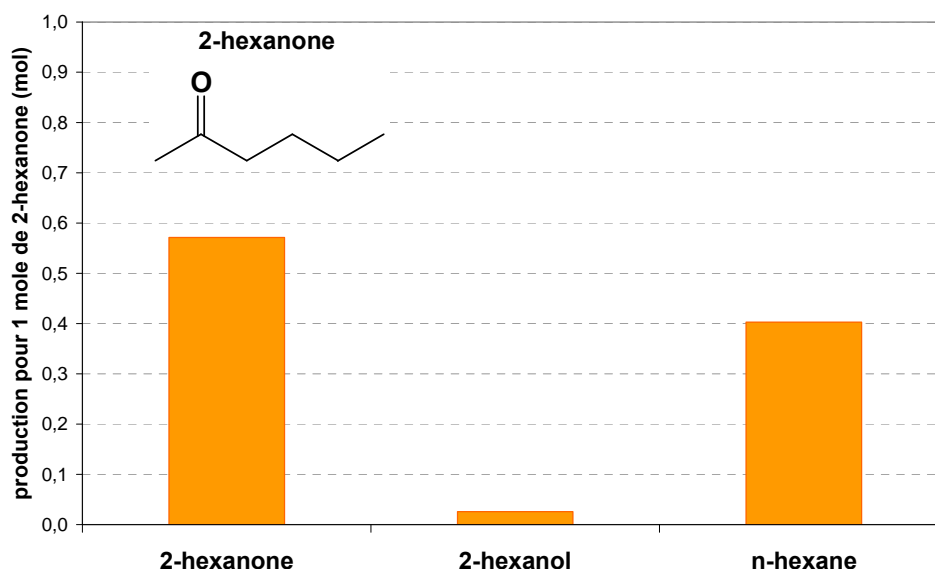


Figure 17. Produits de transformation de la 2-hexanone avec Pt/ZrO₂ + TiO₂-WO_x. Les valeurs sont normalisées (2-hexanone + 2-hexanol + n-hexane = 1).

III.1.4. Conversion d'un hétérocycle

La transformation du 2,5-diméthyltétrahydrofurane est également lente. En effet, dans nos conditions, la charge est convertie à moins de 60% (Figure 19). Le produit majoritaire de réaction est le n-hexane, ce qui suggère que le mécanisme réactionnel se compose d'une étape de rupture de liaison C-O-C hydrogénante produisant du 2-hexanol puis produisant de la 2-hexanone, puis d'une étape d'hydrogénation produisant du 2-hexanol et d'étapes successives de déshydratation et d'hydrogénation conduisant au n-hexane (Figure 18). La présence de 2-hexanone et de 2-hexanol en très faible quantité indique que la première étape, c'est-à-dire la rupture de liaison C-O-C, est la plus lente. Nous

observons également une faible quantité de 2-hexanone qui peut difficilement être un intermédiaire de la formation du 2-hexanol car nous avons montré précédemment que la réduction de la 2-hexanone en 2-hexanol était très lente. Il est donc suggéré que la 2-hexanone soit formée par rupture de liaison C-O-C de l'hétérocycle, en parallèle de la formation du 2-hexanol.

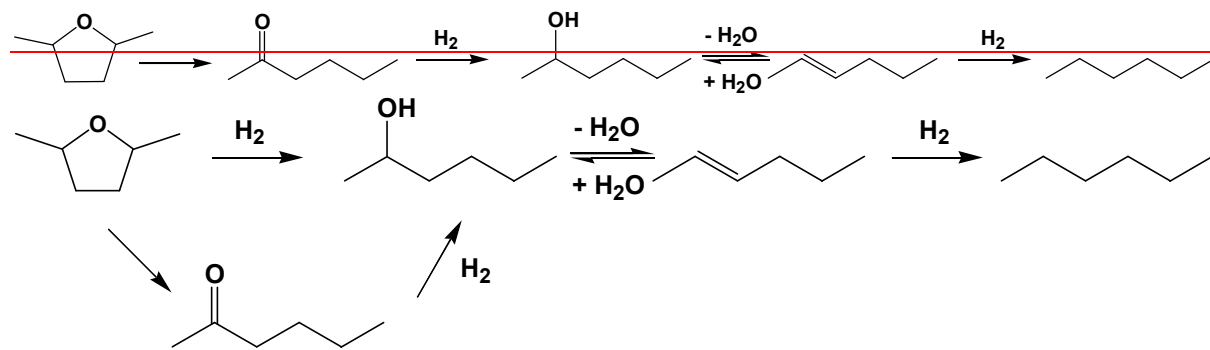


Figure 18. Transformation du 2,5-diméthyltétrahydrofurane en n-hexane.

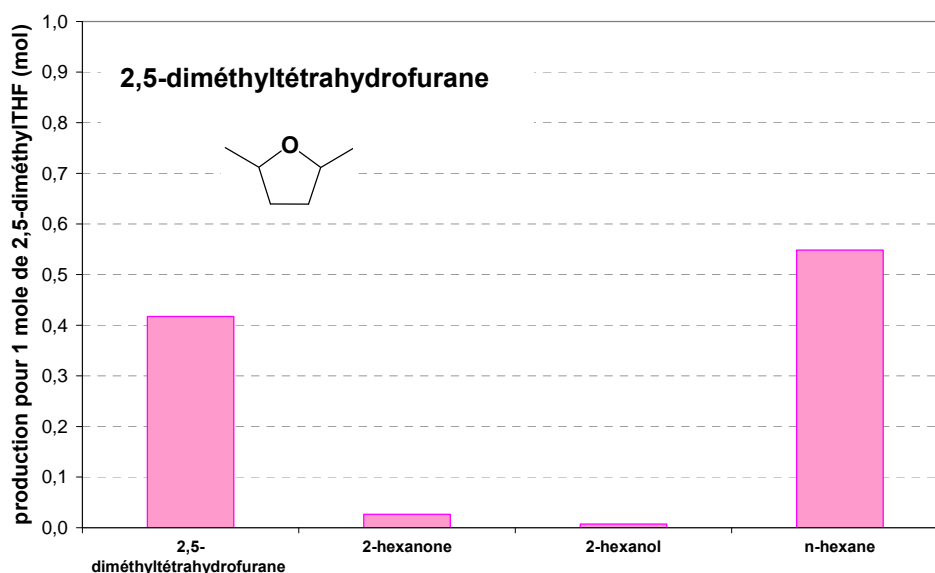


Figure 19. Produits de transformation du 2,5-diméthyltétrahydrofurane avec $Pt/ZrO_2 + TiO_2-WO_x$. Les valeurs sont normalisées ($2,5\text{-diméthyltétrahydrofurane} + 2\text{-hexanone} + 2\text{-hexanol} + n\text{-hexane} = 1$).

III.1.5. Conversion d'un diol

La transformation du 1,2-hexanediol sur le catalyseur $Pt/ZrO_2 + TiO_2-WO_x$ entraîne une conversion totale de la charge dans nos conditions (Figure 20). Les produits observés sont des alcools primaires (1-hexanol et 1-pentanol), formés par déshydratation-hydrogénation des fonctions alcools en position 2 ou par décarbonylation (cas du 1-pentanol), des alcanes formés par deux réactions de déshydratation-hydrogénation successives (n-hexane), par deux décarbonylations successives (n-butane) ou par une déshydratation-hydrogénation et une décarbonylation (n-pentane). Aucun produit

cyclique n'est observé. Le CO₂ produit par les réactions de décarbonylation-WGS est présent mais, là encore, en quantité inférieure à ce qui était attendu.

Les alcools secondaires ne sont pas observés. Il est possible qu'ils ne se forment pas, les fonctions alcools en bout de chaîne seraient alors plus difficiles à déshydrater lors de la transformation d'un diol. Il est plus probable qu'ils soient formés et déshydratés très rapidement.

Le rapport molaire n-hexane/n-pentane est de 0,41, soit très proche de ce qui avait été mesuré lors de la transformation du 1-hexanol. Le rapport molaire n-pentane/n-butane est de 2,4.

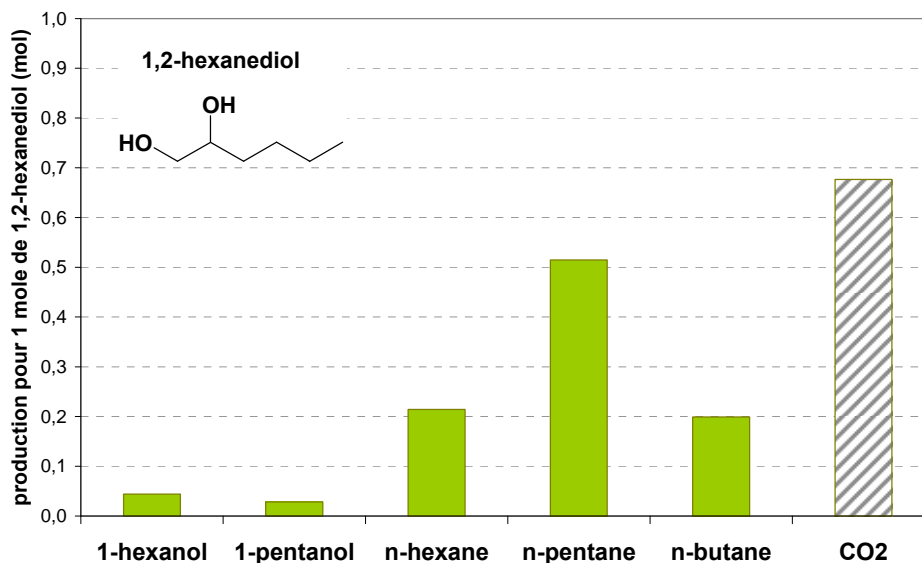


Figure 20. Produits de transformation du 1,2-hexanediol avec Pt/ZrO₂ + TiO₂-WO_x. Les valeurs sont normalisées (1-hexanol + 1-pentanol + n-hexane + n-pentane + n-butane = 1).

L'analyse des produits conduit à l'élaboration d'un schéma réactionnel complexe (Figure 21) selon lequel le 1,2-hexanediol peut subir deux réactions de déshydratation-hydrogénation et conduire au n-hexane, ou encore une réaction de déshydrogénation-décarbonylation suivie d'une réaction de déshydratation-hydrogénation et donner du n-pentane, ou deux réactions de déshydrogénation-décarbonylation conduisant au n-butane.

A l'issue de la transformation du 1,2-hexanediol, le 1-hexanol et le n-pentane étant respectivement l'alcool et l'alcane les plus représentés, la voie réactionnelle entourée en vert semble majoritaire : elle consiste en une réaction de déshydratation-hydrogénation d'un alcool secondaire suivie de la déshydrogénation-décarbonylation de l'alcool primaire restant. Il semble logique que la réaction de déshydrogénation-décarbonylation soit favorisée après l'étape d'hydrogénation puisque ces deux réactions ont lieu sur des sites métalliques proches, tandis que la déshydratation a lieu sur des sites acides éloignés.

Nous proposons par ailleurs un mécanisme alternatif à celui de la littérature⁴ selon lequel la désoxygénation du composé à 6 atomes de carbone et 1 atome d'oxygène se produit non pas sur un alcool mais directement sur le produit de déshydratation insaturé. Ainsi, par tautomérie, l'alcène formé

par élimination d'une des deux fonctions alcools du diol peut se trouver sous forme aldéhyde qui subirait alors une décarbonylation. Ce mécanisme représente une alternative plausible à la réaction d'hydrogénation-déshydrogénation-décarbonylation. Il conduit à une voie réactionnelle selon laquelle le 1-hexanol n'est pas un intermédiaire réactionnel. Cet alcool étant cependant présent en quantité importante dans les produits de réaction, la voie alternative proposée semble donc minoritaire.

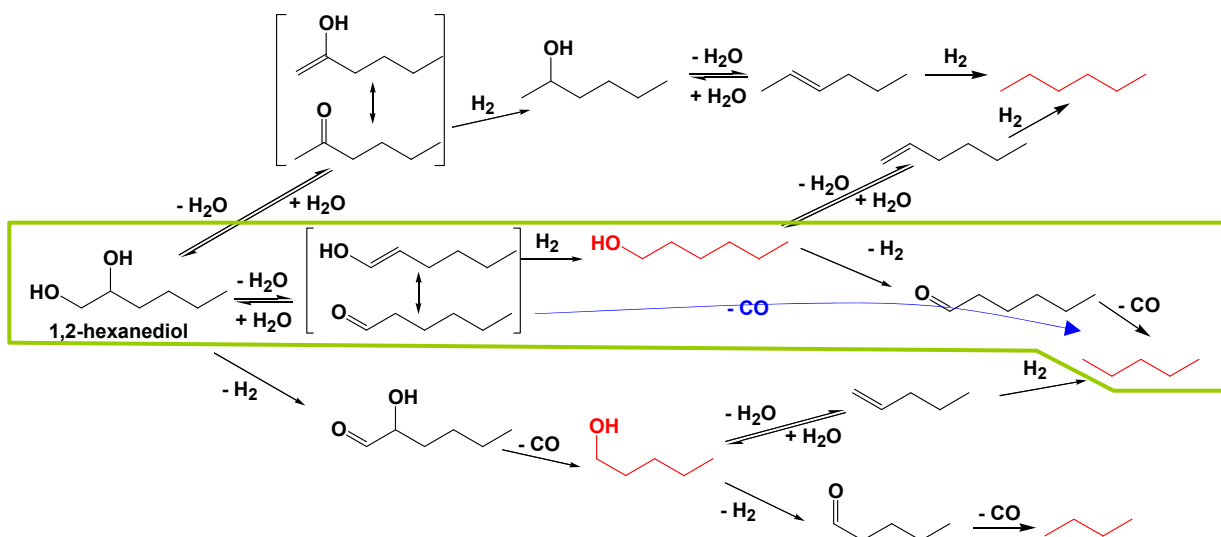


Figure 21. Schéma réactionnel de la transformation du 1,2-hexanediol. En présence de platine, le CO est transformé en CO₂ par la réaction de WGS (non représentée ici). Les molécules en rouge ont été analysées dans l'effluent de transformation du 1,2-hexanediol. En bleu : mécanisme alternatif de formation du n-pentane.

III.1.6. Conversion d'un triol

La transformation du 1,2,6-hexanetriol conduit aux mêmes produits majoritaires que celle du 1,2-hexanediol : 1-hexanol et 1-pentanol, n-hexane, n-pentane et n-butane (Figure 22). Les réactions mises en jeu sont donc similaires. Cependant, le 1-pentanol est présent en quantité nettement supérieure au 1-hexanol, ce qui n'était pas le cas lors de la transformation du diol. Le rapport molaire n-hexane/n-pentane reste du même ordre (0,42) tandis que le rapport n-pentane/n-butane est plus faible (1,5).

Contrairement aux autres tests sur molécule modèle, de nombreux produits minoritaires (moins de 0,05 mol produite pour 1 mole de 1,2,6-hexanetriol convertie) sont observés (Figure 23). Des composés variés sont identifiés : des di-oxygénés (tétrahydropyran-2-méthanol), des mono-oxygénés (3-méthylcyclopentanone, 2-méthyltétrahydropyran, tétrahydropyran, 1-butanol, méthanol), un alcane (méthane), des cycloalcanes (cyclohexane et méthylcyclohexane) et des acides carboxyliques (C6, C5, C3).

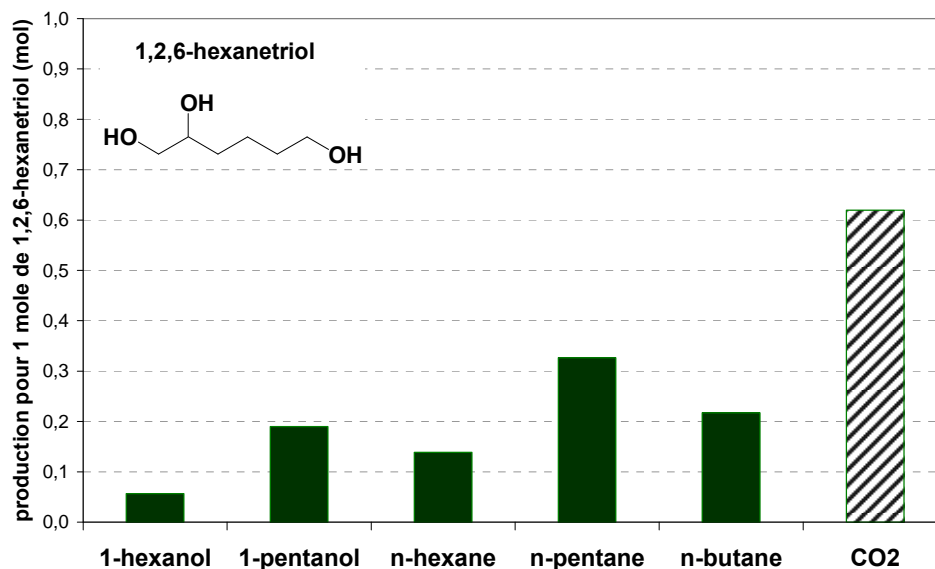


Figure 22. Produits majoritaires de transformation du 1,2,6-hexanetriol avec $Pt/ZrO_2 + TiO_2-WO_x$. Les valeurs sont normalisées (1-hexanol + 1-pentanol + n-hexane + n-pentane + n-butane = 1).

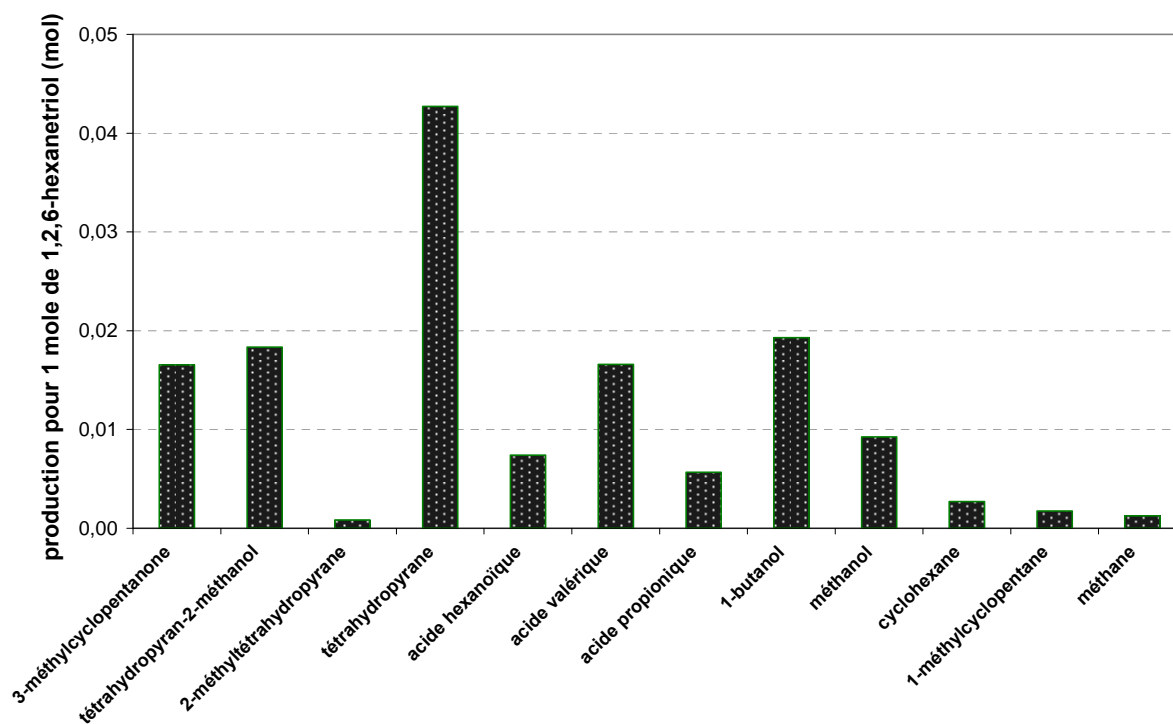


Figure 23. Produits minoritaires de transformation du 1,2,6-hexanetriol avec $Pt/ZrO_2 + TiO_2-WO_x$. Les valeurs sont normalisées.

L'analyse des produits permet de construire un schéma réactionnel de la transformation du 1,2,6-hexanetriol (Figure 27). Dans ce schéma, l'hexanetriol est transformé en composés di-oxygénés

par déshydrogénation-décarbonylation (produits surlignés en vert), ou par déshydratation suivie d'une hydrogénation, déshydratation décarbonylation (produits surlignés en orange), ce qui entraîne la formation d'un diol à cinq ou six atomes de carbone, ou par cyclodéshydratation, ce qui conduit au tétrahydropyran-2-méthanol qui a été identifié dans les produits de réaction. Ce composé conduit ensuite à des dérivés pyraniques qui peuvent être hydrogénés en mono-alcools à cinq ou six atomes de carbone.

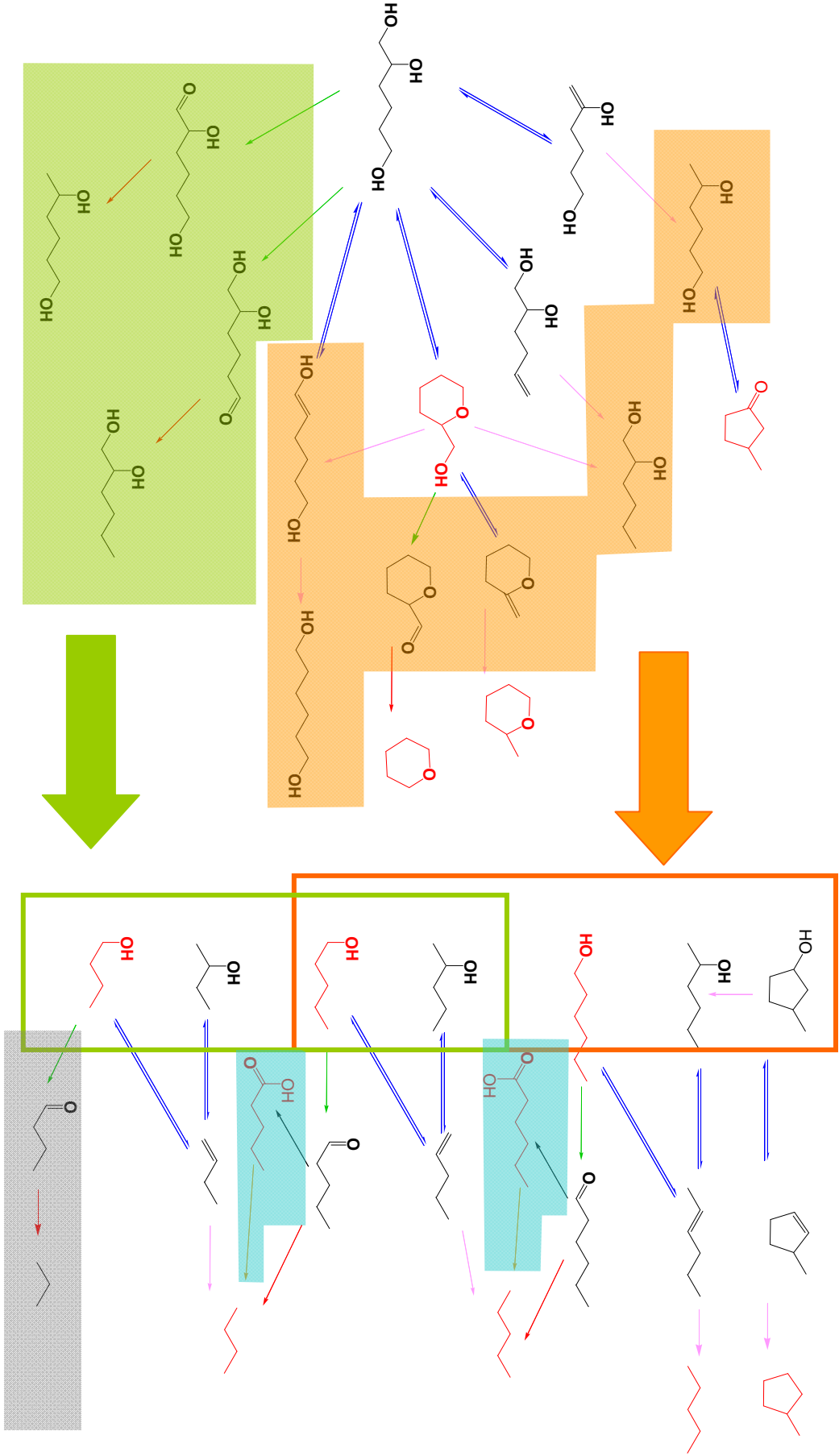
Ces composés di-oxygénés conduisent ensuite à des alcools primaires ou secondaires comportant théoriquement 4 à 6 atomes de carbone par des mécanismes déjà décrit pour l'hexanediol (Figure 21). Ces alcools peuvent ensuite être transformés en alcanes par déshydratation-hydrogénation ou par déshydrogénation-décarboxylation.

D'après l'analyse des produits de réaction, la voie réactionnelle qui conduit au propane via la décarbonylation du 1-butanol n'existe pas dans le cas du système catalytique Pt/ZrO₂ + TiO₂-WO_x (zone grisée sur la Figure 27). Par ailleurs la concentration en butanol dans l'effluent est très faible. Il est donc probable que la voie de formation du 1-butanol soit très minoritaire ici, et donc que la première étape de transformation du 1,2,6-hexanetriol soit préférentiellement une déshydratation.

Ensuite, les conclusions tirées des résultats de la transformation du 1,2-hexanediol semblent s'appliquer à tous les hexanediols et pentanediols : la voie réactionnelle préférentielle serait celle comportant une rupture C-C et une rupture C-O, permettant de former sélectivement des alcanes à n-1 atomes de carbone à partir de diols à n atomes de carbone.

Enfin, des acides carboxyliques sont analysés dans l'effluent de transformation de l'hexanetriol, ce qui n'était pas le cas pour l'hexanediol. Cette observation conduit à formuler plusieurs hypothèses : les acides carboxyliques se forment dès les premières étapes de la réaction, ils comportent alors plusieurs fonctions oxygénées qui sont éliminées par la suite. Ou alors ils se sont formés lors de la transformation de l'hexanetriol à partir d'aldéhydes car la complexité du mécanisme réactionnel entraîne une compétition accrue pour les sites catalytiques de décarbonylation (métalliques), ce qui permet à la dismutation des aldéhydes en alcools et acides carboxyliques de se produire sur des sites acides de Lewis (réaction de Tischenko). Cette dernière hypothèse est représentée en bleu sur la Figure 27.

Figure 24 (page suivante). Schéma réactionnel de la transformation du 1,2,6-hexanetriol sur le système catalytique Pt/ZrO₂ + TiO₂-WO_x. Légende : flèche bleue : équilibre déshydratation-hydratation ; flèche rose : hydrogénation ; flèche verte : déshydrogénation ; flèche rouge : décarbonylation ; flèche noire : dismutation ; flèche bleu clair : décarboxylation. Les composés identifiés dans l'effluent de transformation du 1,2,6-hexanetriol sont en rouge.



III.2. Réactivité du sorbitol

Nous nous intéressons maintenant à la transformation du sorbitol sur le système catalytique Pt/ZrO₂:TiO₂-WO_x (20:80). Nous avons vu dans le chapitre 5 qu'à 200°C, lorsque l'avancement de la réaction est faible, le 1,4-anhydrosorbitol et l'isosorbide sont détectés en quantités importantes, ce qui signifie que **ces deux composés sont très probablement les premiers intermédiaires réactionnels**.

Ensuite, lors de la transformation du sorbitol, le rapport n-hexane/n-pentane est toujours supérieur à 1, quelles que soient les conditions opératoires, alors que lors de la transformation du 1,2,6-hexanetriol il est proche de 0,4. Le 1,2,6-hexanetriol n'est donc pas forcément ici l'intermédiaire préférentiel entre l'isosorbide et le n-hexane, contrairement à ce qui avait été proposé pour le catalyseur Pt/SiO₂-Al₂O₃ par Li & Huber.⁴ D'autres hexanetriols sont susceptibles en effet de se former à partir de l'isosorbide, comme le montre la Figure 25, qui peuvent permettre une meilleure sélectivité en C6 : en effet, si aucun alcool terminal n'est présent, comme c'est le cas pour le 2,3,5-hexanetriol ou le 2,3,4-hexanetriol, la sélectivité en composés C6 devrait être maximisée. Avec deux alcools terminaux, le 1,2,6-hexanetriol représente donc l'isomère conduisant potentiellement à la plus faible sélectivité en C6.

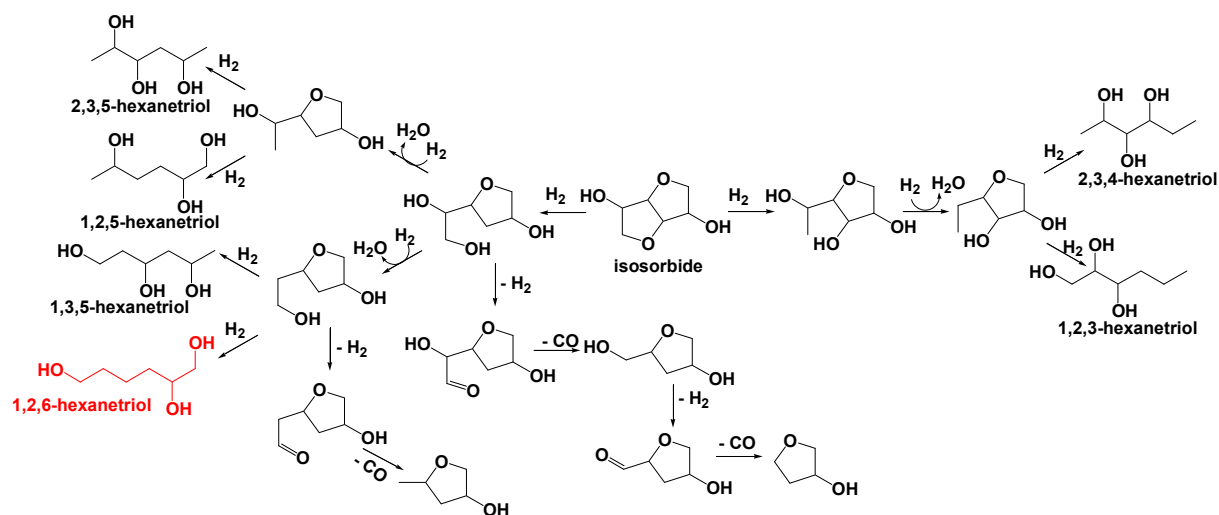


Figure 25. Formation d'hexanetriols à partir d'isosorbide.

Enfin, comme cela a été montré dans la partie II.1, les étapes limitantes de la transformation du sorbitol sont la transformation des composés O4 en O3 et la transformation des composés O1 en O0. La transformation des O3 en O2 serait donc plutôt rapide, ce qui explique pourquoi les intermédiaires O3 ne sont pas identifiés.

Nous avons vu de plus que la transformation d'un hexanetriol comportant deux alcools primaires et un alcool secondaire conduisait principalement au n-pentane, n-butane et n-hexane, avec une sélectivité nulle pour le propane. Si ce résultat est extrapolé à l'isosorbide qui contient potentiellement deux alcools primaires et deux alcools secondaires, il est probable que la transformation de l'isosorbide conduise aussi préférentiellement à la formation d'hydrocarbures C4-C6 via des mécanismes similaires.

Ainsi, les composés C1-C3 seraient issus de voies réactionnelles minoritaires impliquant éventuellement des ruptures C-C en milieu de chaîne.

Finalement, l'étude des produits de transformation du sorbitol sur le système catalytique Pt/ZrO₂:TiO₂-WO_x (20:80) montre que cette réaction se fait par deux séquences : d'abord la désoxygénation du sorbitol C₆O₆ en isosorbide C₆O₄, impliquant uniquement des réactions de cyclodéshydratation, puis la transformation C₆O₄ → C(4-6),O(1-0) qui a lieu *via* des mécanismes complexes de déshydratation-hydrogénation, déshydrogénation-décarbonylation et déshydrogénation-dismutation-décarboxylation. Les mécanismes de transformation des mono-oxygénés et des diols sont identifiés. L'étape de transformation de l'isosorbide en composés tri-oxygénés reste à élucider (Figure 26).

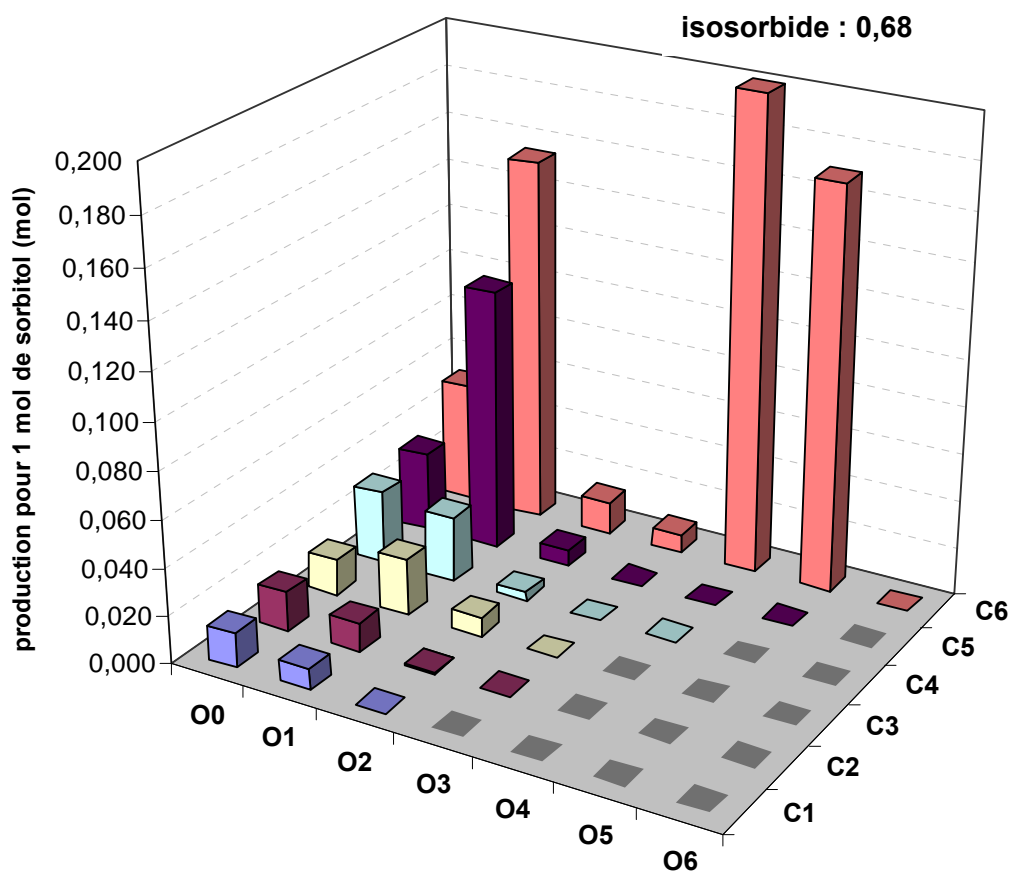


Figure 26. Produits de la transformation du sorbitol représentés en fonction de leur nombre d'atomes de carbone et d'oxygène, pour une mole de sorbitol convertie, pour le système catalytique Pt/ZrO₂:TiO₂-WO_x (20:80), à 220°C, 2h⁻¹. Le CO₂ n'est pas représenté (valeur : 0,29).

IV. Conclusion

L'étude détaillée des produits de réaction de la transformation du sorbitol et de la transformation de molécules modèles permet d'apporter des éléments de compréhension des mécanismes réactionnels mis en jeu avec des catalyseurs bifonctionnels.

Ainsi, la nature de la phase acide influence les mécanismes de ruptures de liaisons C-C. Dans la majorité des cas, ces ruptures ont lieu en bout de chaîne par décarbonylation. Dans le cas particulier de l'alumine tungstée, des ruptures C-C en milieu de chaîne probablement par des réactions de rétro-aldolisation sont mises en évidence par la présence de composés C2 et C3.

Une forte activité de la phase acide permet de limiter le nombre de rupture de liaison C-C en bout de chaîne. Au contraire, l'activité de la phase métallique favorise la multiplicité des ruptures C-C pour les métaux étudiés (Pt, Pd, Ir, Ru). La nature du métal gouverne également le mécanisme de rupture C-C : décarbonylation/décarboxylation pour Pt, Pd, Ir et hydrogénolyse pour Ru. La phase métallique influence de plus la transformation du CO par la réaction de Water Gas Shift : le palladium et l'iridium ne sont pas de bons catalyseurs de WGS dans nos conditions opératoires, ce qui entraîne une production de CO et parallèlement une très faible production de CO₂.

Les ruptures de liaisons C-O se produisent grâce à des réactions de déshydratation catalysées par des sites acides. Les étapes les plus lentes sont la transformation de l'isosorbide, qui nécessite plusieurs étapes d'hydrogénation-déshydratation-hydrogénation impliquant des sites acides, des sites métalliques et de l'hydrogène, et la déshydratation des alcools.

Par ailleurs, l'étude de composés modèles mono-oxygénés sur le système catalytique Pt/ZrO₂ + TiO₂-WO_x permet de mieux comprendre certaines étapes de la transformation du sorbitol.

- Les mono-alcools sont transformés en alcanes linéaires par déshydratation-hydrogénation. Cette réaction est très rapide.
- Dans le cas d'un alcool primaire, le carbone supportant la fonction alcool peut être éliminé par décarbonylation-WGS. La dismutation-décarboxylation ne semble pas intervenir à ce stade.
- L'hydrogénation des cétones et des hétérocycles en alcools est une étape lente sur le système catalytique Pt/ZrO₂ + TiO₂-WO_x.
- L'ordre cinétique de rupture des liaisons C-O est le suivant : C-OH > C=O > C-O-C

La transformation d'un diol identifié comme un intermédiaire réactionnel de la transformation du sorbitol apporte des éléments de réponse concernant les mécanismes réactionnels des poly-oxygénés : la voie préférentielle de transformation du 1,2-hexanediol est la déshydratation-hydrogénation de la fonction alcool en position 2 suivie de la déshydrogénation-décarbonylation de la fonction alcool en position 1, ce qui conduit à la formation du n-pentane. **Nous suggérons que la proximité des sites catalytiques d'hydrogénation-déshydrogénation et de décarbonylation sur la phase métallique est responsable de cette orientation de la sélectivité.**

La transformation d'un hexanetriol entraîne par ailleurs la formation de nombreux produits de réaction, parmi lesquels les alcools à 5 ou 6 atomes de carbone et les alcanes de 4 à 6 atomes de carbone sont majoritaires. Très peu de composés à deux atomes d'oxygène sont détectés. Nous proposons un certain nombre de pentanediols et d'hexanediols comme intermédiaires réactionnels, ainsi que le tétrahydropyran-2-méthanol. Ces produits sont ensuite transformés suivant les mécanismes décrits pour le 1,2-hexanediol : la voie réactionnelle préférentielle serait celle comportant une rupture C-C et une rupture C-O, permettant de former sélectivement des alcanes à n-1 atomes de carbone à partir de diols à n atomes de carbone.

Par ailleurs, la répartition des produits de transformation du sorbitol sur le système catalytique Pt/ZrO₂ + TiO₂-WO_x diffère de celle des produits de transformation du 1,2,6-hexanetriol, qui n'est donc probablement pas le seul intermédiaire tri-oxygéné. Les autres hexanetriols potentiellement formés à partir d'isosorbide conduisent théoriquement à une meilleure sélectivité en n-hexane.

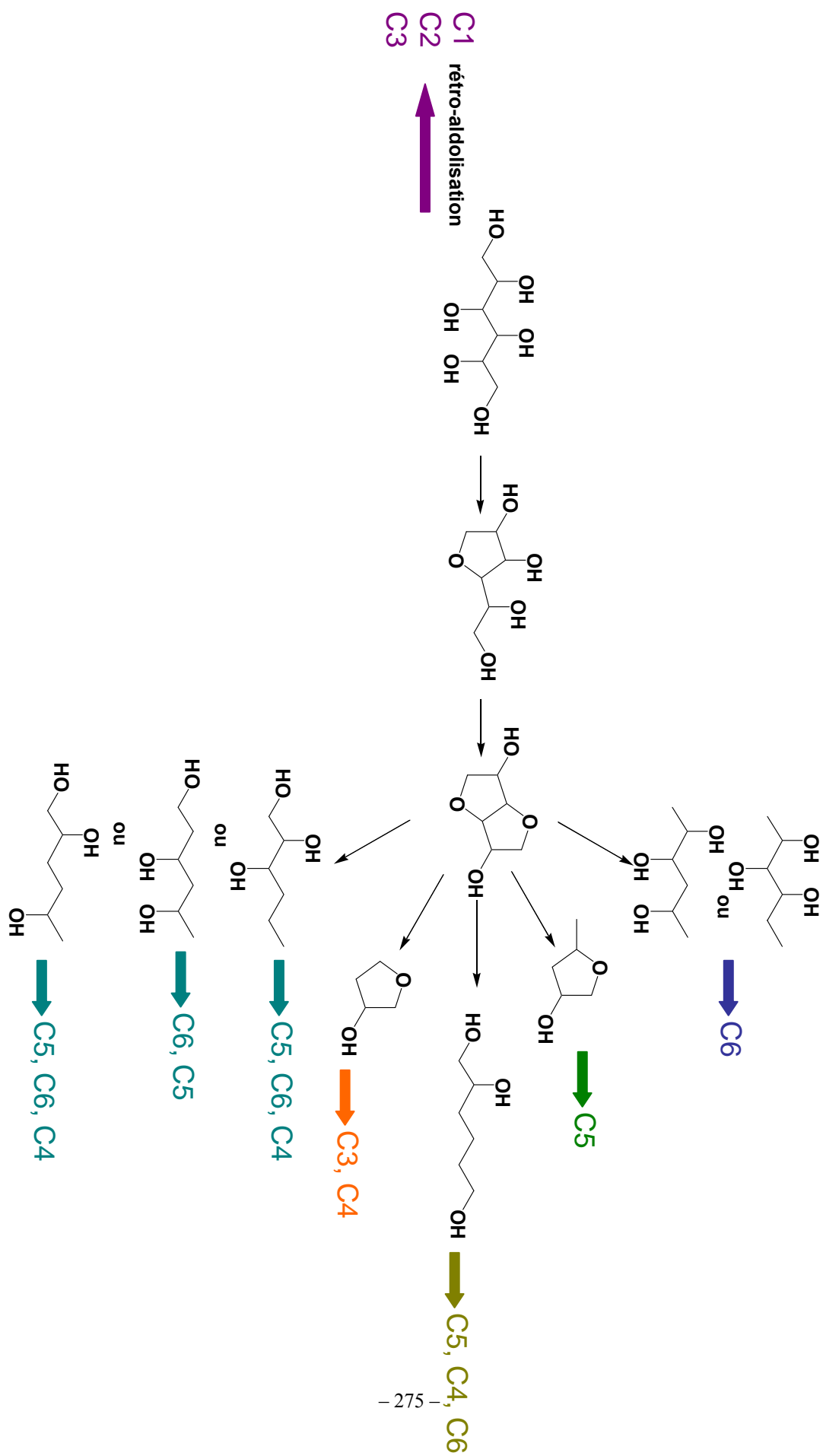
Les intermédiaires hexanetriols conduisent donc à des produits comportant 4 à 6 atomes de carbone. Nous faisons l'hypothèse que les produits plus courts (1 à 3 atomes de carbone) sont formés par des réactions de rupture C-C en milieu de chaîne. Ceci permet d'élaborer un schéma réactionnel global simplifié pour la transformation du sorbitol sur ce catalyseur (Figure 27).

D'après ce schéma, il existe deux principales voies d'amélioration de la sélectivité en alcanes longs :

- La limitation des réactions de ruptures C-C en milieu de chaîne par la suppression des sites catalytiques correspondants, qui sont probablement des sites basiques.
- La transformation sélective de l'isosorbide en intermédiaires tri-oxygénés ne comportant pas (ou peu) d'alcools terminaux. Pour ce faire, il est important d'étudier cette réaction en détail, c'est-à-dire en utilisant l'isosorbide comme charge et des conditions opératoires permettant l'observation des intermédiaires tri-oxygénés.

L'étude de la sélectivité de la transformation du sorbitol en alcanes se résume en définitive à l'étude de la sélectivité de la transformation de l'isosorbide en hexanetriol.

Figure 27 (page suivante). Schéma réactionnel global simplifié de la transformation du sorbitol.



Références

- 1 Grenoble D.C., Estadt M.M. et Ollis D.F., The chemistry and catalysis of the water gas shift reaction: 1. The kinetics over supported metal catalysts, *Journal of Catalysis*, 1981, **67**, pp.90-102
- 2 Davda R.R., Shabaker J.W., Huber G.W. et Cortright R.D. et Dumesic J.A., A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts, *Applied Catalysis B-Environmental*, 2005, **56**, pp.171-186
- 3 Gao F., Li R. et Garland M., An on-line FTIR study of the liquid-phase hydrogenation of 2-butanone over Pt/Al₂O₃ in d8-toluene: The importance of anhydrous conditions, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, **272**, pp.241-248
- 4 Li N. et Huber G.W., Aqueous-phase hydrodeoxygenation of sorbitol with Pt/SiO₂-Al₂O₃: Identification of reaction intermediates, *Journal of Catalysis*, 2010, **207**, pp.48-59

Conclusion générale

Le sujet de ce travail de thèse était centré sur le catalyseur bifonctionnel, son comportement dans l'eau et l'impact de sa formulation sur la sélectivité de la réaction de transformation du sorbitol. En introduction, nous avons défini plusieurs problématiques de recherche qui ont été explorées tout au long de la thèse.

Pour répondre à ces problématiques, des méthodes expérimentales ont été développées pour préparer des systèmes catalytiques bifonctionnels et évaluer leur stabilité et leurs performances catalytiques.

Ainsi, un test de stabilité hydrothermale en autoclave (eau liquide, pH neutre, 225°C, 25 bar, azote) a été mis au point pour étudier la stabilité des catalyseurs en présence d'eau. Ce test a permis de démontrer que certains systèmes n'étaient pas adaptés au milieu réactionnel, notamment le catalyseur de référence Pt/SA. Ce test pourrait être amélioré en utilisant un milieu plus proche du milieu réactionnel, en particulier concernant l'acidité.

Un second test en autoclave a été développé pour évaluer l'acidité en phase aqueuse des oxydes tungstés. Il consiste à suivre la déshydratation du cyclohexanol dans une solution aqueuse, à 240°C, 33 bar, sous azote. Ce test a montré que les caractérisations de l'acidité en phase gaz ne correspondent pas aux performances mesurées en phase aqueuse.

Enfin, un test de transformation catalytique du sorbitol en lit fixe a été mis au point. La principale difficulté de ce test réside dans la complexité des analyses des produits de réactions qui se répartissent entre phase gaz et phase aqueuse. Plusieurs méthodes chromatographiques ont été développées pour identifier et quantifier les nombreux composés oxygénés de la phase aqueuse. La combinaison des différentes méthodes d'analyse conduit à un bilan carbone compris entre 80 et 110%. La principale limitation de ce test catalytique est la diffusion de l'hydrogène dans la phase aqueuse, qui pourrait être améliorée en modifiant la pression totale de test ou encore en modifiant le mode de mélange liquide-gaz.

La méthodologie mise au point a permis d'apporter de nombreux éléments de compréhension aux problématiques définies en introduction.

- Comment se comporte un catalyseur hétérogène (métallique, acide ou bifonctionnel) en phase aqueuse ? Est-il possible de concevoir des catalyseurs stables et actifs dans le milieu réactionnel ?

Dans le chapitre 3, l'étude détaillée du système catalytique Pt/SA a montré que l'eau du milieu réactionnel est un facteur de modification du catalyseur. Le support silice-alumine est hydraté au contact de l'eau, ce qui entraîne des modifications texturales. Le platine déposé sur ce support subit un

frittage important qui conduit à la perte de nombreux sites catalytiques. Lorsque le ruthénium remplace le platine, les mêmes modifications se produisent (chapitre 4).

En revanche, il a été démontré dans le chapitre 5 que l'utilisation d'un support stable en milieu hydrothermal comme la zircone monoclinique permet de stabiliser la phase métallique et de limiter le frittage en milieu réactionnel dans le cas du platine. De plus, les solides acides constitués d'oxydes dopés au tungstène présentent globalement une bonne stabilité en phase aqueuse. La stabilité du catalyseur dépend donc avant tout de la stabilité du support en milieu hydrothermal.

À l'avenir, les oxydes stables en milieu aqueux comme l'oxyde de titane et la zircone devraient donc être largement utilisés pour les réactions en phase aqueuse. Les supports carbonés non étudiés dans ce travail (charbon actif, nanotubes de carbone) sont également prometteurs en terme de stabilité.

- Est-il possible d'optimiser la phase métallique, précisément l'équilibre décarbonylation / hydrogénation, pour éliminer les réactions de rupture de liaisons C-C productrices de CO₂ et orienter sélectivement la réaction de transformation du sorbitol vers la formation d'alcane ?

Dans le chapitre 3, il a été montré que le catalyseur Pt/SA conduit à une forte production de CO₂ par des réactions de décarbonylation-WGS ou dismutation-décarboxylation. Ce comportement peut être limité par l'optimisation de l'équilibre phase acide/phase métallique, mais reste tout de même important même pour un catalyseur optimisé.

Dans le chapitre 4, des phases métalliques alternatives à base de ruthénium et de rhénium ont été évaluées. L'ajout de rhénium au platine ne modifie pas significativement la réactivité du catalyseur de base dans nos conditions. Le ruthénium en revanche semble conduire à d'autres mécanismes que la décarbonylation comme par exemple l'hydrogénolyse multiple. Cependant, cette nouvelle réactivité entraîne toujours des ruptures C-C non désirées qui produisent du méthane.

Dans le chapitre 5, le platine a été remplacé par l'iridium ou le palladium. Ces deux métaux sont sélectifs pour la production de composés à 5 ou 6 atomes de carbone et catalysent très peu les ruptures C-C. Cependant, ils sont trop peu actifs pour être utilisés comme catalyseurs d'hydrogénation dans les conditions opératoires souhaitées.

En perspective, l'amélioration de la phase métallique pour limiter les réactions de rupture de liaisons C-C reste un défi pour la transformation du sorbitol. L'utilisation de conditions opératoires facilitant la diffusion de l'hydrogène (pression d'hydrogène accrue, température du réacteur plus élevée, etc.) pourrait dans un premier temps améliorer la sélectivité pour l'hydrogénation. La modification du platine par des promoteurs ou par l'utilisation de nouveaux supports pourrait également permettre de limiter les réactions de décarbonylation.

- Est-il possible de concevoir une phase acide suffisamment active pour déshydrater les six fonctions alcools du sorbitol, avant décarbonylation sur la phase métallique ? Quels sont les paramètres qui régissent l'acidité en milieu aqueux d'un solide ?

Dans le chapitre 3, il a été démontré que la silice-alumine n'est pas adaptée à la réaction de transformation du sorbitol en phase aqueuse. C'est pourquoi de nouvelles phases acides ont été

préparées en dopant des oxydes simples avec du tungstène (chapitre 5). Ces nouveaux catalyseurs ont été caractérisés notamment du point de vue de l'acidité en phase aqueuse. Il apparaît que cette dernière est liée à la présence de tungstène sous forme tétraédrique en surface de l'oxyde, créant des sites acides forts, voire très forts. Lors de la transformation du sorbitol, cette acidité n'entraîne un gain de sélectivité pour les ruptures de liaisons C-O par déshydratation que dans le cas de l'oxyde de titane tungsté. Concernant les zircons tungstés, une bonne acidité en phase aqueuse est observée au cours d'un test d'acidité modèle de deux heures mais elle ne se maintient pas sur un test de transformation du sorbitol de plusieurs heures. La désactivation des sites acides par des modifications du tungstène de surface (oxydation par l'eau, frittage, etc.) est suspectée. Enfin, l'alumine tungstée présente un comportement particulier : le tungstène semble être inclus dans le support et ne pas être actif en surface, ce qui conduit à une réactivité non acide originale formant des alcools courts.

En résumé, l'activité d'un solide acide en phase aqueuse est liée à plusieurs paramètres. En premier lieu, la stabilité en conditions hydrothermales est importante. Les catalyseurs de type silice-alumine ou zéolithes sont donc à proscrire. Ensuite, l'acidité dépend non pas du nombre total de sites acides mais plutôt du nombre de sites acides forts et très forts qui resteront actifs en phase aqueuse. L'acidité dans l'eau n'est donc pas directement corrélée à l'acidité en phase gaz.

Des caractérisations fines de l'acidité en présence d'eau liquide seraient intéressantes pour mieux comprendre la nature exacte des sites catalytiques de l'oxyde de titane tungsté. Ainsi, des méthodes de spectroscopie (Raman, IR) *in situ*, de calorimétrie, de chimisorption, etc. dans l'eau sont à imaginer.

- Est-il possible d'optimiser le couple métal/acide en catalyse hétérogène bifonctionnelle afin d'orienter sélectivement la transformation de sorbitol vers des alcanes incorporables au pool carburant ?

Dans la dernière partie du chapitre 5, l'étude de l'équilibre acide/métal d'un système catalytique Pt/ZrO₂ + TiO₂-WO_x a conduit à la formulation d'un catalyseur idéal issu d'un mélange Pt/ZrO₂ : TiO₂-WO_x (20:80), qui minimise la production de CO₂ (rdt_{CO₂} max. = 18%_{carbone}) tout en maximisant la sélectivité en alcanes longs (rdt_{C₅-C₆} max. = 14 %_{carbone}).

Nous avons montré que le rendement en hexane pourrait être amélioré en favorisant l'hydrogénation des composés mono-oxygénés insaturés (cétones et hétérocycles). Une autre piste d'amélioration serait le dépôt de la phase métallique directement sur la phase acide qui permettrait de réduire la distance sites acides-sites métalliques et éventuellement de favoriser l'hydrogénation des produits insaturés formés par déshydratation.

- Quels sont les mécanismes réactionnels-clés régissant la sélectivité de la transformation du sorbitol et dans quelle mesure sont-ils susceptibles d'être modifiés si le système catalytique est modifié ?

Dans le chapitre 6, l'étude détaillée des produits de réaction de la transformation du sorbitol et l'utilisation de molécules modèles identifiées comme des intermédiaires réactionnels en conversion du

sorbitol ont permis d'apporter des éléments de compréhension des mécanismes mis en jeu avec des catalyseurs bifonctionnels.

Ainsi, les ruptures C-C ont lieu en bout de chaîne par des mécanismes de décarbonylation ou décarboxylation pour la majorité des systèmes étudiés, à deux exceptions près : (i) pour l'alumine tungstée, des ruptures en milieu de chaîne sont également observées ; (ii) lorsque le ruthénium est présent, les ruptures se font bien en bout de chaîne mais plutôt par des réactions d'hydrogénolyses multiples. L'activité de la phase acide permet de limiter ces ruptures C-C, tandis que l'activité de la phase métallique a l'effet inverse. Les ruptures de liaisons C-O se produisent grâce à des réactions de déshydratation catalysées par des sites acides. Les étapes les plus lentes sont la transformation de l'isosorbide, qui nécessite plusieurs étapes d'hydrogénation-déshydratation-hydrogénation impliquant des sites acides, des sites métalliques et de l'hydrogène, et la déshydratation des alcools.

Par ailleurs, l'étude de composés modèles sur le système catalytique Pt/ZrO₂ + TiO₂-WO_x a permis de mieux comprendre certaines étapes de la transformation du sorbitol et d'élaborer un schéma réactionnel global simplifié pour la transformation du sorbitol sur ce catalyseur.

D'après ce schéma, il existe deux principales voies d'amélioration de la sélectivité en alcanes longs :

- La limitation des réactions de ruptures C-C en milieu de chaîne par la suppression des sites catalytiques correspondants, qui sont probablement des sites basiques.
- La transformation sélective de l'isosorbide en intermédiaires tri-oxygénés ne comportant pas (ou peu) d'alcools terminaux. Pour ce faire, il est important d'étudier cette réaction en détail, c'est-à-dire en utilisant l'isosorbide comme charge et des conditions opératoires permettant l'observation des intermédiaires tri-oxygénés.

L'étude de la sélectivité de la transformation du sorbitol en alcanes se résume en définitive à l'étude de la sélectivité de la transformation de l'isosorbide en hexanetriol.

ANNEXES

TABLE DES MATIÈRES

ANNEXE A. LISTE DES ABRÉVIATIONS..... V

ANNEXE B. MOLÉCULES EX-BIOMASSE VI

ANNEXE C. SOLUBILITÉ DE L'HYDROGÈNE VII

ANNEXE D. SOLUBILITÉ DU CO₂ : MESURES EXPÉRIMENTALES..... XII

ANNEXE E. LISTE DES CATALYSEURS PRÉPARÉS XIII

ANNEXE F. LISTE DES TESTS CATALYTIQUES EN LIT TRAVERSÉ..... XIV

I. Annexe A. Liste des abréviations

Abréviations utilisées pour les catalyseurs :

SA : silice-alumine siralox30

Pt/SA : sauf mention contraire, catalyseur de référence 2,3%_{masse}Pt/SA

-ST : suffixe des catalyseurs ayant subi un test de stabilité hydrothermale

-TSorb : suffixe des catalyseurs ayant subi un test de transformation du sorbitol

Notation des mélanges mécaniques de catalyseurs :

A : B (x:y) : mélange des catalyseurs A et B suivant le rapport massique x:y

M/ZrO₂ + A (chapitre 5) : mélange du catalyseur métallique M/ZrO₂ et du catalyseur acide A dans les proportions suivantes : 4 g de catalyseur acide + 250 μmol de métal pur.

Autres abréviations :

FX : Fluorescence X

ICP-OES : Spectroscopie d'émission au plasma

DRX : Diffraction des rayons X

BET : Surface spécifique d'un catalyseur par la méthode Brunauer Emmett et Teller

TPR : Réduction en température programmée

TPD_{NH₃} : Désorption d'ammoniac en température programmée

MEB : Microscopie électronique à balayage

MET : Microscopie électronique à transmission

COT ou TOC : Carbone organique total

GC-FID : Chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme

GC-TCD : Chromatographie en phase gazeuse couplée à un catharomètre

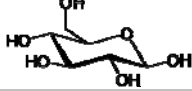
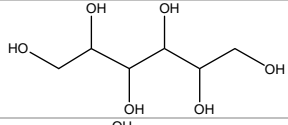
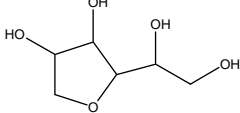
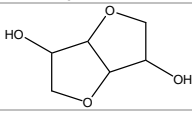
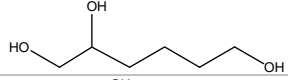
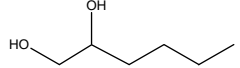
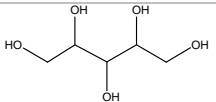
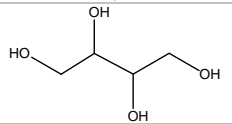
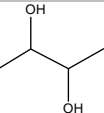
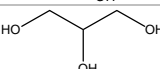
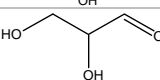
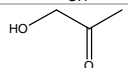
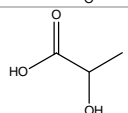
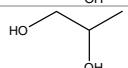
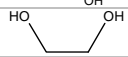
GC-MS : Chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse

HPLC-RI : Chromatographie liquide à haute performance couplée à un réfractomètre

CI : Chromatographie ionique

PPH : Vitesse spatiale massique par heure.

Annexe B. Molécules ex-biomasse

	Nom(s)	formule brute	formule semi-développée	masse moléculaire	n° CAS
composés C6	glucose, glucopyranose, dextrose	C ₆ H ₁₂ O ₆		180,16	50-99-7
	sorbitol, glucitol, alcool hexahydrique	C ₆ H ₁₄ O ₆		182,17	50-70-4
	1,4-anhydrosorbitol, sorbitan	C ₆ H ₁₂ O ₅		164,16	12441-09-7
	isosorbide, 1,4:3,6-dianhydro-D-sorbitol	C ₆ H ₁₀ O ₄		146,14	652-67-5
	1,2,6-hexanetriol, 1,2,6-trihydroxyhexane	C ₆ H ₁₄ O ₃		134,17	106-69-4
	1,2-hexanediol	C ₆ H ₁₄ O ₂		118,17	6920-22-5
composés C4-C5	xylitol, 1,2,3,4,5-pentahydroxypentane	C ₅ H ₁₂ O ₅		152,15	87-99-0
	érythritol, tétrahydroxybutane, (2R,3S)-butane-1,2,3,4-tétraol	C ₄ H ₁₀ O ₄		122,12	149-32-6
	2,3-butanediol, 2,3-butylene glycol	C ₄ H ₁₀ O ₂		90,12	513-85-9
composés C2-C3	glycérol, 1,2,3-propanetriol, glycérine	C ₃ H ₈ O ₃		92,09	56-81-5
	glycéraldéhyde	C ₃ H ₆ O ₃		90,08	453-17-8
	hydroxyacétone, acétol	C ₃ H ₆ O ₂		74,08	116-09-6
	acide lactique, acide hydroxypropionique	C ₃ H ₆ O ₃		90,08	10326-41-7
	1,2-propanediol, propylène glycol	C ₃ H ₈ O ₂		76,09	57-55-6
	éthylène glycol, éthanediol	C ₂ H ₆ O ₂		62,07	107-21-1

Annexe C. Solubilité de l'hydrogène

Les informations ci-dessous (excepté la partie 3)) sont extraites de la note IFPEN référencée R0740R-JCDH/mj-154/11 du 18/05/2011 rédigée par J.-C. de Hemptinne et intitulée "Effet de la présence de molécules d'oxygénés pour la solubilité de l'hydrogène dans l'eau".

La solubilité de l'hydrogène dans des solutions modèles a été déterminée grâce à des modèles thermodynamiques. La solubilité est calculée grâce à la constante de Henry, que nous considérons égale à la constante de proportionnalité de la pression partielle d'un gaz et de sa fraction molaire dans un solvant.

1) Constante de Henry de l'hydrogène dans l'eau

L'eau est un solvant particulier qui a fait l'objet de nombreux travaux, que nous ne reprendrons pas ici. Retenons simplement que la solubilité de l'hydrogène augmente puis diminue avec la température, comme le montre la Figure 1.

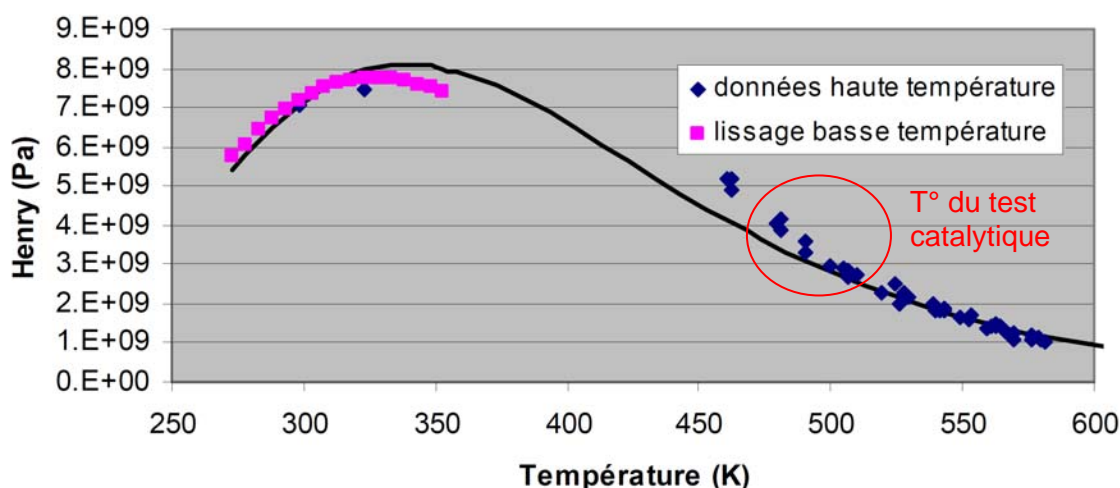


Figure 1. Évolution de la constante de Henry de l'hydrogène dans l'eau avec la température, en partant de la corrélation établie dans ¹.

2) Constante de Henry de l'hydrogène dans les mélanges

Aucune référence à la solubilité de l'hydrogène dans des solutions de sorbitol n'a été rapportée dans la littérature. En revanche, on trouve des informations sur les mélanges ternaires eau + hydrogène + alcool (2-propanol ou éthanol), eau + hydrogène + glycérol et eau + hydrogène + glucose rapportées dans les Figures 3, 4, 5, 6.

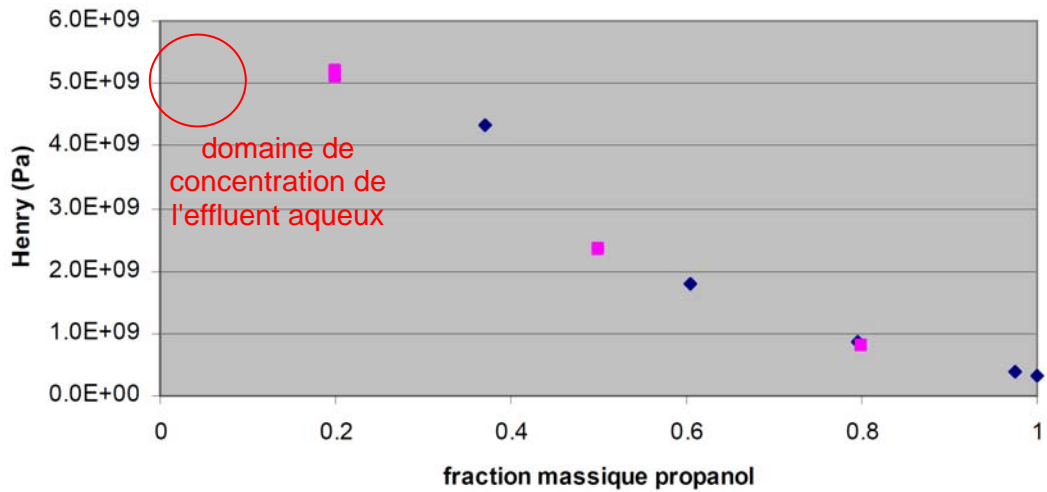


Figure 2. Évolution de la constante de Henry à 323 K, en fonction de la composition massique du mélange 2-propanol + eau (données issues de ²⁻³).

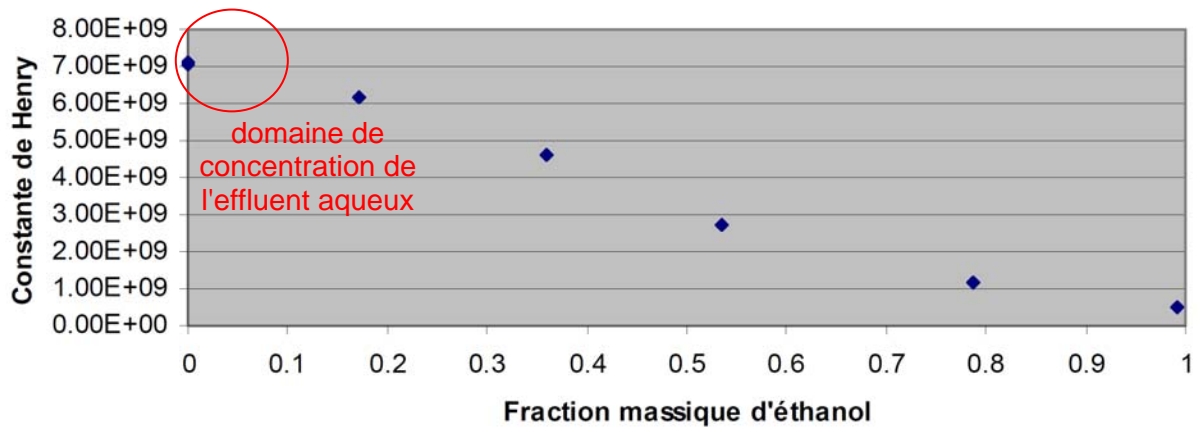


Figure 3. Evolution de la constante de Henry à 343K pour le binaire eau + éthanol (données issues de ⁴).

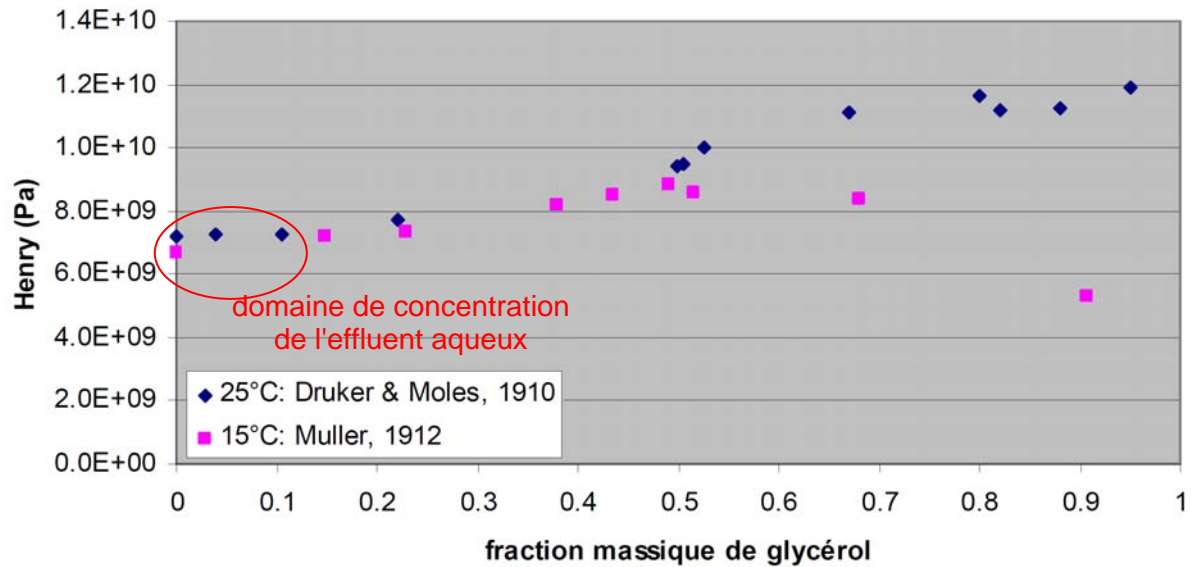


Figure 4. Influence de la teneur en glycérol sur la constante de Henry, d'après ⁵ (à 15 °C) et ⁶ (à 25 °C)

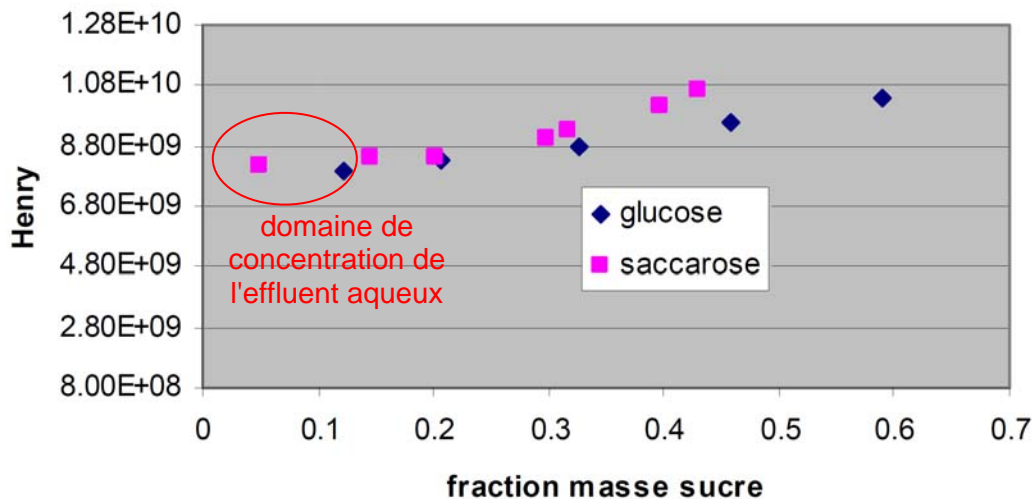


Figure 5. Constante de Henry dans une solution d'eau et de Saccharose.⁷ Ces données sont obtenues à 285 K

Toutes ces données montrent une faible influence des alcools, polyols et sucres sur la constante de Henry dans nos conditions, c'est-à-dire à faible concentration. Rappelons en effet que la concentration de sorbitol initiale est de 10%_{masse}, soit une fraction massique de 0,1. La concentration en produits de réaction (plus légers) sera donc toujours inférieure à cette limite.

Nous faisons donc l'hypothèse que la solubilité de l'hydrogène dans le milieu réactionnel sera similaire à celle dans l'eau pure.

3) Calcul de la solubilité de l'hydrogène dans les conditions opératoires

Dans nos conditions opératoires, la température varie entre 200°C et 240°C, soit 473 K et 513 K. D'après la Figure 1, la constante de Henry de l'hydrogène dans l'eau varie alors de 4.10^9 Pa à 473 K à $2,5.10^9$ Pa à 513 K. La fraction molaire d'hydrogène dissous dans l'eau est donc égale à la pression partielle d'hydrogène divisée par la constante de Henry. À 200°C, la pression totale est de 22 bar, nous supposons que la phase gaz est entièrement constituée d'hydrogène, soit $P_{H_2} = 22 \text{ bar} = 22.10^5 \text{ Pa}$. La fraction molaire d'hydrogène dissous est alors égale à :

$$x_{H_2}^{473K} = \frac{P_{H_2}}{H_{H_2}} = \frac{22.10^5}{4.10^9} = 5,5.10^{-4}$$

soit, si on considère que la phase aqueuse est constituée uniquement d'eau :

Pour 1 mole : $5,5.10^{-4}$ mol d'hydrogène

$(1-5,5.10^{-4}) = 0,99945$ mol d'eau, soit $0,99945 \times 18 = 17,9901$ g d'eau soit 17,9901 mL d'eau.

La solubilité de l'hydrogène dans l'eau à 200°C est donc de $5,5.10^{-4}/17,9901 = 3,06.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

À 240°C, la pression totale est de 37 bar, nous supposons que la phase gaz est entièrement constituée d'hydrogène, soit $P_{H_2} = 37 \text{ bar} = 37.10^5 \text{ Pa}$. La fraction molaire d'hydrogène dissous est alors égale à :

$$x_{H_2}^{513K} = \frac{P_{H_2}}{H_{H_2}} = \frac{37.10^5}{2,5.10^9} = 1,48.10^{-3}$$

soit, si on considère que la phase aqueuse est constituée uniquement d'eau :

Pour 1 mole : $1,48.10^{-3}$ mol d'hydrogène

$(1-1,48.10^{-3}) = 0,99852$ mol d'eau, soit $0,99852 \times 18 = 17,97336$ g d'eau soit 17,97336 mL d'eau.

La solubilité de l'hydrogène dans l'eau à 240°C est donc de $1,48.10^{-3}/17,97336 = 8,2.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Rappelons que la charge de sorbitol a une concentration de 10%masse, soit $100 \text{ g}_{\text{sorbitol}}.L^{-1}$, soit $100/182,17 = 5,5.10^{-1} \text{ mol}_{\text{sorbitol}}.L^{-1}$. Or la réaction de transformation du sorbitol en hexane nécessite 6 mol de dihydrogène pour 1 mol de sorbitol, soit $5,5.10^{-1} \times 6 = 3,3 \text{ mol}_{H_2}.L^{-1}$, ce qui est 40 fois supérieur à la solubilité de l'hydrogène à 240°C !

À l'équilibre, la quantité d'hydrogène dissous n'est donc pas suffisante pour hydrogéner toutes les insaturations formées par l'élimination des fonctions alcools. La vitesse de transfert entre la phase gaz et la phase aqueuse ainsi que la présence d'hydrogène sur la surface du catalyseur, formé soit par la réaction d'APR soit par dissociation de molécules d'eau, peut cependant compenser la faible solubilité de l'hydrogène dans l'eau.

Références

- 1 Young C.L., editor, « Solubility Data Series » Pergamon Press, 5/6 (1981)
- 2 Nishchenkova,L.G.; Ulitin,M.V.; Gorelov,V.N « Solubility of Hydrogen in Binary Solvents: 2-Propanol – Water » *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 33 (1990) pp 22-27
- 3 Leskin,V.V.; Tudorovskaya,G.L.; Sedacheva,N.P.; Safonova,N.A : « Solubility of hydrogen in isopropanol and in its water solutions » *Deposited Doc. Oniitechim* 228 KHP – 89 (1989) pp. 1-8
- 4 Cargill, R.W. J. Chem Soc. Faraday Trans. I, 74 (1978) pp. 1444-1456
- 5 Mueller,C. : « The Absorption of Oxygen, Nitrogen and Hydrogen in Aqueous Solution of Non-Electrolytes », *Z. Phys. Chem. Stoechiom. Verwandtschaftsl.* 81 (1912) pp. 483-503
- 6 Drucker,K.; Moles,E. : « Gas Solubility in Aqueous Solutions of Glycerol and Isobutyric Acid » *Z. Phys. Chem. Stoechiom. Verwandtschaftsl.* 75 (1910) pp. 405-436
- 7 Mueller,C. : « The Absorption of Oxygen, Nitrogen and Hydrogen in Aqueous Solution of Non-Electrolytes » *Z. Phys. Chem. Stoechiom. Verwandtschaftsl.* 81 (1912) pp. 482-503

Annexe D. Solubilité du CO₂ : mesures expérimentales

Des mesures de CO₂ dissous ont été réalisées. Elles sont basées sur un montage expérimental semblable à celui utilisé pour les tests catalytiques en lit fixe, mais la bouteille d'hydrogène est remplacée par une bouteille étalon contenant du CO₂ et des hydrocarbures dilués dans l'hélium. La quantité de CO₂ dissous est déduite de la concentration de CO₂ mesurée en sortie et de la concentration de CO₂ dans les bouteilles étalons.

Deux mélanges étalons ont ainsi été testés :

- bouteille étalon 01 : mélange de 2%CH₄ ; 1%C₂H₆ ; 0,1%C₂H₄ ; 1%C₃H₈ ; 0,1%C₃H₆ ; 1%C₄H₁₀ ; 10%CO₂ ; 30%He dans N₂.

- bouteille étalon 02 : mélange de 1%CH₄ ; 0,5%C₂H₆ ; 0,05%C₂H₄ ; 0,5%C₃H₈ ; 0,05%C₃H₆ ; 0,5%C₄H₁₀ ; 5%CO₂ ; 30%N₂ dans He.

Les conditions opératoires de température, de pression et de débit sont celles utilisées pour les tests catalytiques standard de transformation du sorbitol (voir chapitre 2, partie III.3.3). La charge est dans un premier temps de l'eau pure (pH = 7) puis dans un deuxième temps une solution d'acide acétique à pH = 4.

Finalement, dans les conditions opératoires de test catalytique, le CO₂ dissous représenterait au maximum 3,5%_{carbone} du bilan carbone (voir Figure 6). Ce résultat permet d'améliorer un peu le bouclage du bilan mais n'explique pas les 10 à 15%_{carbone} manquants sur certains tests. Il est probable que cette "perte" soit liée à une somme d'incertitudes multiples sur les débits, les prélèvements, les analyses. A l'heure actuelle, on peut donc considérer qu'un bouclage à 80% du bilan carbone est correct.

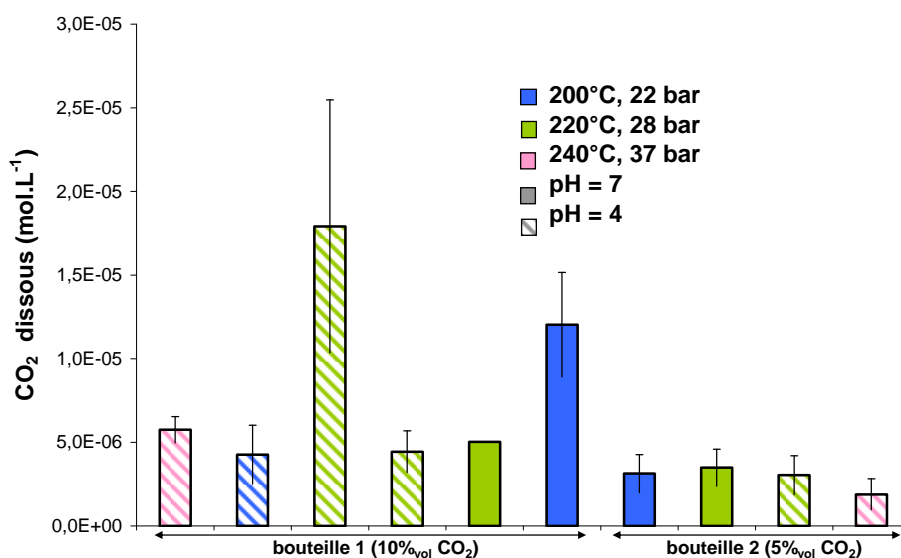


Figure 6. Mesures de CO₂ dissous sur l'unité en lit fixe.

Annexe E. Liste des catalyseurs préparés

Annexe F. Liste des tests catalytiques en lit traversé

Récapitulatif des tests de transformation du sorbitol sur l'unité T005

tests dont les résultats sont repris dans le chapitre 3
 tests dont les résultats sont repris dans le chapitre 4
 tests dont les résultats sont repris dans le chapitre 5-partie I
 tests dont les résultats sont repris dans le chapitre 5-partie II
 tests dont les résultats sont repris dans le chapitre 5-partie II
 tests dont les résultats sont repris dans le chapitre 6

n° test	date	catalyseur		masse de cat (g)	diluant	température (°C)	pression (bar)	gaz vecteur	charge (%masse)	rapport $Q_{\text{gaz}}/Q_{\text{charge}}$	PPH (h ⁻¹)	commentaires
		n° CAT/ASEPA	dénomination									
T005_E001	15/04/2010	84856	Pt/SA	3	quartz 100-400 µm	240	35	azote	5	1000 500 100	0,94 1,93	premier essai
T005_E003	25/05/2010	84856	Pt/SA	3	quartz 40-150 µm	-	-	-	-	-	-	deuxième essai : diluant trop fin (bouchage)
T005_E004	31/05/2010	84856	Pt/SA	3	SIC 500 µm	240	37	azote	5 20	200	2 5	blanc sous azote
T005_E005	24/06/2010	blanc		-	SIC 500 µm	255 225 240	46 30 37	azote	5	200	"2" "1"	blanc sous azote
T005_E006	02/07/2010	84856	Pt/SA	3	SIC 500 µm	240	37	azote	5	200 100	2	essai de 2 balayages azote différents
T005_E007	20/07/2010	84856	Pt/SA	3	SIC 83 µm	240	36	hydrogène	10	300	2	premier essai sous hydrogène
T005_E008	02/08/2010	84856	Pt/SA	3	SIC 500 µm	240	36	hydrogène	10	300	2	limitations diffusionnelles
T005_E009	11/08/2010	84856	Pt/SA	1,5	SIC 83 µm	240	36	hydrogène	10	300	2	limitations diffusionnelles
T005_E010	20/08/2010	84856	Pt/SA	1,5	SIC 500 µm	240	36	hydrogène	10	300	2	limitations diffusionnelles
T005_E011	20/09/2010	blanc		-	SIC 500 µm	100 150 200	37	hydrogène	10	300	"2"	blanc sous hydrogène
T005_E013	14/10/2010	84993	Pt/SA	6	SIC 500 µm	240	36	hydrogène	10	300 600	2 4	limitations diffusionnelles (transfert H2)
T005_E014	22/10/2010	89329	Ru/SA	6	SIC 500 µm	200 220 240	21 28 36	hydrogène	10	300	2	premier essai Ru/SA
T005_E015	02/11/2010	84856	Pt/SA	0,3	SIC 500 µm	200 220 240	21 28 36	hydrogène	10	300	2	essai forte PPH
T005_E016	07/11/2010	84993	Pt/SA	4,5	SIC 500 µm	200 220 240	21 28 36	hydrogène	10	300	2 4	test de référence Pt/SA
T005_E017	23/11/2010	86023	Pt/SA-VP2	4	SIC 500 µm	200 220 240	21 28 36	hydrogène	10	300	2 4	effet du steaming avec Pt/SA-VP2
T005_E018	10/12/2010	43586	SA	4	SIC 500 µm	200 220 240	21 28 36	hydrogène	10	300	2 4	suuport seul (SA)
T005_E020	10/01/2011	89329 + 43586	Ru/SA + SA	4	SIC 500 µm	200 220 240	21 28 36	hydrogène	10	300	2 4	Ru/SA + SA (équibrage de la fonction métal)
T005_E021	21/02/2011	89329 + 43586	Ru/SA + SA	4	SIC 500 µm	200 220 240	21 28 36	hydrogène	10	300	2	Ru/SA + SA (équibrage de la fonction métal)
T005_E022	05/04/2011	97929	Pt/SA	4	SIC 500 µm	200 220 240	21 28 36	hydrogène	10	300	2 4	nouveau lot Pt/SA
T005_E023	18/04/2011	97929 + 43586	Pt/SA + SA	4	SIC 500 µm	200 220 240	21 28 36	hydrogène	10	300	2 4	équilibre acide/métal (mélange méca 50:50)
T005_E024	11/05/2011	97929 + 43586	Pt/SA + SA	4	SIC 500 µm	200 220 240	21 28 36	hydrogène	10	300	2 4	équilibre acide/métal (mélange méca 75:25)

T005_E025	15/07/2011	99971 + 43586	Ru/Pt/SA + SA	4	SIC 500 µm	200 220 240	21 28 36	hydrogène	10	300	2	bimétalliques
T005_E026	27/07/2011	99972 + 43586	Ru/Pt/SA + SA	4	SIC 500 µm	200 220 240	21 28 36	hydrogène	10	300	2	bimétalliques
T005_E027	05/08/2011	101711	Pt/ZrO ₂ -W	4	SIC 500 µm	200 220 240	21 28 36	hydrogène	10	300	2	essai nouveau support (mise en forme ratée)
T005_E028	19/09/2011	blanc		-	SIC 500 µm	240	37	hydrogène	10	300	"2"	blanc topp rapide
T005_E029	27/07/2011	99972 + 43586	Ref/Pt/SA + SA	4	SIC 500 µm	200 220 240	21 28 36	hydrogène	10	300	2	bimétalliques pb compoteur gaz => raté
T005_E030	19/09/2011	blanc		-	SIC 500 µm	240	37	hydrogène	10	300	"2"	blanc
T005_E031	16/11/2011	104179 + 43586	Pt/ZrO ₂ + SA	6	SIC 500 µm	200 220 240	21 28 36	hydrogène	10	300	2	référence pour mélanges mécaniques
T005_E032	28/11/2011	104179 + 104281	Pt/ZrO ₂ + ZrO ₂ -W	6	SIC 500 µm	200 220 240	21 28 36	hydrogène	10	300	2	screening oxydes tungstés
T005_E033	05/12/2011	104179 + 102061	Pt/ZrO ₂ + TiO ₂ -W	6	SIC 500 µm	200 220 240	21 28 36	hydrogène	10	300	2	screening oxydes tungstés
T005_E034	12/12/2011	104179 + 105079	Pt/ZrO ₂ + Al ₂ O ₃ -W	6	SIC 500 µm	200 220 240	21 28 36	hydrogène	10	300	2	screening oxydes tungstés
T005_E035	03/01/2012	104179 + 105308	Pt/ZrO ₂ + ZrO ₂ -W	6	SIC 500 µm	200 220 240	21 28 36	hydrogène	10	300	2	screening oxydes tungstés
T005_E036	16/01/2012	104179 + 43586	Pt/ZrO ₂ + SA	6	SIC 500 µm	200 220 240	21 28 36	hydrogène	10	300	2	référence pour mélanges mécaniques (2)
T005_E037	30/01/2012	blanc		-	SIC 500 µm	240	37	hydrogène	10	300	"2"	blanc
T005_E038	14/02/2012	105897 + 105886	Pd/ZrO ₂ + TiO ₂ -W	6	SIC 500 µm	200 220 240	21 28 36	hydrogène	10	300	2	screening métaux
T005_E039	15/02/2012	105897 + 105887	Hf/ZrO ₂ + TiO ₂ -W	6	SIC 500 µm	200 220 240	21 28 36	hydrogène	10	300	2	screening métaux
T005_E040	16/02/2012	105897 + 105888	Pd/ZrO ₂ + TiO ₂ -W	10	SIC 500 µm	200 220 240	21 28 36	hydrogène	10	300	2	screening métaux (Pd x3)
T005_E041	12/03/2012	105891	TiO ₂ -W	4	SIC 500 µm	200 220 240	21 28 36	hydrogène	10	300	2	oxyde tungsté seul
T005_E042	19/03/2012	104179 + 105891	Pt/ZrO ₂ + TiO ₂ -W	5	SIC 500 µm	200 220 240	21 28 36	hydrogène	10	300	2	équilibre acide/métal (mélange méca 20:80)
T005_E043	27/03/2012	107228 + 105886	Pt/ZrO ₂ + TiO ₂ -W	4,5	SIC 500 µm	200 220 240	21 28 36	hydrogène	10	300	2	équilibre acide/métal (mélange méca 11:89)
T005_E044	02/04/2012	107228 + 105886	Pt/ZrO ₂ + TiO ₂ -W	5	SIC 500 µm	240	36	hydrogène	10	300	2	charges molécules modèles

Transformation de polyols en phase aqueuse par catalyse hétérogène bifonctionnelle

Une nouvelle voie de synthèse de carburants à partir de biomasse a été récemment proposée : la transformation directe du sorbitol (sucre hydrogéné d'origine lignocellulosique) en alcanes légers (six atomes de carbone au maximum) en phase aqueuse par catalyse hétérogène bifonctionnelle métal/acide, suivant la réaction :

$C_6O_6H_{14} + 6 H_2 \rightarrow C_6H_{14} + 6 H_2O$ (déshydratation/hydrogénation du sorbitol en hexane).

L'enjeu de la thèse est d'identifier des systèmes catalytiques bifonctionnels stables, actifs et sélectifs pour les hydrocarbures à 5 ou 6 atomes de carbone, valorisables dans le pool essence.

Les premiers systèmes étudiés sont des catalyseurs à base de platine et de ruthénium supportés sur silice-alumine. Ces catalyseurs ne sont pas stables en milieu hydrothermal et catalysent des réactions indésirables de rupture C-C : la décarbonylation dans le cas du platine (conduisant au CO_2) et l'hydrogénolyse ou la méthanation dans le cas du ruthénium.

C'est pourquoi de nouveaux systèmes catalytiques sont préparés par des mélanges mécaniques de catalyseurs métalliques (Pt, Pd, Ir) déposés sur zircone et d'oxydes tungstés (ZrO_2-WO_x , $Al_2O_3-WO_x$, TiO_2-WO_x). Ces systèmes catalytiques présentent une stabilité en phase aqueuse meilleure que celle des catalyseurs à base de silice-alumine. Les sélectivités varient en fonction de la nature de l'oxyde et de la nature du métal utilisés. En particulier, un nouveau système catalytique, Pt/ $ZrO_2 + TiO_2-WO_x$, (brevet 12/01.546) se révèle actif et très sélectif pour les composés en C6.

Enfin, les mécanismes réactionnels mis en jeu sont discutés en s'appuyant sur des tests de réactivité sur des molécules modèles identifiées comme des intermédiaires réactionnels en conversion du sorbitol.

Polyols transformation in aqueous phase by bifunctional heterogeneous catalysis

A new way of biofuels synthesis was recently proposed: the direct transformation of sorbitol (ex-lignocellulose hydrogenated sugar) into light hydrocarbons (maximum six carbon atoms) in aqueous phase by metal/acid bifunctional heterogeneous catalysis, following the reaction:



The aim of the PhD work is to identify stable and active bifunctional catalytic systems with selectivity to 5-6 carbon atoms hydrocarbons, which can be further upgraded into gasoline.

The first studied systems are platinum and ruthenium catalysts supported on silica-alumina. These catalysts are not stable in hydrothermal medium and catalyse undesired C-C cleavage reactions such as decarbonylation for platinum (leading to CO_2) and hydrogenolysis or methanation for ruthenium.

That is why new catalytic systems are prepared by mechanical mixing of metallic catalysts (Pt, Pd, Ir) supported on zirconia and tungstated oxides (ZrO_2-WO_x , $Al_2O_3-WO_x$, TiO_2-WO_x). These catalytic systems present an improved hydrothermal stability compared to the silica-alumina based catalysts. Various selectivities are obtained depending on the oxide and metal natures. Particularly, a new catalytic system, Pt/ $ZrO_2 + TiO_2-WO_x$, (patent 12/01.546), is found to be active and very selective to C6 compounds.

Finally, the reaction mechanisms involved in the sorbitol transformation reaction are discussed, referring to model reactivity tests using as feed several identified reaction intermediates of the sorbitol transformation.