

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 :
Séverine Noe Delgado

Hydrogénolyse sélective du glycérol en phase aqueuse sur catalyseurs métalliques supportés

Directeur(s) de Thèse :
Catherine Especel, Laurence Vivier

Soutenue le 11 décembre 2012 devant le jury

Jury :

Président	Jacques Barbier	Professeur, IC2MP, Poitiers
Rapporteur	Pascal Granger	Professeur, UCCS, Lille 1
Rapporteur	Catherine Pinel	Directrice de recherche CNRS, IRCELYON, Villeurbanne
Membre	Catherine Especel	Maître de conférences, IC2MP, Poitiers
Membre	Laurence Vivier	Maître de conférences, IC2MP, Poitiers
Membre	Laetitia Oliviero	Maître de conférences, LCS, Caen

Pour citer cette thèse :

Séverine Noe Delgado. *Hydrogénolyse sélective du glycérol en phase aqueuse sur catalyseurs métalliques supportés* [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

(Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées)

(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

Séverine NOE DELGADO

Maître ès Sciences

HYDROGENOLYSE SELECTIVE DU GLYCEROL EN PHASE AQUEUSE SUR CATALYSEURS METALLIQUES SUPPORTES

Directrice de thèse : **Catherine ESPECEL**

Co-directrice de thèse : **Laurence VIVIER**

Soutenue le 11 décembre 2012 devant la Commission d'Examen

JURY

Rapporteurs :

Catherine PINEL, Directrice de Recherches CNRS, IRCELYON, Villeurbanne

Pascal GRANGER, Professeur, UCCS, Lille

Examineurs :

Laëtitia OLIVIERO, Maître de Conférences, LCS, Caen

Jacques BARBIER Jr., Professeur, IC2MP, Poitiers

Laurence VIVIER, Maître de Conférences, IC2MP, Poitiers

Catherine ESPECEL, Maître de Conférences, IC2MP, Poitiers

*A ma mère, à mon beau-père,
A mes grands-parents,
A mon mari,
A ma famille outre-Atlantique.*

Remerciements

Ce travail a été effectué au sein de l'Institut de Chimie et des Milieux et Matériaux de l'Université de Poitiers (IC2MP, UMR 7285), sous la direction de Madame Catherine ESPECEL et Madame Laurence VIVIER. Cette étude n'aurait pu être réalisée sans l'appui financier de la région Poitou-Charentes.

J'exprime toute ma reconnaissance et ma gratitude à Monsieur Jacques BARBIER Jr., Madame Florence EPRON et Madame Laurence PIRAULT-ROY directeurs de l'équipe Catalyse par les métaux pour m'avoir accueillie dans leur laboratoire et pour leur sympathie continue.

Je remercie Monsieur Jacques BARBIER Jr., Professeur de l'Université de Poitiers, pour l'honneur qu'il me fait de présider ce jury de thèse.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Pascal GRANGER, Professeur de l'Université de Lille, et à Madame Catherine PINEL, Directrice de recherche CNRS à l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, d'avoir bien voulu accepter de juger ce travail et d'en être les rapporteurs auprès de l'Université de Poitiers.

Ainsi que Madame Laetitia OLIVIERO, Maître de conférences de l'Université de Caen pour sa participation à ce jury.

J'exprime ma profonde et sincère reconnaissance à Mesdames Catherine ESPECEL et Laurence VIVIER, Maîtres de conférences à l'Université de Poitiers pour leur encadrement, pour leur aide précieuse et la rigueur scientifique qu'elles m'ont apportés dans la réalisation de cette thèse.

Je remercie particulièrement Michel CHAUVEAU et Mehrad TARIGHI, qui m'ont donné de nombreux conseils et apporté leur aide technique sur les montages, le tout dans une ambiance toujours des plus agréables.

Je tiens à remercier également tous ceux, permanents comme étudiants, qui ont contribué à ce que cette thèse se passe dans les meilleures conditions possibles.

J'aimerais adresser un grand merci à ceux qui ont partagé mon bureau. Je pense à Benoît qui m'a supporté pendant ces 3 années de thèse ainsi que Lolita et Aurélien, qui ont su entretenir une ambiance très agréable dans les moments où le moral n'était pas vraiment au point le plus haut.

Je tiens à remercier quelques étudiants pour leur amitié et leur soutien continuel : Morgane, Lê, Petrisor, Denise, Sylvain le petit Suisse, Sergio le fan de lambada, Flukaboy, Juju la godhina, Mama Alejandra, Babouche, Andresito, Lili, mon grand frère Mourad, THK, Nelly la hotte, Bezu, Miki, Silvana et Jean-Milou.

Un merci particulier à quatre stagiaires qui m'ont aidée à leur manière dans mes recherches : Mickaël, Carole, Marie, Michaël et surtout David durant ma dernière année de doctorat.

Enfin, je tiens à remercier ma famille pour son soutien et ses encouragements durant toute ma scolarité universitaire ; sans elle, je ne serais sans doute pas arrivée jusque là aujourd'hui : à elle un grand merci.

Merci aussi à mon mari qui a su m'épauler et me soutenir dans ce travail. Merci à sa famille qui m'a redonné du courage durant notre séjour au Pérou quand beaucoup de questions commençaient à se poser.

Table des matières

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
I RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES	3
I.1 CONTEXTE DE L'ETUDE	3
I.2 HYDROGENOLYSE DES POLYOLS EN COMPOSES OXYGENES VALORISABLES	6
I.2.1 <i>Conversion des polyols sur catalyseurs monométalliques</i>	6
I.2.1.1 Catalyseurs à base de Pt.....	9
I.2.1.2 Catalyseurs à base de Ru	11
I.2.1.3 Catalyseurs à base de cuivre	14
I.2.1.4 Catalyseurs à base de nickel de Raney	16
I.2.2 <i>Conversion des polyols sur catalyseurs bimétalliques</i>	17
I.3 HYDROGENOLYSE SELECTIVE DES POLYOLS EN HYDROCARBURES	22
I.3.1 <i>Concept de l'APP (Aqueous Phase Process)</i>	22
I.3.2 <i>Données thermodynamiques</i>	24
I.3.3 <i>Etudes théoriques</i>	26
I.3.4 <i>Etude des propriétés catalytiques</i>	27
I.3.4.1 Influence de la nature du métal.....	27
I.3.4.2 Influence de la nature des supports.....	28
I.3.4.3 Effets d'ajout dans le milieu réactionnel	30
I.3.4.4 Effet de la nature du réactif et de sa concentration.....	31
I.3.4.5 Effet des conditions opératoires	32
I.3.4.6 Autre procédé pour l'obtention d'alcane plus longs	32
I.3.5 <i>Etude sur catalyseurs bimétalliques</i>	34
I.3.6 <i>Conclusion sur le procédé de valorisation en phase aqueuse (procédé APP)</i>	35
I.4 PREPARATION DE CATALYSEURS METALLIQUES SUPPORTES.....	36
I.4.1 <i>Introduction</i>	36
I.4.2 <i>Généralités sur les supports</i>	36
I.4.2.1 Propriétés des supports	36
I.4.2.2 Nature des supports	37
I.4.3 <i>Préparation des catalyseurs monométalliques</i>	37
I.4.3.1 Imprégnation simple	38
I.4.3.2 Imprégnation par échange ionique	38
I.4.3.3 Activation des catalyseurs	39
I.4.4 <i>Préparation de catalyseurs bimétalliques</i>	40
I.4.4.1 Techniques classiques de préparation.....	40
I.4.4.2 Techniques optimisées de préparation.....	40
I.5 CONCLUSION SUR L'ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	42
II TECHNIQUES EXPERIMENTALES	45
II.1 PREPARATION DES CATALYSEURS SUPPORTES	45
II.1.1 <i>Préparation des supports</i>	45
II.1.2 <i>Préparation des catalyseurs monométalliques</i>	46
II.1.2.1 Imprégnation.....	47
II.1.2.2 Activation des espèces métalliques	47
II.1.2.3 Stabilité de la phase métallique des catalyseurs en milieu aqueux.....	48
II.1.3 <i>Préparation des catalyseurs bimétalliques</i>	49
II.1.3.1 Préparation par coimprégnation.....	49

II.1.3.2	Préparation par imprégnations successives	49
II.1.3.3	Préparation par réduction catalytique	50
II.1.3.4	Activation des catalyseurs bimétalliques.....	52
II.2	TECHNIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DE CARACTERISATION DES CATALYSEURS.....	52
II.2.1	<i>Mesure de la surface spécifique (BET)</i>	52
II.2.2	<i>Diffraction des Rayons X</i>	53
II.2.3	<i>Analyse élémentaire des teneurs métalliques par spectrométrie d'émission optique à plasma inductif (ICP-OES)</i>	53
II.2.3.1	Principe.....	53
II.2.3.2	Appareillage.....	54
II.2.4	<i>Analyse élémentaire de la teneur en carbone</i>	54
II.2.5	<i>Microscopie électronique à transmission (MET)</i>	54
II.2.5.1	Principe.....	54
II.2.5.2	Préparation des échantillons	55
II.2.5.3	Appareillage.....	55
II.2.6	<i>Mesure de l'accessibilité métallique par chimisorption</i>	55
II.2.6.1	Mode opératoire.....	55
II.2.6.2	Détermination de l'accessibilité du Pt.....	56
II.2.6.3	Détermination de l'accessibilité du Ru.....	56
II.2.6.4	Calcul de la taille moyenne des particules métalliques	57
II.2.7	<i>Réduction en Température Programmée (RTP)</i>	57
II.2.7.1	Principe.....	57
II.2.7.2	Description du montage et mode opératoire.....	58
II.2.7.3	Exploitation des résultats.....	58
II.2.8	<i>Caractérisation par réaction modèle en phase gaz : déshydrogénation du cyclohexane</i>	58
II.2.8.1	Principe.....	58
II.2.8.2	Mode opératoire.....	59
II.2.8.3	Conditions opératoires.....	59
II.2.8.4	Exploitation des résultats.....	60
II.2.8.5	Calcul de l'activité spécifique (A_S) et du TOF.....	60
II.2.9	<i>Adsorption de pyridine suivie par infrarouge</i>	61
II.2.9.1	Principe.....	61
II.2.9.2	Mode opératoire.....	61
II.2.9.3	Exploitation des résultats.....	62
II.2.10	<i>Isomérisation du 3,3-diméthyl-1-butène (33DMB1)</i>	62
II.2.10.1	Principe.....	62
II.2.10.2	Mode opératoire.....	62
II.2.10.3	Exploitation des résultats.....	63
II.3	TESTS CATALYTIQUES : HYDROGENOLYSE SELECTIVE DU GLYCEROL	63
II.3.1	<i>Description du montage</i>	64
II.3.2	<i>Protocole expérimental</i>	64
II.4	SUIVI DE LA REACTION D'HYDROGENOLYSE ET ANALYSE DES PRODUITS	65
II.4.1	<i>Prise d'échantillons</i>	66
II.4.2	<i>Chromatographie en phase liquide (CLHP)</i>	66
II.4.3	<i>Chromatographie en phase gaz (CPG)</i>	68
II.4.4	<i>Détermination du carbone organique total</i>	69
II.4.5	<i>Produits chimiques</i>	71
III	PREPARATION ET CARACTERISATION DES CATALYSEURS	73
III.1	PREPARATION DES CATALYSEURS	73

III.1.1	<i>Préparation des catalyseurs monométalliques</i>	73
III.1.2	<i>Préparation des catalyseurs bimétalliques</i>	80
III.2	CARACTERISATION DE LA PHASE METALLIQUE DES CATALYSEURS	81
III.2.1	<i>Caractérisation des catalyseurs monométalliques</i>	81
III.2.1.1	Réduction en température programmée (RTP).....	81
III.2.1.2	Caractérisation par déshydrogénation du cyclohexane	85
III.2.2	<i>Caractérisation des catalyseurs bimétalliques</i>	87
III.2.2.1	Réduction en Température Programmée	87
III.2.2.2	Caractérisation par déshydrogénation du cyclohexane	92
III.3	CARACTERISATION DE LA PHASE ACIDE DES CATALYSEURS	92
III.3.1	<i>Adsorption de pyridine suivie par IRTF</i>	92
III.3.1.1	Caractérisation des catalyseurs à base de Pt.....	93
III.3.1.2	Caractérisation des catalyseurs à base de Ru.....	96
III.3.2	<i>Détermination de l'acidité de Brønsted par réaction modèle d'isomérisation</i>	98
III.4	DISCUSSION-CONCLUSION	100
IV	HYDROGENOLYSE DU GLYCEROL SUR CATALYSEURS A BASE DE PT	103
IV.1	INTRODUCTION.....	103
IV.2	ETUDE PRELIMINAIRE DE STABILITE DES CATALYSEURS.....	105
IV.2.1	<i>Effet du milieu aqueux</i>	105
IV.2.2	<i>Effet du milieu réactionnel</i>	109
IV.2.2.1	Propriétés structurales des supports usés.....	109
IV.2.2.2	Propriétés des catalyseurs supportés usés.....	110
IV.3	INFLUENCE DU SUPPORT SUR LES PERFORMANCES DES CATALYSEURS AU PT EN HYDROGENOLYSE DU GLYCEROL	112
IV.4	EFFET DE LA TEMPERATURE DE REDUCTION SUR LES PERFORMANCES DES CATALYSEURS Pt/TiO ₂	121
IV.5	HYDROGENOLYSE DU PROPANE-1,2-DIOL	124
IV.6	CONCLUSION.....	128
V	HYDROGENOLYSE DU GLYCEROL SUR CATALYSEURS A BASE DE RU	131
V.1	EFFET DU MILIEU REACTIONNEL SUR LES CATALYSEURS A BASE DE RU	131
V.1.1	<i>Catalyseurs monométalliques</i>	131
V.1.2	<i>Catalyseurs bimétalliques RuSn</i>	132
V.2	HYDROGENOLYSE DU GLYCEROL SUR CATALYSEUR A BASE DE RU.....	133
V.2.1	<i>Catalyseurs monométalliques</i>	133
V.2.1.1	Sous atmosphère N ₂	135
V.2.1.2	Sous atmosphère H ₂	140
V.2.2	<i>Catalyseurs bimétalliques Ru-Sn</i>	143
V.2.2.1	Catalyseurs bimétalliques supportés sur SIRAL 20	143
V.2.2.2	Catalyseurs bimétalliques supportés sur TiO ₂	147
V.2.2.3	Comparaison des catalyseurs bimétalliques RuSn supportés	151
V.3	CONCLUSION.....	153
	CONCLUSION GENERALE	157
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	163

Introduction générale

Introduction générale

Dans le contexte actuel d'épuisement des énergies fossiles et l'augmentation de la demande globale en énergie, le développement de procédés innovants pour la transformation de la biomasse lignocellulosique (issue des végétaux comme le bois, les résidus verts, la paille,...) en composés incorporables au pool carburant ou en produits oxygénés à haute valeur ajoutée est un axe de recherche majeur. L'utilisation de la biomasse lignocellulosique est intéressante du fait du faible coût de la matière première, de son abondance, de son caractère renouvelable et de sa non compétitivité avec les plantes vivrières. A l'heure actuelle, les recherches pour le développement de biocarburants dits de "deuxième génération" sont majoritairement orientées vers la production de bioéthanol par fermentation des carbohydrates issus de la saccharification de la partie cellulosique des végétaux.

Récemment, une équipe de recherche de l'Université du Wisconsin a développé un concept en rupture par rapport aux recherches menées dans le domaine des biocarburants de deuxième génération. Il consiste à transformer les sucres et polyols (en C_6 ou C_5) issus de la partie carbohydrate de la biomasse lignocellulosique en hydrocarbures avec production de dihydrogène, CO et CO_2 , en phase aqueuse et sous atmosphère inerte. Ces produits sont le résultat de réactions parallèles de ruptures de liaisons C-C et C-O. Les ruptures C-C vont conduire préférentiellement à la production de CO_x et de dihydrogène, alors que les ruptures C-O permettent l'obtention d'hydrocarbures saturés de même longueur de chaîne carbonée que la molécule de départ. La nature des hydrocarbures ainsi obtenus est toutefois inhérente à la structure du sucre ou polyol utilisé. La sélectivité de la réaction peut être orientée d'une part par les conditions expérimentales, et d'autre part par la nature du catalyseur utilisé.

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail est de réaliser l'hydrogénolyse sélective d'une molécule modèle, le glycérol (polyol à 3 atomes de carbone) plus simple que le sorbitol par exemple (polyol à 6 atomes de carbone) sur des catalyseurs métalliques bifonctionnels supportés en vue de maximiser le rendement en hydrocarbures saturés en C_3 ou le cas échéant en produits oxygénés à haute valeur ajoutée (propane-1,2-diol essentiellement) par modification des conditions opératoires.

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à des rappels bibliographiques concernant l'hydrogénolyse sélective des polyols en phase aqueuse. Après avoir rappelé le contexte de l'étude, une première sous-partie traitant de l'hydrogénolyse de polyols en composés oxygénés

valorisables en présence de catalyseurs monométalliques et bimétalliques sera développée dans ce premier chapitre. Une seconde sous-partie traitera de l'hydrogénolyse sélective de polyols en hydrocarbures reposant sur le procédé en phase aqueuse nommé APP (Aqueous Phase Process). Les données thermodynamiques et théoriques de cette réaction seront présentées. L'influence des propriétés catalytiques (natures du métal et du support, milieu réactionnel,...) sur la réaction d'hydrogénolyse et notamment sur sa conversion et sa sélectivité sera présentée. Enfin, les principales méthodes de préparation des catalyseurs métalliques supportés seront détaillées.

Les différentes méthodes expérimentales utilisées au cours de ce travail, ainsi que les principaux calculs permettant d'exploiter les données résultantes, seront décrits dans le second chapitre.

Enfin, les résultats obtenus au cours de cette étude sont regroupés en trois chapitres :

- Chapitre 3 : la préparation et la caractérisation des catalyseurs monométalliques à base de platine et ruthénium, et bimétalliques à base de ruthénium et d'étain déposés sur divers supports de surface et d'acidité variables, seront présentées.
- Chapitre 4 : l'hydrogénolyse du glycérol en présence des catalyseurs supportés à base de platine sera étudiée en réacteur fermé sous pression, et pour mieux comprendre les étapes de transformation du glycérol, l'hydrogénolyse de l'intermédiaire propane-1,2-diol sera réalisée.
- Chapitre 5 : dans les mêmes conditions opératoires, l'hydrogénolyse sélective du glycérol sera étudiée en présence des catalyseurs monométalliques à base de ruthénium. La modification de ce métal par ajout d'étain via différentes méthodes de préparation sera finalement abordée en vue d'améliorer la sélectivité et la conversion de ces catalyseurs au ruthénium.

La conclusion dressera les points forts de cette étude, et proposera quelques perspectives envisageables pour approfondir l'ensemble de ces travaux.

Chapitre I

Rappels bibliographiques

I Rappels bibliographiques

I.1 Contexte de l'étude

La lignocellulose, qui constitue la plus grande partie de la biomasse végétale, comprend pour l'essentiel trois polymères naturels, en quantités variables selon leur origine¹ : la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. La cellulose et l'hémicellulose sont des polymères de sucres en C₅ et C₆ alors que la lignine est décrite comme un réseau tridimensionnel d'entités alkylphénol et alkylbenzène. Cette dernière possède une structure complexe et récalcitrante (la lignine protège la cellulose et l'hémicellulose) entraînant un coût élevé des procédés de transformation de la lignocellulose².

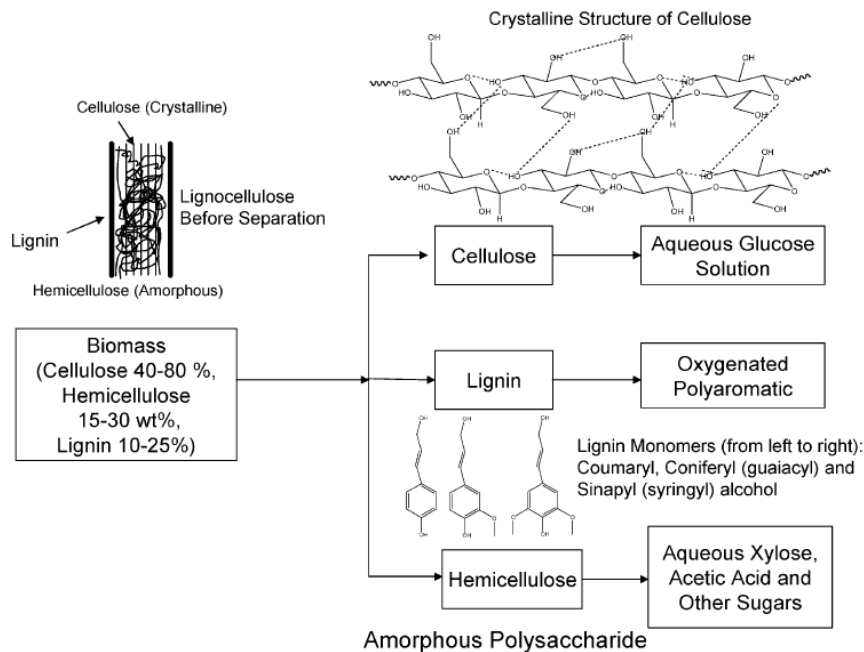


Figure 1 : Structure des différentes fractions de la biomasse (lignocellulose, cellulose et hémicellulose) avant et après réaction¹ (Structure de la lignocellulose adaptée de Hsu. *et al.*³).

Dans le contexte actuel de développement de ressources énergétiques alternatives, le bioéthanol est une cible de choix. Sa production industrielle repose sur des procédés de saccharification-fermentation. Il apparaît alors intéressant d'étudier les possibilités de développer des procédés en rupture permettant de valoriser la partie carbohydrate lignocellulosique dans sa quasi intégralité. C'est le cas des procédés de transformation en voie aqueuse, qui permettent d'envisager la production de dihydrogène, de composés valorisables, et d'alcane contenant au moins 5 atomes de carbone, pouvant être incorporés au pool carburant. La transformation des polyols en C₅-C₆ conduisant à des mélanges réactionnels extrêmement

complexes, cette thèse va reposer sur le cas d'un polyol de chaîne carbonée plus courte à savoir le glycérol (polyol en C₃). Le glycérol est un produit intermédiaire de l'hydrogénolyse du sorbitol (polyol en C₆)⁴, ce qui la rend très intéressante d'un point de vue mécanistique. En effet, si un système catalytique orientant les sélectivités est maîtrisé pour cette molécule modèle, il sera alors possible d'augmenter la longueur de la chaîne carbonée initiale pour de futures applications dans le domaine des bioressources.

Le glycérol fait partie des 12 composés retenus comme matériaux clés par l'USDOE (U.S. Department of Energy) pour les recherches dans les domaines des carburants, des produits chimiques à haute valeur ajoutée ou encore de l'énergie^{5,6}. Le glycérol, produit dérivé de la biomasse issu de la transestérification des huiles végétales (colza, soja, tournesol) et graisses animales, est intéressant de par son caractère renouvelable et son abondance. Ainsi grâce à l'industrie du biodiesel, 100 kg de glycérol sont produits par tonne de biodiesel par jour^{7,8}. Sa consommation étant en forte croissance (production mondiale de 16 billions de L en 2009, prévision d'augmentation de 45 billions de L pour 2020), le glycérol brut généré en surplus voit son prix continuellement diminuer. De par son faible coût, le glycérol brut a un intérêt dans certains domaines comme la production de plastiques renouvelables, résines et détergents, pour qui la qualité et la pureté ne sont pas nécessaires contrairement aux grands domaines de l'alimentaire, de la santé et de la pharmaceutique.

Le glycérol n'est pas seulement intéressant par sa grande production grâce à l'industrie du biodiesel, mais aussi pour sa non-toxicité, son caractère comestible, biodurable et biodégradable⁹⁻¹².

Le glycérol possède une grande réactivité chimique par la présence des 3 groupements hydroxyles. Les chemins réactionnels les plus importants de sa transformation sont mentionnés en Figure 2. Il peut être valorisé en produits chimiques à haute valeur ajoutée par l'obtention notamment de propanediols (propane-1,2-diol et propane-1,3-diol). Le propane-1,2-diol est utilisé dans le secteur des résines polyesters, des antigels, de la pharmacie, et des peintures, avec une demande globale de 1,6 billions de tonnes en 2007², alors que le propane-1,3-diol est le matériau de départ dans la production du polytriméthylène téréphtalate (PTT), utilisé dans le domaine des fibres et résines¹³. Ces deux diols sont obtenus par une déshydratation suivie d'une hydrogénation du glycérol.

De plus, l'obtention d'acroléine est également intéressante, notamment pour son utilisation comme intermédiaire dans la fabrication de l'acide acrylique^{14,15}. L'intermédiaire clé est alors commun à celui conduisant au 1,3-PD à savoir le 3-hydroxypropanal (3-HPA)^{16,17}.

Les réactions d'oxydation permettent de produire de l'acide lactique en utilisant une voie dite propre et une alternative non enzymatique aux chemins classiques de fermentation¹⁸, en passant par les intermédiaires glycéraldéhyde et dihydroxyacétone.

Une autre voie valorisable est celle de reformage qui permet de produire du gaz de synthèse et par extension du dihydrogène (réaction de Water Gas Shift, notée WGS) ou encore des *n*-alcanes (voie Fisher-Tropsch, notée F-T).

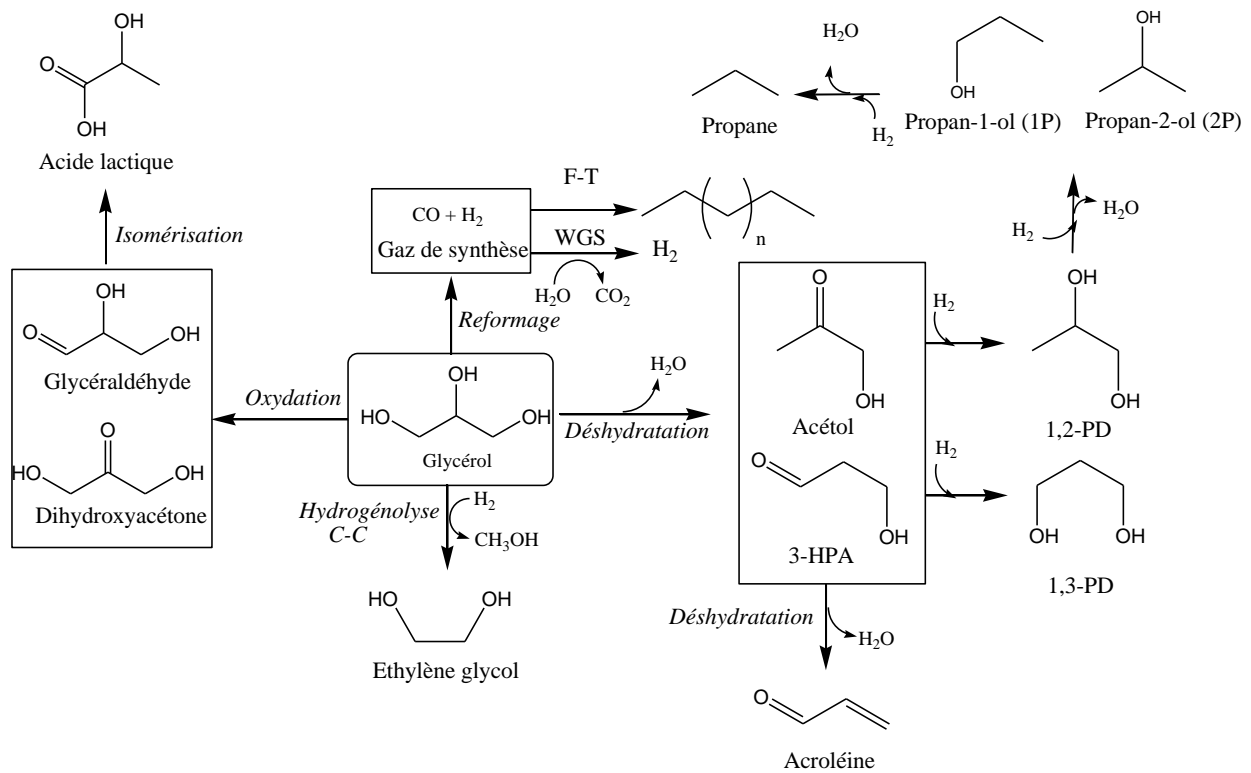


Figure 2 : Principaux chemins réactionnels en phase aqueuse pour la transformation du glycérol en alcanes ou produits chimiques à valeurs ajoutées².

En présence de catalyseurs à base de nickel, ruthénium ou cuivre, à des températures comprises entre 180 et 260°C, les polyols (C_6 à C_3) sont transformés en polyols plus simples, en mono-alcools et même en hydrocarbures (surtout le méthane). Les réactions impliquées sont des coupures compétitives de liaisons C-C et/ou C-O. Les travaux sur l'hydrogénolyse des polyols traitant de cette compétition ont pour objectif de comprendre les mécanismes mis en jeu ainsi que les variations de sélectivités engendrées par différents types de catalyseurs

monométalliques ou bimétalliques. Notamment l'utilisation de divers métaux de transition a été très étudiée pour l'hydrogénolyse du glycérol en propane-1,2-diol (1,2-PD). Les paramètres de réaction tels que la température ou la pression sont connus pour avoir un effet sur la réaction d'hydrogénolyse du glycérol, en modulant la conversion et la sélectivité des produits obtenus. La littérature recense divers types de réacteurs utilisés (autoclave, continu, semi continu) engendrant alors des différences au niveau de la réactivité.

1.2 Hydrogénolyse des polyols en composés oxygénés valorisables

1.2.1 Conversion des polyols sur catalyseurs monométalliques

A l'Université de Poitiers, les premiers travaux sur la valorisation des polyols en produits à haute valeur ajoutée par réaction d'hydrogénolyse en phase aqueuse ont été réalisés par **C. Montassier et coll.**^{19,31}.

Le Tableau 1 présente les principaux résultats obtenus par **D. Giraud**¹⁹ lors de l'hydrogénolyse du glycérol sur divers métaux. Les catalyseurs sont sous forme de Raney pour Ni et Cu, de métaux déposés sur SiO₂ à raison de 5% en masse pour Ru, Rh, Pt et Ir, et 10% pour Co. Les expériences ont été réalisées entre 210-260°C sous dihydrogène à des pressions totales de 30 à 100 bar avec des solutions aqueuses de 0,44 mol.L⁻¹ en glycérol.

Les sélectivités S_i sont les fractions de glycérol ayant donné directement le produit i et sont calculées à partir des vitesses initiales de conversion du glycérol et de la formation de ces produits.

Tableau 1 : Sélectivités initiales d'apparition des produits lors de l'hydrogénolyse du glycérol (0,44 mol.L⁻¹) sur divers métaux¹⁹.

Métal	T (°C)	S _{1,2-PD}	S _{1P}	S _{EG}	S _{propane}	S _{éthane}	S _{méthane}
Co ⁽¹⁾	240	-	-	-	-	-	-
Pt ⁽²⁾	260	-	-	-	-	-	-
Ir ⁽¹⁾	240	83	0	5	3,3	1,7	2,5
Ni ⁽¹⁾	240	30	0	40	0	6	15
Rh ⁽²⁾	210	50	0	25	1	3	20
Ru ⁽²⁾	240	15	5	34	6	15	32
Cu ⁽¹⁾	240	86	0	14	0	0	0

1,2-PD : propane-1,2-diol ; 1P : propan-1-ol ; EG : éthylène glycol ;

(1) P_T= 30 bar, (2) P_T= 100 bar sous H₂

Il apparaît que le cobalt et le platine sont inactifs. Tous les autres métaux étudiés produisent du propane-1,2-diol, de l'éthylène glycol, cependant les propriétés hydrogénolysantes du nickel, du rhodium et surtout du ruthénium conduisent de plus à la formation d'hydrocarbures contrairement au cuivre. La sélectivité particulière du cuivre peut être interprétée à partir de ses propriétés hydro-déshydrogénantes^{19,22,32}. Avec ce catalyseur, le produit primaire majoritaire obtenu est le 1,2-PD, et un secondaire (en moindre proportion) l'éthylène glycol. Une étude récente en lit fixe a montré l'efficacité du catalyseur Cu de Raney pour une sélectivité en 1,2-PD importante (94%) avec une conversion totale du glycérol (100%) et ceci même après une durée de manipulation de 5 jours³³.

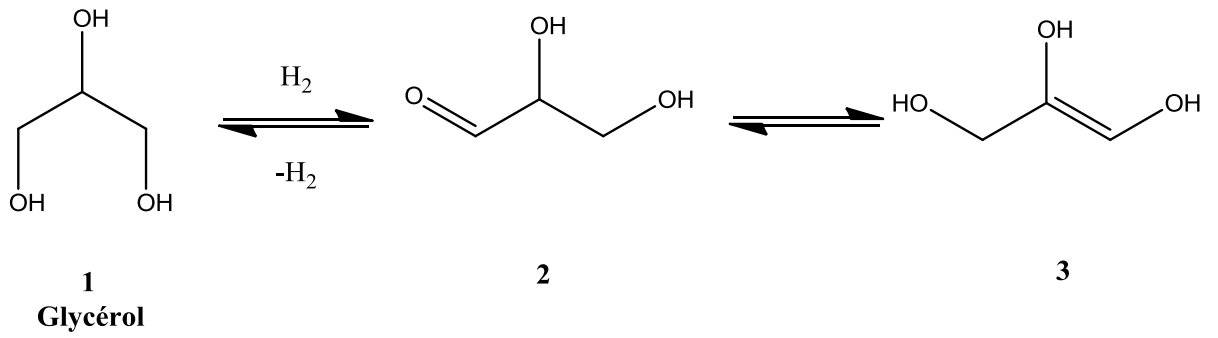
L'étude cinétique de la réaction de transformation du glycérol en milieu aqueux sur catalyseur à base de cuivre de Raney a permis à **D. Giraud**^{19,21} de proposer un mécanisme représenté sur la Figure 3 qui est applicable aussi aux polyols homologues supérieurs (érythritol, xylitol, sorbitol).

La déshydrogénation du glycérol **1** en solution aqueuse en phase adsorbée conduit au glycéraldéhyde **2** en équilibre avec sa forme énolique **3**.

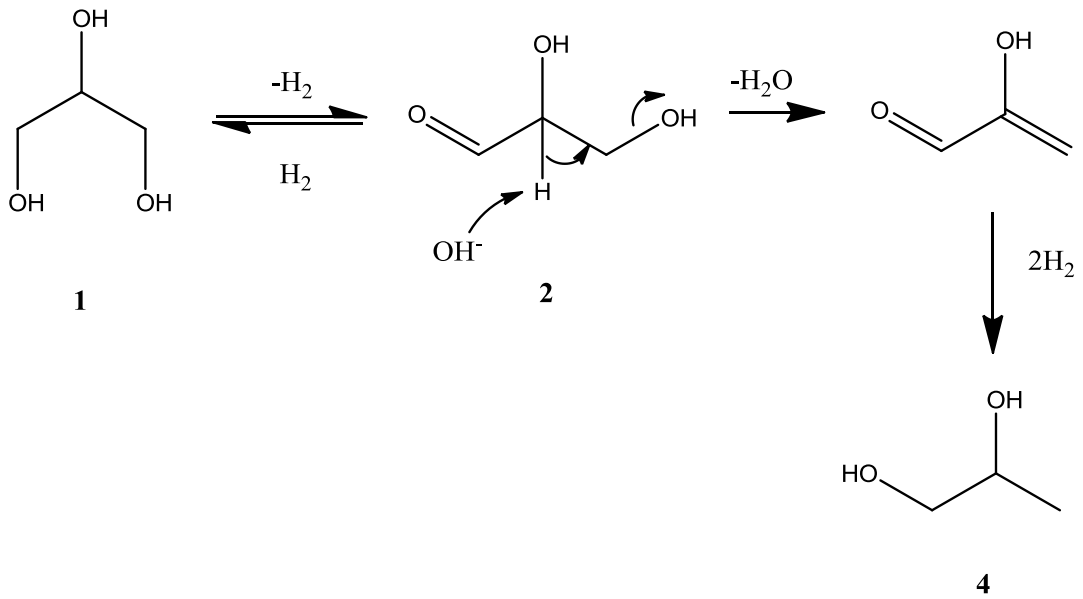
Ces intermédiaires déshydrogénés sont fortement adsorbés sur les particules de cuivre²². Ils peuvent alors subir une attaque nucléophile d'hydroxyles adsorbés²³ (déshydroxylation) suivie d'une hydrogénation pour former le propane-1,2-diol **4**, ou subir une deuxième déshydrogénation pour former le produit **5**. Celui-ci réagit suivant une réaction rétro-Claisen pour former l'ènediol qui est hydrogéné en éthylène-glycol **6** alors que l'acide formique est déshydrogéné en dioxyde de carbone.

Ainsi le schéma réactionnel proposé fait intervenir les étapes suivantes :

- adsorption sur le métal,
- déshydrogénation, de préférence en bout de chaîne conduisant à des aldéhydes ou cétones en équilibre avec les tautomères ènediols,
- déshydratation ou déshydroxylation (coupure C-O),
- réaction de rétro-Claisen (coupure C-C),
- hydrogénation.



* Coupure C-O (déshydratation)



* Coupure C-C (rétro-Claisen en bout de chaîne)

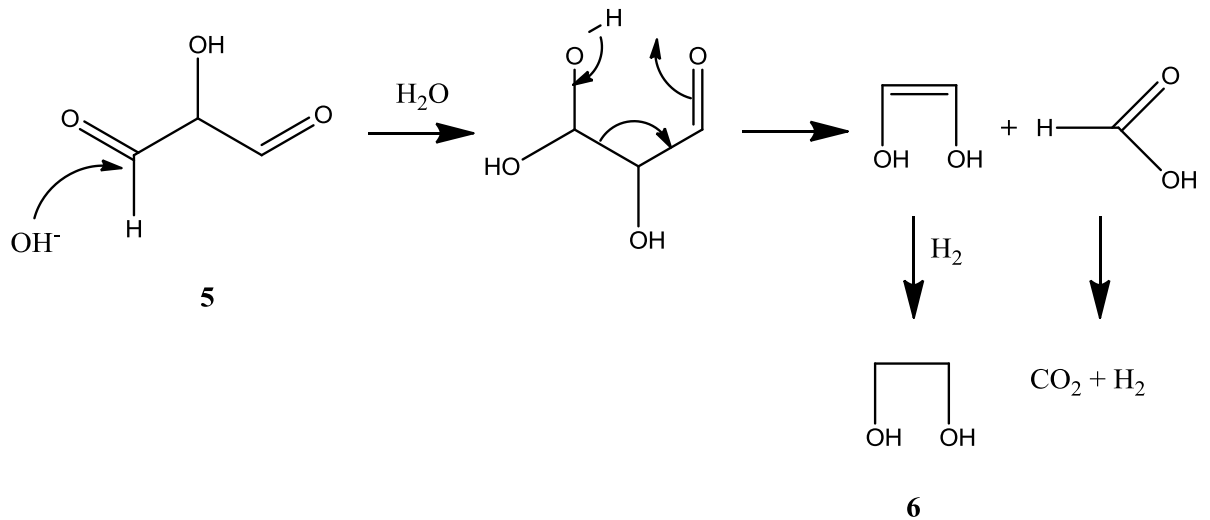


Figure 3 : Produits attendus par coupures C-C et C-O de la molécule de glycérol¹⁹.

1.2.1.1 Catalyseurs à base de Pt

En réacteur fermé, à 200°C et sous 40 bar de pression totale (H₂), **Maris et Davis**³⁴ ont effectué l'hydrogénolyse du glycérol en présence d'un catalyseur 3%Pt/C (% massique). Une faible conversion du glycérol est obtenue (13%). Néanmoins, une sélectivité importante en propane-1,2-diol de 79% est observée, accompagnée de 17% d'éthylène glycol. Ce catalyseur montre un caractère hydrogénéolysant vis-à-vis des liaisons C-O.

Gandarias et al.³⁵ ont testé en réacteur fermé l'hydrogénolyse du glycérol avec des catalyseurs à base de Pt sur alumine-silice amorphe. Ils ont observé que les sites acides du support étaient responsables de la déshydratation du glycérol en acétol pour conduire au 1,2-PD en accord avec la littérature³⁶. Par ailleurs, ils ont noté que l'acétol était formé en quantité plus importante avec le Pt supporté sur alumine-silice que sur le support seul, ceci montre que les sites de Pt jouent également un rôle lors de la déshydratation du glycérol. Il est également intéressant de mentionner que les ruptures de liaisons C-C sont beaucoup plus importantes avec le Pt supporté que sur le support seul, des ruptures pouvant être catalysées par le platine, mais aussi par les sites acides (craquage bifonctionnel). De plus, le catalyseur à base de Pt forme moins de coke que l'alumine-silice, ce qui entraîne logiquement une meilleure conversion et montre que la présence des sites métalliques de Pt pourrait réduire la proportion des précurseurs qui génèrent le coke.

Une autre comparaison de la conversion du glycérol sur différents métaux a été réalisée sur support C. Une très faible activité a été observée pour les catalyseurs à base de Pt et Pd (conversion du glycérol < 0,2%), et une légèrement plus élevée pour les catalyseurs à base de Rh (1,9%) et enfin Ru (3,5%)³⁷. Aucun des produits résultant de ruptures C-C n'est observé sur Pd/C ou Pt/C³⁸.

Le Pt est connu pour être un métal conduisant à une bonne sélectivité en propane-1,2-diol lors de l'hydrogénolyse du glycérol^{35,39}. De plus, l'utilisation de l'oxyde de niobium comme agent dopant ou comme support est intéressant de par sa grande acidité. **Rodrigues et al.**⁴⁰ ont comparé des catalyseurs Pt/Al₂O₃, Pt/Nb₂O₅ et Pt/x%Nb₂O₅/Al₂O₃ (avec x= 0, 1, 5, 10, 20 ou 100) en présence d'une résine de type Amberlyst 15 en réacteur fermé, à 140°C et sous 50 bar (H₂). Les résultats obtenus ont suggéré que le dépôt de niobium en surface générait de nouveaux sites acides de Brønsted par la présence de liaisons Nb-O, sites plus forts que ceux

présents sur le catalyseur Pt/Al₂O₃. Le catalyseur au platine supporté sur Nb₂O₅/Al₂O₃ présente de bonnes conversions (entre 70 et 80%) et sélectivités en propane-1,2-diol (95%) en fin de réaction (10 h) quelle que soit la teneur en niobium (Figure 4).

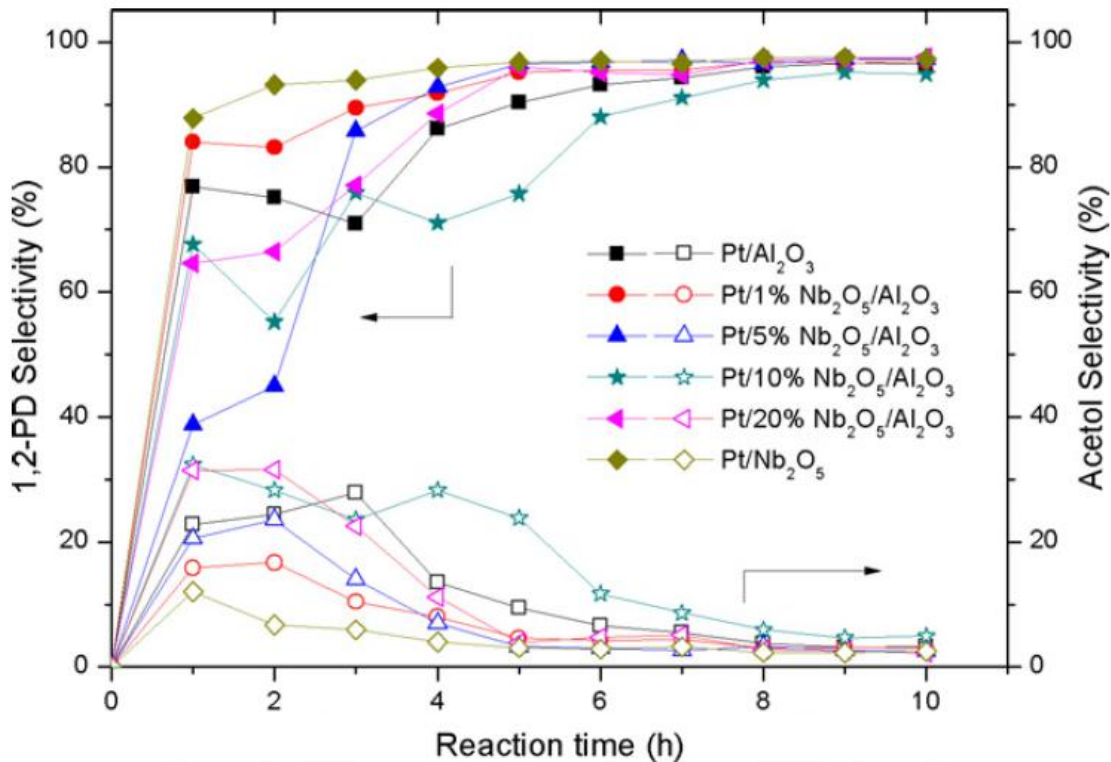


Figure 4 : Sélectivité en propane-1,2-diol et acétol en fonction du temps pour la réaction d'hydrogénolyse du glycérol⁴⁰.

Plus récemment, un catalyseur à base de Pt supporté sur un solide mésoporeux WO₃ a été comparé à un catalyseur Pt/WO₃ commercial et a montré une orientation de l'hydrogénolyse du glycérol vers la formation de propane-1,3-diol⁴¹. La réaction est réalisée à 180°C, sous 55 bar de pression (H₂) pendant 12 h. Les produits obtenus sont : (i) en phase liquide, du propane-1,3-diol, du propane-1,2-diol, des propanols, et de petites quantités d'éthylène glycol, éthanol et méthanol ; (ii) en phase gazeuse, du méthane, éthane et propane. Le catalyseur synthétisé présente de meilleures activité (18%) et sélectivité en propane-1,3-diol (39,3%) que le commercial. En effet, le rapport molaire propane-1,3-diol/propane-1,2-diol est 4 fois plus important sur le solide mésoporeux.

Des catalyseurs supportés sur ZrO₂ à base de Pt et d'hétéropolyacides (HPAs) montrent également une bonne sélectivité en propane-1,3-diol pour la réaction d'hydrogénolyse du

glycérol en réacteur dynamique à 180°C, sous 55 bar (H₂)⁴². L'ajout de HPAs (HPW, HPMo, HSiW) au catalyseur Pt/ZrO₂ augmente considérablement l'activité catalytique et la sélectivité en propane-1,3-diol. La meilleure sélectivité est obtenue pour le catalyseur Pt-HSiW, probablement due d'après les auteurs à ses sites acides forts de Brønsted et sa bonne stabilité thermique.

La sélectivité en 1,3-PD est proportionnelle à la concentration de sites acides de Brønsted alors que la sélectivité en 1,2-PD est proportionnelle à celle des sites acides de Lewis. Ces auteurs ont proposé un schéma réactionnel (Figure 5) montrant que les propanols sont principalement issus de l'hydrogénolyse du propane-1,2-diol, et que l'éthylène glycol est formé à partir de la décarbonylation du glycéraldéhyde dans leurs conditions expérimentales.

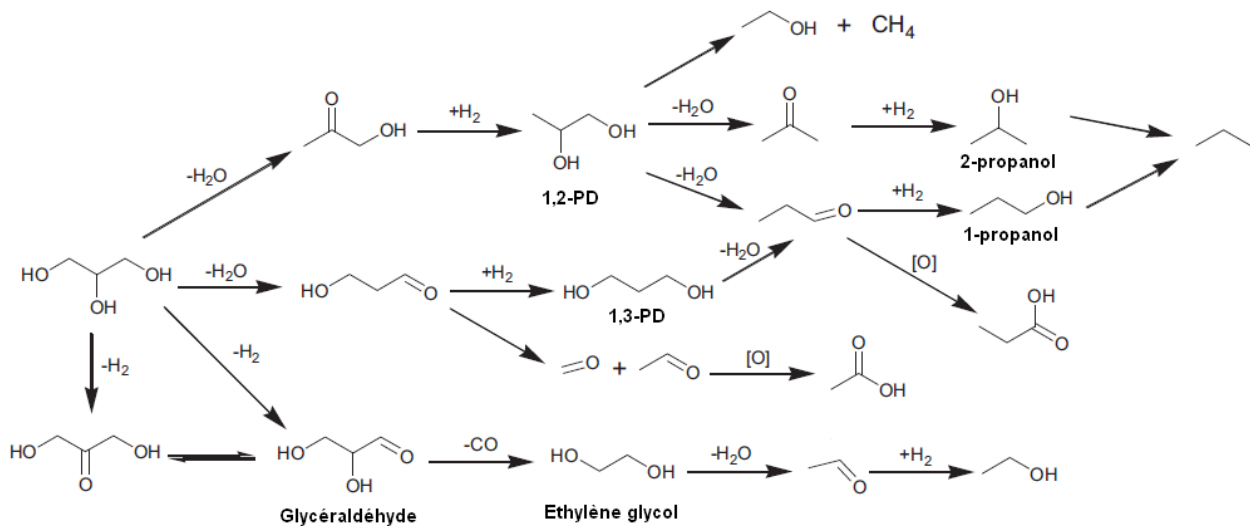


Figure 5 : Schéma réactionnel proposé par Zhu et al.⁴²

1.2.1.2 Catalyseurs à base de Ru

L.C. Hoang²³ a montré que, dans les conditions de conversion du glycérol en solution aqueuse sous une pression totale de 60 bar (atmosphère H₂) à une température de 210°C, les catalyseurs Ru supportés sur silice ne sont pas stables dans l'eau (frittage avant 100°C) contrairement aux catalyseurs Ru supportés sur charbon actif. Ces catalyseurs obtenus par imprégnation possédant diverses teneurs métalliques et diverses dispersions présentent une bonne stabilité en cours de réaction en milieu aqueux²⁴.

Il a été montré que la conversion du glycérol ne dépend pas de la dispersion du ruthénium qui est fortement hydrogénolysant²⁹. Les coupures C-C et C-O sont compétitives, mais de plus,

il existe une compétition entre les coupures simples (une seule coupure C-C ou C-O au cours du temps de séjour de la molécule sur le catalyseur) et les coupures multiples (plusieurs coupures C-C ou C-O simultanées). Par exemple, le méthane est un produit initial en présence de ruthénium.

Toutes les études sur Ru tendent à prouver que ce métal est plus actif en hydrogénolyse du glycérol que le Pt ou encore le Pd, quelle que soit la concentration de réactif.

Des études sur les sels précurseurs de Ru ont été réalisées et ont montré l'influence de ces derniers sur la réaction d'hydrogénolyse du glycérol⁴³. En effet, les catalyseurs issus des sels $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ et $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ déposés sur un support Al_2O_3 ont montré une différence importante au niveau de la conversion et de la répartition des produits. Le catalyseur issu du précurseur chloré présente une activité beaucoup plus importante que son homologue ex-nitrate, avec une formation importante (45%) de propanols, produits issus d'une seconde hydrogénolyse C-O sélective du propanediol (-1,2- ou -1,3-). Ce phénomène peut être attribué à la présence résiduelle d'ions Cl^- . Il est bien connu dans la littérature que l'alumine γ incorpore facilement les chlorures dans sa structure⁴⁴, ceci conférant une plus grande acidité au catalyseur et favorisant alors les réactions d'hydrogénolyses successives en propanols⁴⁵. La même étude sur SiO_2 n'a pas montré d'incorporation d'ions chlorures dans la structure, l'effet du sel précurseur est donc moins notable pour ce support.

Une série de supports a été testée pour la préparation de catalyseurs à base de Ru : SiO_2 , NaY, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, C et TiO_2 ⁴⁶ à 180°C, sous 50 bar de pression (atmosphère H_2) avec une solution aqueuse à 20% en masse de glycérol. La meilleure conversion est obtenue pour le catalyseur supporté sur TiO_2 (90,1%) avec une sélectivité plus importante en éthylène glycol qu'en propane-1,2-diol. Tous les autres supports montrent une conversion plus faible, de 3,1% (SiO_2) à 42,8% (C) mais ils présentent, hormis le C, une meilleure sélectivité en propane-1,2-diol qu'en éthylène glycol. Pour le catalyseur supporté sur C, les sélectivités en propane-1,2-diol et éthylène glycol sont identiques, cette observation est expliquée par le fait que le carbone est connu pour catalyser les deux types de ruptures C-C et C-O^{37,47}. Des études récentes ont montré les mêmes tendances sur le support SiO_2 et Al_2O_3 ⁴³.

La tendance à produire plus d'éthylène glycol sur support TiO_2 a été attribuée aux températures de réduction de ce support. Notamment, l'activité du catalyseur à base de Ru sur ce support diminue quand la température de réduction augmente⁴⁶. Des études précédentes sur

l'hydrogénolyse d'hydrocarbures avaient déjà fait ce constat⁴⁸⁻⁵¹. Il est possible que ce soit l'effet de deux phénomènes :

- l'augmentation de la taille des particules de Ru sous l'effet de l'augmentation de la température,
- la forte interaction métal-support (effet SMSI), qui entraîne un recouvrement partiel des particules métalliques de Ru par des espèces Ti_2O_3 . Ce recouvrement peut favoriser la rétro-aldolisation du glycérol (production de l'éthylène glycol)⁴⁶.

Des catalyseurs Ru/C ont également été étudiés en co-chargement avec une résine (type Amberlyst)^{37,52} pour la conversion du glycérol. En présence de résine, la conversion augmente de 3,5% à 12,9% et le phénomène plus intéressant réside dans l'augmentation du rendement en produits d'hydrogénolyse C-O de 2% à 9,7%. Ainsi, l'ajout de cette résine a contribué à la diminution de la production de produits de dégradation du glycérol (C_1 - C_2). Ce phénomène est aussi observé sur Rh/C mais dans de moindres proportions. Des conditions douces sont requises pour cet ajout, car la résine se dégrade en produits soufrés (SO_2 , H_2S) à haute température, qui empoisonnent alors le catalyseur utilisé. Plusieurs types de résines ont été testés (Amberlyst 15, 70), les conditions les plus sévères sont utilisées uniquement pour une résine de type Amberlyst 70 ajouté au catalyseur Ru/C avec une température de 180°C. Dans ces conditions, le système catalytique présente alors de bonnes conversions lors de l'hydrogénolyse du glycérol, une bonne sélectivité en propane-1,2-diol et une bonne stabilité⁵².

La dégradation des résines à haute température a conduit à des recherches de nouveaux matériaux acides utilisés en co-chargement avec Ru/C et résistants aux conditions de réaction. Ainsi, l'oxyde de niobium Nb_2O_5 a été choisi. Il présente une forte activité (44,6%) en hydrogénolyse du glycérol à 180°C sous une pression de 60 bar de H_2 ³⁹ avec une sélectivité importante en propane-1,2-diol. Il résiste à de hautes températures (210°C), mais le Ru de par ses propriétés hydrogénolysantes conduit, à plus haute température, à la formation de produits de dégradation par rupture C-C.

L'ajout de base a également été testé. Ainsi en présence de Ru/ TiO_2 , l'ajout de LiOH au milieu réactionnel a conduit à une augmentation de conversion du glycérol et une augmentation de la sélectivité en propane-1,2-diol au détriment de l'éthylène glycol. Cette base peut contribuer à la déshydrogénation initiale du glycérol en glycéraldéhyde, et comme la rétro-

aldolisation du glycéraldéhyde (Figure 6) est difficile en milieu basique, la sélectivité en éthylène glycol est diminuée⁵³.

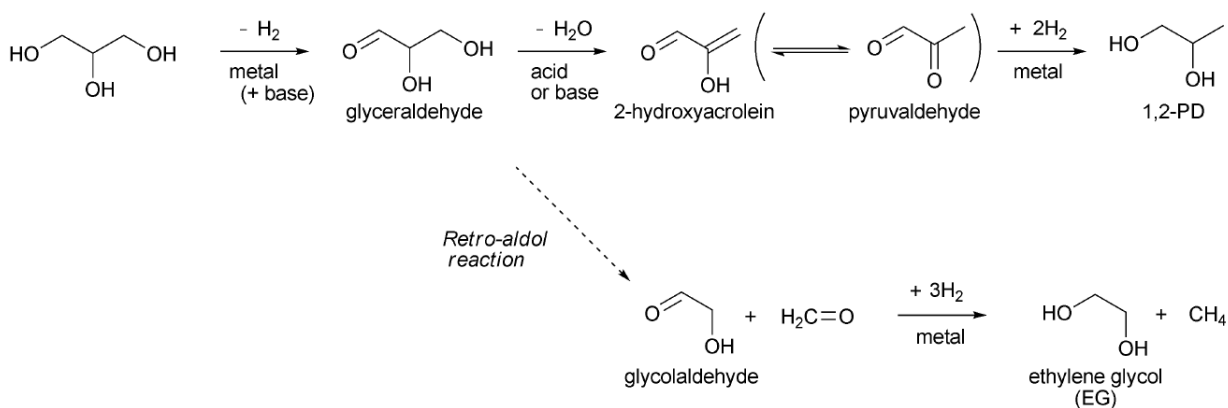


Figure 6 : Mécanisme de transformation du glycérol reposant sur l'intermédiaire glycéraldéhyde⁵³.

Maris *et al.* ont testé l'ajout de NaOH et CaO à 0,8 mol.L⁻¹ dans une solution très diluée de glycérol (1% en masse) sur des catalyseurs Ru/C et Pt/C à 200°C^{34,54}. Suite à cet ajout, ils ont observé une augmentation de la conversion sur ces deux catalyseurs, bien meilleure sur le Pt que le Ru. La présence de base entraîne la formation d'acide lactique.

L'ajout d'acides (H₂SO₄ et HCl)³⁷ a été également testé en présence de catalyseurs à base de Ru/C. La conversion du glycérol sur catalyseur monométallique Ru/C (3,5%) est légèrement augmentée en présence d'acide sulfurique (5,1%) alors qu'elle est diminuée en présence d'acide chlorhydrique (0,9%).

L'ajout d'acide sulfurique conduit à une sélectivité plus importante en propane-1,2-diol (56,3% contre 26,4% sans ajout). Une analogie a été observée entre l'ajout de HCl et NaCl, suggérant un effet poison des ions chlorures (Cl) par adsorption sur la surface du Ru.

1.2.1.3 Catalyseurs à base de cuivre

Le cuivre est un métal intéressant pour l'hydrogénolyse sélective C-O puisqu'il catalyse peu les réactions de ruptures C-C^{20,21}.

J. Naja²⁹ a montré que les particules de cuivre Raney présentaient des faces planes qui seraient constituées de cuivre métallique où les polyols s'adsorbent et suivraient la réaction d'hydro-déshydrogénation, alors que les coins et les arêtes de ces particules constituées

d'hydroxyde cuivreux seraient responsables des réactions de dégradation (coupures C-C et C-O).

Montassier *et al.*³¹ ont observé en réacteur dynamique que la désactivation du catalyseur Cu supporté sur charbon était rapide, due au frittage des particules de cuivre (augmentation de taille et diminution de la surface métallique). De plus, une augmentation de la pression ou de la température entraîne une meilleure activité du catalyseur pour la réaction en phase aqueuse du glycérol (Tableau 2).

Tableau 2 : Effets de la température et de la pression sur l'activité du catalyseur Cu/C après 65 h de réaction du glycérol en phase aqueuse³¹.

Température (°C)	P(H ₂) (bar)	Activité (mol.h ⁻¹ .g ⁻¹ x10 ³)
220	10	1,70
220	40	2,40
240	10	3,31
260	10	6,37
260	40	12,4

Dans des conditions similaires sur cuivre de Raney, les produits de conversion de l'érythritol (C₄) sont obtenus par les mêmes types de réactions vues précédemment (Figure 3) :

- coupures C-O par déshydratation conduisant initialement aux butanetriols (-1,2,4- et -1,2,3-) après hydrogénation puis aux butanediols (-1,2- et -1,3-),
- coupures C-C par rétro-Claisen conduisant au glycérol ou au propane-1,2-diol²⁷.

Avec un polyol comportant 5 atomes de carbone ou plus (xylitol, sorbitol), une coupure C-C spécifique en milieu de chaîne suivant une réaction de rétro-Michaël peut se produire (Figure 7).

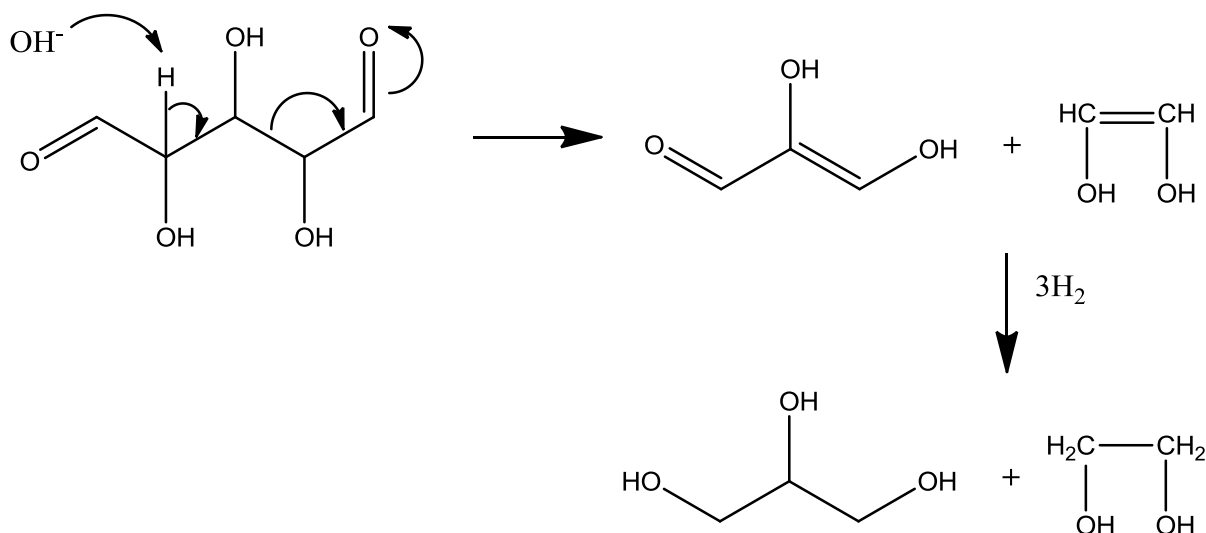


Figure 7 : Réaction de rétro-Michael sur un polyol déshydrogéné en positions 1 et 5 à 5C²⁷.

D. Giraud¹⁹ a mis en évidence une désactivation du cuivre de Raney au cours de la conversion du sorbitol à 240°C sous 40 bar d'hydrogène.

P. Granger²⁷ a montré que les catalyseurs monométalliques se désactivaient par deux processus :

- oxydation du catalyseur,
- frittage des particules de cuivre.

Les catalyseurs les plus dispersés sont les moins stables car les petites particules de Cu sont les plus facilement oxydables en phase aqueuse. Cette oxydation s'accompagne d'une dissolution d'une partie du Cu. Ces ions Cu^{n+} s'adsorbent ensuite sur les particules de Cu métalliques les plus grosses. Ce phénomène d'oxydation et dissolution-adsorption est responsable du frittage²⁷.

1.2.1.4 Catalyseurs à base de nickel de Raney

Les produits obtenus en hydrogénolyse du glycérol ($0,44 \text{ mol.L}^{-1}$) à 240°C sous une pression totale de 40 bar (atmosphère H_2) sur nickel de Raney, sont, en phase liquide, le propane-1,2-diol, l'éthylène glycol et l'éthanol, et en phase gaz, le méthane, l'éthane, le propane et le dioxyde de carbone³⁰.

La principale réaction du glycérol est la coupure d'une liaison C-C pour la formation de l'éthylène glycol (50% de sélectivité). La réaction de coupure C-O en bout de chaîne conduit au propane-1,2-diol (28% de sélectivité). Les réactions de coupures multiples C-C et C-O qui

conduisent à des produits tels que l'éthanol, le propane, l'éthane sont très minoritaires. Une quantité importante de méthane est également observée (14,5% de sélectivité).

P. Benedetti³⁰ a montré que les sélectivités initiales ne varient pas de façon significative avec la conversion. Les réactions de dégradation du glycérol sont les conséquences de coupures de liaisons C-C et C-O selon deux types de mécanismes d'après ces auteurs :

- coupures C-C par hydrogénolyse. Ces réactions semblent se produire sur des sites constitués de plusieurs atomes de nickel,
- coupures C-O par déshydroxylation. Ces réactions impliquent la présence de groupes hydroxyles à la surface du nickel. Cette dernière serait donc partiellement oxydée.

I.2.2 Conversion des polyols sur catalyseurs bimétalliques

L'ajout d'un second métal crée de nouveaux sites réactionnels. Par exemple, il a été observé que les catalyseurs bimétalliques Cu/C modifiés par Pt, Au ou Ru sont sélectifs en cyclodéshydratation (Figure 8) comme les Cu de Raney modifiés lors de l'hydrogénolyse du sorbitol²⁷. La nature exacte des sites responsables de cette réaction n'a pas été déterminée, cependant les sites les plus actifs contiennent les trois éléments : cuivre, halogène et second métal ajouté.

Utilisés en réacteur dynamique, ces catalyseurs se désactivent et perdent leur sélectivité : des réactions de dégradation apparaissent par coupures C-C (rétro-Claisen et rétro-Michael) et C-O (déshydratation).

Ces évolutions ont été attribuées à l'oxydation progressive du cuivre en surface, peut-être accompagnée de frittage, et à la perte de chlore du catalyseur, phénomènes qui conduisent à la réapparition d'hydroxyles de surface²⁷.

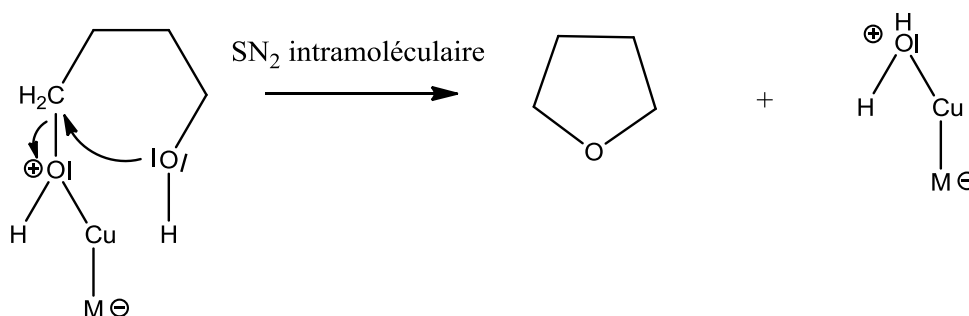


Figure 8 : Mécanisme de la réaction de cyclodéshydratation d'un polyol à nombre de C ≥ 4 ²⁷.

P. Benedetti³⁰ a étudié la modification des catalyseurs à base de Ni de Raney par du cuivre en hydrogénolyse du glycérol car ces catalyseurs se sont avérés les plus sélectifs en cyclodéshydratation. Il a montré que l'ajout de cuivre (à partir du CuCl_2) baisse considérablement l'activité du nickel. Les hydrogénolyses multiples disparaissent pour les plus fortes teneurs en cuivre ($> 20\%$ atomique de Cu). Le catalyseur le plus chargé en cuivre (28,8% atomique) présente une sélectivité voisine de celle d'un cuivre de Raney dans les mêmes conditions expérimentales^{19,21}. Le produit majoritairement formé est le propane-1,2-diol accompagné d'éthylène glycol et de CO_2 , aucun autre composé en C_1 n'est formé.

L'étude de l'effet de la nature du sel précurseur de cuivre (déposé sur Ni de Raney) chloré (CuCl_2) ou non (CuSO_4), a montré que la formation de propane-1,2-diol était favorisée par la présence de chlore alors qu'en absence de chlore les réactions de coupures multiples C-O (production de propan-1-ol, propane, éthane) sont prépondérantes³⁰. Le chlore déposé sur ces catalyseurs bimétalliques nickel-cuivre entraînerait la substitution des hydroxyles de surface (sur Ni et Cu), évitant ainsi les réactions de déshydroxylation et rétro-Claisen. Comme il a été remarqué précédemment (*Partie I.2.1.2.*), pour le Ru supporté sur alumine, le phénomène opposé est observé. En effet, en présence de chlorure, les réactions d'hydrogénolyse C-O sont ici favorisées (formation de propan-1-ol)⁴³. Les orientations de la réaction en présence ou non de chlore sont donc propres au métal utilisé comme au support.

La modification par des ajouts des catalyseurs à base de Ru, très actifs en hydrogénolyse C-C mais non sélectifs, a montré de nombreux changements intéressants au niveau des sélectivités dans différentes applications⁵⁵⁻⁵⁷. Afin d'utiliser le caractère hydrogénolysant du Ru, **L. C. Hoang et al.**²³⁻²⁵ ont travaillé sur des catalyseurs à base de Ru modifiés par Cu, Sn, et Pb par la technique de réduction catalytique²⁸ (réduction des formes oxydées des sels précurseurs des ajouts par de l'hydrogène adsorbé sur le Ru). Les sels de ces ajouts ne sont pas réductibles en phase homogène par le dihydrogène dans les conditions ambiantes, pour des raisons thermodynamiques pour Sn et Pb, pour des raisons cinétiques pour Cu. Le catalyseur au ruthénium en suspension dans l'eau est capable d'activer le dihydrogène qui, adsorbé, réduit rapidement les sels de Cu, Sn et Pb. Des catalyseurs sont ainsi obtenus sur lesquels le ruthénium est en forte interaction avec l'ajout dont la teneur atomique superficielle ($0 \leq \text{ajout/Ru}_s \leq 1$) est déterminée par la quantité de sel introduite. D'autres modifications ont été réalisées par le soufre par imprégnation d'un sulfure puis réduction⁵⁸.

Tous ces ajouts ont la propriété de désactiver le Ru : les hydrogénolyses multiples sont alors très défavorisées par rapport aux hydrogénolyses simples. Cependant les ajouts Cu, Sn, Pb ne permettent pas d’agir sélectivement sur les coupures simples C-C et C-O et donc d’orienter les réactions de conversion des polyols. Le cas du soufre²⁶ est intéressant : par exemple, dans le cas de l’hydrogénolyse du sorbitol, le Ru sulfuré présente une bonne sélectivité (64%) de coupure C-C en milieu de chaîne (rétro-MICHAEL). Cependant, l’activité de ce catalyseur est faible et voisine de celle du cuivre de Raney.

Par ailleurs, **L. C. Hoang**²³ a montré une grande différence de comportement entre un catalyseur Cu-Ru (cuivre modifié par ajout de ruthénium) qui donne très sélectivement des produits de cyclodéshydratation (dérivés furaniques), et un catalyseur Ru-Cu (ruthénium modifié par ajout de cuivre). Cette grande différence montre l’impact des techniques de préparation des catalyseurs bimétalliques sur leurs propriétés.

Par ailleurs, un test de transformation du glycérol a été rapporté dans la littérature avec un mélange de deux catalyseurs Pt et Ru supportés sur alumine⁵⁹, à 220°C sous 14 bar sous atmosphère de diazote. Un effet de synergie (Figure 9) a été observé. En effet, la conversion du glycérol augmente nettement sur le mélange Ru-Pt, quant à la sélectivité recherchée, ici en propane-1,2-diol, elle reste identique à celle observée sur le catalyseur à base de Ru (50%). Le rendement en ce produit a donc augmenté par rapport à ceux obtenus avec les catalyseurs monométalliques.

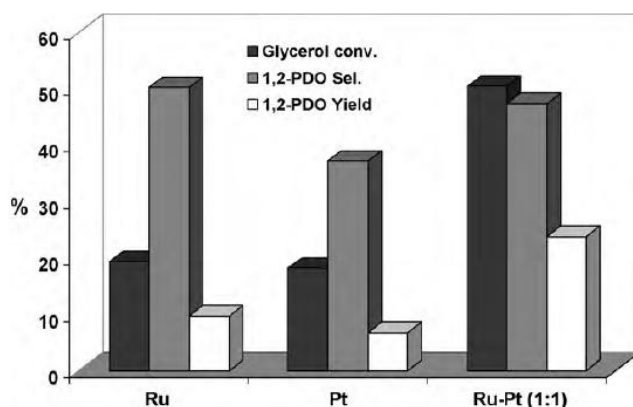


Figure 9 : Effet du Ru, Pt et d'un mélange Ru-Pt sur l'hydrogénolyse du glycérol en absence de dihydrogène. Conditions opératoires : glycérol 3 g ; masse de catalyseur 0,25 g ; 220°C ; 14 bar N₂ ; solvant H₂O ; volume initial : 30 mL ; réacteur fermé : 6 h⁵⁹.

Plusieurs rapports Ru : Pt ont été étudiés, le mélange 1 : 1 paraît être le plus intéressant en termes de sélectivité en propane-1,2-diol. En effet, l'augmentation du rapport Ru : Pt à 4 : 1 augmente nettement la conversion du glycérol (65%) mais en faveur de la méthanation.

Il a été souligné que ces mélanges de catalyseurs ne subissaient pas de modification, notamment de la surface BET, et étaient réutilisables plusieurs fois avec les mêmes résultats en termes de conversion et de sélectivités, ce qui leur confère une très grande stabilité et un caractère recyclable intéressant.

La réaction de conversion du glycérol à 275°C sur catalyseur Pt-Re/C sous pression partielle de H₂^{60,61} a permis de suggérer que le maintien de la stabilité du catalyseur était dépendant de l'atmosphère utilisée (H₂), et ce, peut-être à cause des précurseurs de coke, qui sont alors hydrogénés dans ces conditions⁶¹. **Dumesic et coll.**⁶⁰⁻⁶² ont observé que l'utilisation des clusters Pt-Re/C permettait d'obtenir une meilleure conversion en hydrogénolyse du glycérol que les catalyseurs monométalliques correspondants. De plus, la sélectivité est modifiée : le propane-1,3-diol est préférentiellement formé par rapport au propane-1,2-diol, généralement obtenu. Les meilleures performances catalytiques sont obtenues suite au frittage des particules à hautes températures (réduction à 700°C), conduisant à un meilleur mélange atomique du Pt et du Re sans pour autant diminuer trop fortement la dispersion des métaux utilisés. Une conversion de 45% est alors observée contre 34% en présence des particules non frittées. La sélectivité à isoconversion (20%) en propane-1,3-diol a une valeur de 34% contre 33% de propane-1,2-diol, alors que sur son homologue n'ayant pas subi de traitement thermique à haute température, les sélectivités sont de 26% et 41% respectivement en 1,3-PD et 1,2-PD.

Plus récemment, **Nakagawa et coll.**⁶³⁻⁶⁵ ont travaillé sur l'hydrogénolyse du glycérol en propane-1,3-diol avec un catalyseur bimétallique Ir-ReO_x/SiO₂. Le choix du catalyseur a été réalisé après avoir écarté des catalyseurs à base de Rh, Pt et Pd modifiés ou non par du Re supportés sur silice, du fait de leur faible activité ou de leur faible sélectivité en propane-1,3-diol. Il en est de même concernant l'ajout choisi sur le catalyseur Ir parent, en effet, divers ajouts (Mo, W, V, Cr, Mn, Ag) ont été testés, mais n'ont pas été concluants par rapport à l'ajout de Re.

La conversion du glycérol augmente avec la quantité de Re jusqu'au rapport Re/Ir = 2. Les catalyseurs monométalliques à base de Ir ou Re supportés sur silice ne sont pas actifs en

hydrogénolyse du glycérol, ainsi l'activité est générée par un effet de synergie entre les deux métaux. De plus, tous ces catalyseurs bimétalliques montrent une sélectivité importante en propane-1,3-diol (entre 56 et 65%). Toutefois, aucune relation entre la sélectivité et la quantité de Re n'a été décelée. Ces catalyseurs sont efficaces pour l'hydrogénolyse de composés ayant des groupements hydroxyles en positions 1 et 2 comme le glycérol ou le propane-1,2-diol, contrairement à d'autres polyols ou monoalcools. Le mécanisme proposé consiste en une adsorption du glycérol à la surface d'un cluster ReO_x en position terminale pour former le 2,3-dihydroxypropoxyde. Ensuite, l'hydrogène activé sur les particules d'iridium attaque la position 2 du 2,3-dihydroxypropoxyde pour former le 3-hydroxypropoxyde. L'hydrolyse de ce dernier libère le propane-1,3-diol (Figure 10).

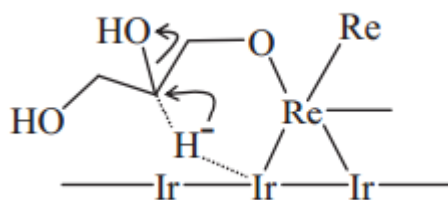


Figure 10 : Modèle d'un état de transition d'un intermédiaire adsorbé sur un catalyseur Ir-Re faisant intervenir une attaque par un hydrure lors de l'hydrogénolyse du glycérol⁶⁴.

Ma et al.^{66,67} ont comparé des catalyseurs monométalliques Ru supportés sur SiO_2 , Al_2O_3 , C et ZrO_2 , et des catalyseurs bimétalliques Ru-Re sur silice en hydrogénolyse du glycérol. Quel que soit le support, le catalyseur monométallique en co-chargement avec un précurseur de Re ($\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$) montre comme le catalyseur bimétallique une plus grande activité et une plus grande sélectivité en propanediols que le catalyseur monométallique. Les différents types de prétraitement des catalyseurs influent sur les performances des catalyseurs monométallique Ru/ SiO_2 et bimétallique Ru-Re/ SiO_2 . La pré-réduction à haute température (450°C) accélère l'agrégation des particules et diminue donc la dispersion métallique sur le support, tout en diminuant les performances catalytiques. Les auteurs ont suggéré que les particules de Ru ont un état d'oxydation 0 alors que le Re serait sous forme oxydée lors de l'hydrogénolyse du glycérol. L'utilisation de plus faibles températures de réduction ($< 300^\circ\text{C}$) ou une réduction *in-situ* (pouvant prévenir de la sur-réduction des espèces Ru et du grossissement de ces particules) entraînerait des interactions entre l'oxyde de rhénium et le métal Ru conduisant alors à une meilleure conversion du glycérol.

Yu *et al.*⁶⁸ ont étudié l'effet promoteur du cérium sur un catalyseur Ni/AC sur l'hydrogénolyse du glycérol. L'ajout du cérium a augmenté notablement les performances catalytiques du nickel comparées à celles observées en présence d'autres métaux comme le cuivre, le zinc, l'aluminium, le fer ou encore le cobalt. Ils ont pu déterminer que le cérium était à l'origine de l'accélération de l'hydrogénation de l'acétol.

I.3 Hydrogénolyse sélective des polyols en hydrocarbures

I.3.1 Concept de l'APP (Aqueous Phase Process)

Le concept du « procédé de valorisation en phase aqueuse » (APP : Aqueous Phase Process), développé en 2002 par l'équipe de Dumesic⁶⁹⁻⁸³ permet de valoriser les sucres C₅/C₆ issus de la saccharification.

L'objectif recherché dans l'APP est la transformation en phase aqueuse des sucres et/ou polyols en dihydrogène et hydrocarbures. Les conditions opératoires conventionnelles sont :

- température dans la gamme 200-260°C,
- pression de 10 à 50 bar,
- catalyseur métallique ou bifonctionnel métallique/acide.

Les mécanismes régissant les réactions de l'APP résultent de ruptures compétitives entre les liaisons C-C et C-O, dans le cas de l'éthylène glycol, polyol possédant deux atomes de carbone (Figure 11).

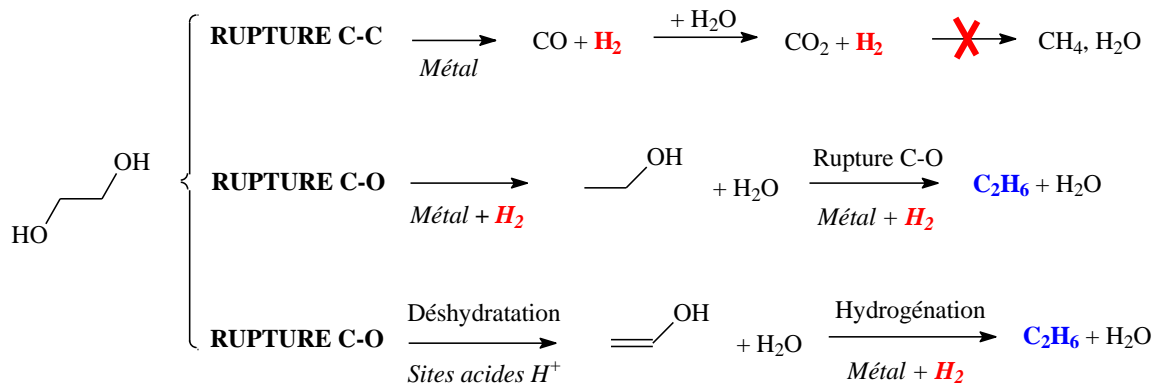


Figure 11 : Schémas réactionnels de rupture C-O/C-C par catalyse métallique ou bifonctionnelle.

En présence d'un catalyseur métallique adapté, la rupture C-C de l'éthylène glycol conduit à la production de H₂ et CO, ce dernier pouvant ensuite produire une mole supplémentaire de H₂ ainsi qu'une mole de CO₂ (réaction de Water Gas Shift). Par souci d'économie de H₂, les hydrogénations catalytiques de CO ou CO₂ en méthane doivent être minimisées (réaction de méthanation et Fischer-Tropsch). L'orientation des réactions pour la production sélective de H₂ via les mécanismes de rupture C-C porte le nom d'APR : "Aqueous Phase Reforming".

Les travaux de **Dumesic** ont montré que le procédé APR assure un avenir prometteur pour générer du dihydrogène comme valeur chimique ajoutée des carbohydrates en phase aqueuse trouvés dans les eaux usées provenant notamment :

- des traitements de la biomasse (eaux usées des brasseries de bières, traitement du sucre,...),
- des carbohydrates extraits des produits de l'agriculture comme le maïs et les betteraves à sucre,
- des carbohydrates aqueux extraits par fractionnement de l'hémicellulose de moindre valeur⁸⁴.

En parallèle à la rupture C-C, la rupture C-O peut être réalisée selon deux voies : un mécanisme purement métallique (monofonctionnel) ou un mécanisme métallique assisté par une catalyse acide (bifonctionnel) (Figure 11). Dans le cas de l'éthylène glycol, ces deux voies permettent de synthétiser une mole d'éthane en consommant deux moles de H₂. Par extrapolation, l'obtention d'une mole d'alcane possédant n atomes de carbone hydroxylés par hydrogénéolyse C-O sélective de polyols requiert dans ce modèle n moles de H₂.

Une voie parallèle reposant sur une catalyse bifonctionnelle comporte un enchaînement de deux étapes de déshydratation de chaque fonction alcool sur un site acide, et d'hydrogénation sur la fonction métallique de l'intermédiaire monoinsaturé, pour conduire à l'éthane (toujours dans le cas de l'éthylène glycol). Cette voie est nommée par **Dumesic et coll.** l'APD/H : « Aqueous Phase Dehydration/Hydrogenation ».

Jusqu'à présent, les différents travaux menés par **Dumesic et coll.** ont surtout été réalisés pour la production de H₂, peu pour la voie alcane. Les molécules utilisées comme modèles sont l'éthylène glycol, le glycérol et le sorbitol⁸⁵.

L'hydrogénolyse sélective de polyols est un réel challenge, car la sélectivité de la réaction dépend de plusieurs paramètres : la nature du catalyseur (métal et support), la nature du milieu réactionnel et du réactif, les conditions opératoires et le type de réacteur utilisé.

I.3.2 Données thermodynamiques

La production de CO et H₂ à partir d'alcools (tels que le méthanol, l'éthylène glycol, le glycérol et le sorbitol) est thermodynamiquement favorisée à plus basses températures par rapport à celle à partir d'alcanes ayant le même nombre de carbone (Figure 12). Il est à noter que la réaction de Water Gas Shift est également plus favorisée à basse température⁷⁸.

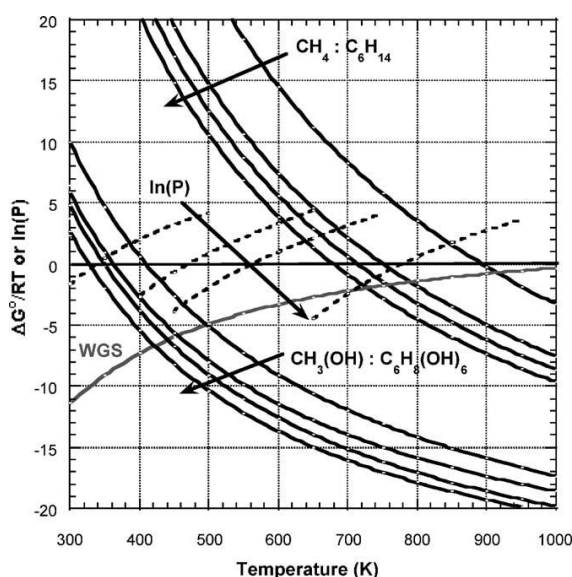
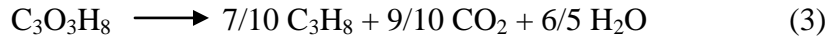
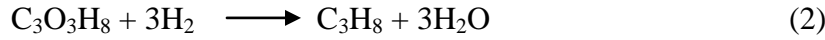
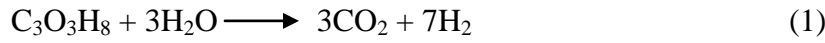


Figure 12 : Données thermodynamiques ($\Delta G^\circ/RT = f(T)$) pour la production de CO et H₂ par reformage de CH₄, C₂H₆, C₃H₈ et C₆H₁₄, CH₃(OH), C₂H₄(OH)₂, C₃H₅(OH)₃ et C₆H₈(OH)₆ et Water Gas Shift (WGS). Lignes en pointillées, $\ln(P) = f(T)$ pour CH₃(OH), C₂H₄(OH)₂, C₃H₅(OH)₃ et C₆H₈(OH)₆ (P en atm).⁷⁸

Dans la gamme de température 180-330°C et dans des conditions anaérobiques, la voie la plus favorisée thermodynamiquement est la conversion des sucres et polyols en alcanes par déshydratation/réduction complète. Les composés modèles choisis pour cette étude⁸⁶ sont le glycérol (polyol) et le glycéraldéhyde (sucre).

Sans apport extérieur de H₂, les alcanes peuvent uniquement être produits si une partie du sucre est dans un premier temps reformée en H₂ et CO₂. Avec le dihydrogène produit, la formation de propane peut avoir lieu par déshydratation/hydrogénation successives jusqu'à réduction complète du glycérol. Les stœchiométries de ces réactions sont données par les

équations (1) et (2). En combinant ces deux dernières, une réaction (3) peut être écrite traduisant la conversion du glycérol en propane sans apport extérieur de dihydrogène.



Dans un domaine de températures de 175-330°C, et sous conditions anaérobiques, le chemin réactionnel thermodynamiquement le plus favorable est la conversion des polyols en alcanes par déshydratation/hydrogénation complète.

La Figure 13 montre une série de réactions possibles et d'intermédiaires de réaction pour la conversion du glycérol en propane. Les valeurs thermodynamiques (à 250°C) indiquées sur la Figure 13 se trouvent dans des tables ou sont estimées par calculs théoriques (outil DFT)⁸⁷.

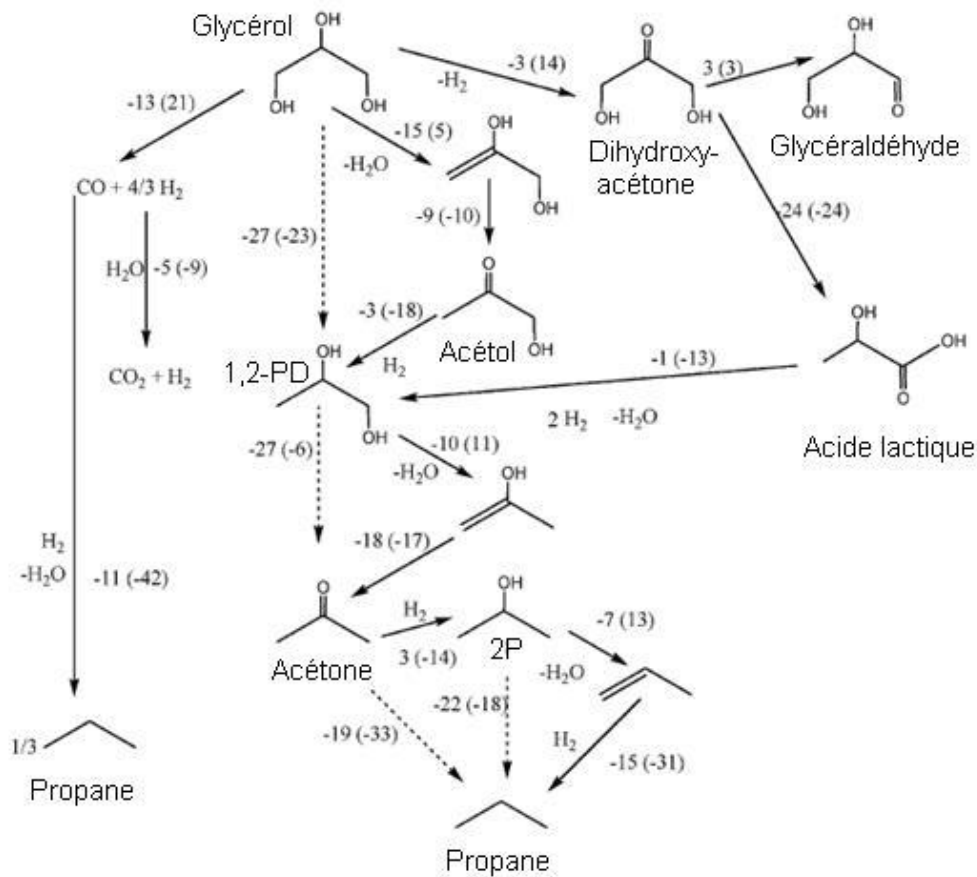


Figure 13 : Données thermodynamiques associées à la conversion du glycérol et intermédiaires en alcanes à 250°C. ΔG° (kcal.mol⁻¹) et ΔH° (kcal.mol⁻¹) (entre parenthèses)⁸⁷.

D'un point de vue thermodynamique, la formation d'alcane est favorable à partir de ces séries de réactions à 250°C (étapes préférentielles en pointillé)⁸⁷.

I.3.3 Etudes théoriques

Des études théoriques sur la décomposition de l'éthanol sur des monocristaux de Pt (1 1 1) ont montré que la rupture de liaison C-O (entraînant la formation d'hydrocarbures) avait lieu via des états de transition de plus grande énergie et plus hydrogénés comparés aux ruptures de liaisons C-C (entraînant la formation de H₂ et CO₂)⁸⁸. Par conséquent, les pressions partielles élevées en dihydrogène entraînent la formation importante d'intermédiaires hydrogénés, ainsi la proportion de ruptures de liaisons C-O augmente au détriment des ruptures C-C⁷⁸.

Pour des conditions de réaction appropriées, beaucoup d'intermédiaires de réaction oxygénés s'adsorbent à la surface du catalyseur et engendrent les scissions successives C-O jusqu'à ce que l'énergie de liaison devienne suffisamment basse pour la désorption. La ré-adsorption possible d'espèces mono-fonctionnelles est inhibée par la présence en surface d'espèces liées plus fortement, ceci empêchant d'autres réactions et limitant la conversion en alcanes.

Une étude théorique sur l'hydrogénolyse de l'acide acétique en éthanol⁸⁹ sur catalyseurs Pd, Re et bimétallique Pd-Re a montré l'utilité de ces deux métaux. En effet, les calculs DFT suggèrent que l'activation des liaisons C-O est plus favorisée par les métaux à gauche dans la classification périodique comme le Re, que ceux à droite. Les produits formés au cours de l'hydrogénolyse de l'acide acétique sont stabilisés sur le Re, ce phénomène est dû aux plus grandes énergies de liaisons des intermédiaires avec le Re. Ainsi, le Re fournit une barrière minimale pour l'activation des liaisons C-O de l'acide acétique. Malheureusement, le catalyseur monométallique au Re n'est pas optimal car il engendre des réactions de dégradation de l'acide acétique. Il est alors nécessaire d'utiliser un métal du groupe 8, comme le Pd, qui présente une barrière d'activation moindre pour l'hydrogénation et réduit les réactions de dégradation du réactif. Le catalyseur monométallique au Pd montre une faible activité en dissociation des liaisons C-O (hydrogénolyse).

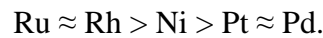
L'addition de Re au catalyseur à base de Pt favorise les réactions d'hydrogénolyse du glycérol sous des conditions sévères de réaction. Les effets du Re sur les propriétés catalytiques

du catalyseur bimétallique Pt-Re peuvent être causés par la présence d'espèces oxygénées (groupes hydroxyles), associées avec les atomes de Re en surface des particules de Pt-Re favorisant ainsi les réactions de Water Gas Shift (WGS) et les réactions d'hydrogénolyses des liaisons C-O à plus fortes pressions⁹⁰.

I.3.4 Etude des propriétés catalytiques

I.3.4.1 Influence de la nature du métal

Les études menées par **Davda *et al.***^{71,78} sur différents catalyseurs métalliques supportés ont permis d'établir le classement suivant des métaux sélectifs en production d'alcane :



Ils ont noté que les catalyseurs à base de Ni supportés sont sélectifs en production d'alcane mais présentent une désactivation au cours du temps, peut-être due au frittage des particules de métal en milieu aqueux dans les conditions opératoires. Avec les catalyseurs à base de Ru et Rh, une formation importante d'alcane est observée mais de très faible quantité de H₂ sont produites. Ainsi les quantités d'hydrogène nécessaires à la réaction ne sont pas suffisantes pour travailler sans apport de H₂ en phase gaz.

Les catalyseurs à base de Pt, très peu sélectifs en alcane, sont quant à eux plus performants pour les réactions d'APR⁷³ : ils sont les plus sélectifs en dihydrogène. La taille de particules de Pt a également un effet sur la sélectivité en H₂. En effet, plus les tailles de particules augmentent, plus cette sélectivité augmente⁹¹.

Les catalyseurs de Raney NiSn/Al₂O₃ ont été utilisés pour les réactions de reformage (APR) de l'éthylène glycol^{77,79}. Cette étude montre que ce catalyseur peut être utilisé pour une production stable et à long terme de H₂ par APR. Ce matériel peu coûteux a les mêmes propriétés catalytiques que celles obtenues par le catalyseur Pt/Al₂O₃ pour la production de dihydrogène à partir de composés oxygénés de petites chaînes carbonées (éthylène glycol, glycérol). L'addition de Sn au Ni de Raney réduit significativement la formation de méthane en faveur d'une meilleure sélectivité en H₂.

1.3.4.2 Influence de la nature des supports

Le support joue un rôle important sur la sélectivité du procédé APD/H par son acidité nécessaire à la rupture C-O par déshydratation. **Dumesic et coll.**⁷⁸ ont rapporté que les supports acides comme SiO₂-Al₂O₃ étaient plus sélectifs en alcanes, comparés aux supports plutôt neutres comme Al₂O₃, ces derniers favorisant davantage la production de H₂ par la voie APR⁷⁴, le Pt supporté sur Al₂O₃ présentant des sélectivités en H₂ supérieures à 90%. Cependant, le support γ -Al₂O₃ n'est pas stable dans les conditions usuelles de réaction d'APP, il se transforme en boehmite (AlO(OH))⁹²⁻⁹⁷. **Ravenelle et al.** ont constaté que l'alumine présente alors d'importants changements en termes de surface spécifique et d'acidité. Toutefois, ils ont remarqué que la présence d'un métal à la surface de l'alumine réduit considérablement la formation de boehmite⁹⁵, et que la nature du sel précurseur utilisé favorise ou non sa formation⁹⁷. En effet, après 10 h en milieu aqueux à 200°C, 60% et 93% de formation de boehmite sont observées sur des catalyseurs supportés sur Al₂O₃ issus respectivement des sels précurseurs H₂PtCl₆ et H₂Pt(OH)₆⁹⁷. La surface spécifique du matériau décroît avec une diminution des sites acides de Lewis⁹⁵. Toutefois, la boehmite catalyse la déshydratation du glycérol en acétol, qui est ensuite hydrogéné en propane-1,2-diol en présence de Pt. Des données de la littérature⁹⁸ montrent que l'interaction entre le Pt et la boehmite conduit à un système catalytique plus actif en hydrogénation de l'acétol en 1,2-PD et en déshydrogénation du glycérol en glycéraldéhyde que des catalyseurs au Pt supportés sur alumine ou silice.

Bien que le mécanisme mis en jeu pour la production d'alcanes par le procédé APD/H requière une catalyse acide et métallique, **Huber et al.**⁷⁵ montrent qu'il ne s'agit pas d'une catalyse bifonctionnelle classique. Dans le cas de la transformation du sorbitol, un mélange mécanique de Pt/SiO₂ et de SiO₂-Al₂O₃ conduit en effet au même résultat que l'emploi d'un catalyseur de type Pt/SiO₂-Al₂O₃ : le sorbitol peut être déshydraté sur les sites acides de la silice-alumine et hydrogéné sur les sites métalliques du platine, sans nécessité d'une proximité de ces sites.

Plus récemment, **Dumesic et coll.**⁹⁹ ont comparé l'activité de catalyseurs au Pt déposé sur différents supports acides à base de niobium. En effet, le niobium présente une activité lors de la déshydratation du 2-butanol (molécule test) dans des conditions hydrothermales⁸².

La Figure 14 permet d'observer que le rendement en alcanes est plus important en présence des supports à base de niobium (acide niobique, phosphate de niobium et acide niobique phosphaté) qu'en présence de silice-alumine : 50 à 65% de rendements en alcanes contre moins de 20% respectivement, pour une vitesse spatiale, WHSV, comprise entre 0,2 et 0,8 h⁻¹. Cette différence d'activité serait due à l'interaction des molécules avec la liaison Nb=O et des groupes hydroxyles adjacents, suivant un mécanisme comparable à celui déjà observé en présence d'oxyde de vanadium¹⁰⁰. Ce mécanisme fait intervenir des étapes au cours desquelles des transferts d'hydrogène ont lieu à partir de la surface du catalyseur impliquant des groupes M=O et M-OH vers les espèces adsorbées (M = V ou Nb).

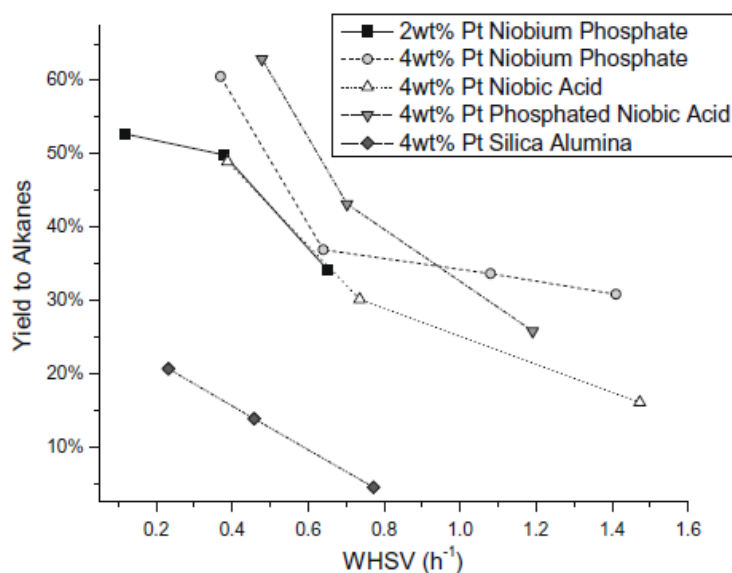


Figure 14 : Rendements en alcanes avec une augmentation de la charge en sorbitol pour 2,0-2,5 g de catalyseurs bifonctionnels à 255°C et 54 bar⁹⁹.

Dans un autre contexte, **Chen *et al.***¹⁰¹ ont comparé différents supports pour les catalyseurs à base de Ru afin de former des alcools ou des alcanes par hydrodésoxygénation d'acides carboxyliques en réacteur dynamique. Ils ont observé que pour le catalyseur 1%Ru/C (% en masse), les produits obtenus à partir de l'acide propanoïque étaient du propanol et des alcanes (C₁-C₃) et des traces de produits oxygénés dégradés (éthanol, acide acétique). Sur ce catalyseur, la conversion atteint 93,5%, pour une sélectivité en alcanes intéressante (≈ 80%), alors qu'avec les supports ZrO₂ et Al₂O₃ à 190°C les conversions sont respectivement de 72,1% et 47,9%, et les sélectivités en alcanes de 67,8% et 11,5% respectivement. La plus faible conversion observée sur le support alumine est due au changement de structure à haute pression et en milieu aqueux de ce support ce qui induit la chute d'activité⁹².

A une conversion comparable (47-52%) pour ces catalyseurs supportés à base de Ru, la sélectivité en produits en C₃ (propanol et propane), correspondant à la conservation de la chaîne carbonée, varie dans le sens Al₂O₃ (90,3%) > ZrO₂ (46,4%) > C (22,8%). Ceci montre que les réactions de ruptures C-C sont inhibées sur le catalyseur Ru/Al₂O₃. Il est à noter que les interactions métal-support et l'acidité de surface caractérisée par différentes méthodes (Réduction en Température Programmée, Thermodésorption de NH₃, Spectroscopie infrarouge à Transformées de Fourier, IRTF de CO adsorbé), diminuent dans le même sens¹⁰¹.

Très récemment, **Hamza et al.**¹⁰² ont étudié des catalyseurs à base de Ru supportés sur un mélange TiO₂-bentonite avec différents rapports. Le catalyseur avec un rapport 1 : 2 (bentonite : TiO₂) présente les meilleures activité (69,8%) et sélectivité (80,6%) en propane-1,2-diol, alors que les performances catalytiques (conversions) des catalyseurs monométalliques Ru/TiO₂ (38,8%) et Ru/bentonite (61,2%) sont moins bonnes.

1.3.4.3 Effets d'ajout dans le milieu réactionnel

L'acidité du milieu réactionnel joue également un grand rôle dans ce procédé. Cette acidité varie selon la nature des produits intermédiaires formés dans le réacteur. Par exemple, le CO₂ dissous dans la solution à des hautes pressions crée une légère acidité de la solution (pH=4-5).

De plus, l'acidification du milieu par un acide minéral peut également favoriser les réactions de déshydratation. Lors de la transformation du sorbitol, **Huber et coll.**^{75,78,81} ont montré que l'acidité apportée par la solution aqueuse conduit à des résultats équivalents à ceux obtenus en utilisant un catalyseur bifonctionnel (Figure 15). Comme l'indique la Figure 15A, lorsqu'un acide minéral (HCl) est ajouté dans la solution aqueuse de sorbitol, la sélectivité en alcanes les plus lourds augmente pour un catalyseur Pt/Al₂O₃ avec la diminution du pH de la solution. Similairement, la Figure 15B montre que lorsqu'un solide acide (SiO₂-Al₂O₃, à 25% en masse d'Al₂O₃) est mélangé à ce même catalyseur Pt/Al₂O₃, la sélectivité en alcanes les plus lourds augmente d'autant plus que le nombre de sites acides augmente.

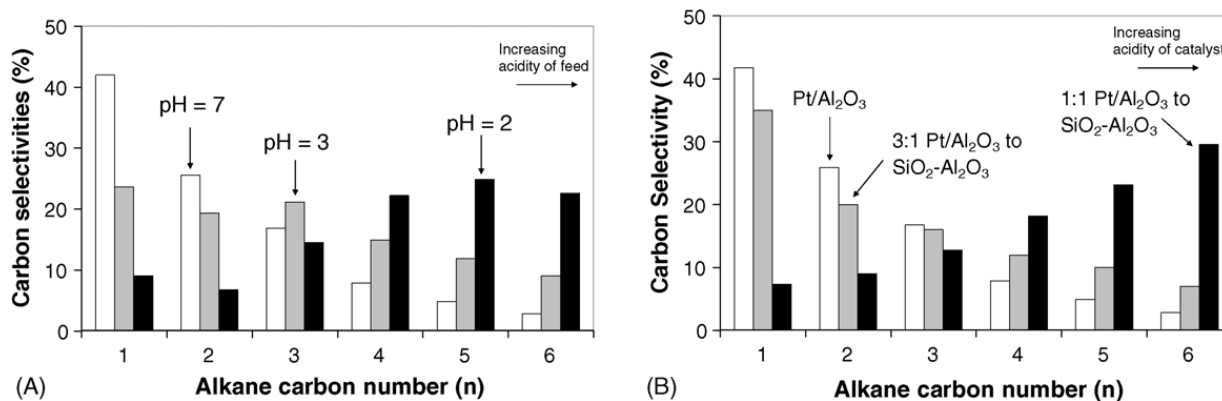


Figure 15 : Sélectivités en alcanes lors de l'hydrogénolyse de 5% (en masse) de sorbitol à 300°C et 57,6 bar^{75,78,81}.

A) Addition d'un acide minéral (HCl) dans la charge avec un catalyseur 3%Pt/Al₂O₃ [pH=7 (en blanc) ; pH=3 (en gris) et pH=2 (en noir)].

B) Addition d'un solide acide (SiO₂-Al₂O₃) à un catalyseur 3%Pt/Al₂O₃ [Pt/Al₂O₃ (en blanc) ; mélange Pt/Al₂O₃ (3,30 g) et SiO₂-Al₂O₃ (0,83 g) (en gris) ; mélange Pt/Al₂O₃ (1,43 g) et SiO₂-Al₂O₃ (1,11 g) (en noir)].

Ainsi, ces résultats traduisent que lors de l'hydrogénolyse du sorbitol, les alcanes aux chaînes les plus longues sont formés par une combinaison de mécanismes métalliques et acides. Toutefois la sélectivité en ces alcanes reste faible sur le catalyseur Pt/Al₂O₃ seul.

1.3.4.4 Effet de la nature du réactif et de sa concentration

La nature du réactif de départ a également une grande influence. En effet, il a été observé que les polyols (comme le sorbitol) ont une plus forte sélectivité en dihydrogène tandis que les sucres associés (glucose) favorisent la formation d'alcanes.

Pour les polyols, la sélectivité en alcanes croît avec le nombre d'atomes de carbone de leur chaîne : sorbitol (6C) > glycérol (3C) > éthylène glycol (2C). Toutefois, contrairement à l'éthylène glycol, l'utilisation de réactifs comportant six atomes de carbone conduit à la formation de nombreux produits intermédiaires (mono-, di-, tri-, tétrahydroxyhexane, ...), ce qui constitue une difficulté analytique importante à prendre en considération.

Des expériences avec des intermédiaires de réaction de l'hydrogénolyse du glycérol ont été réalisées afin de déterminer les mécanismes de formation de chacun des composés obtenus¹⁰³.

La concentration en réactif est également un paramètre important. Ainsi, il a été montré que l'augmentation de la concentration en sucre conduit à de plus grandes sélectivités en alcanes. Ainsi, lorsque la concentration en glucose dans la charge passe de 1 à 10% en masse, la sélectivité en alcanes augmente de 30 à 50%, tandis que la sélectivité en H₂ diminue⁶⁹.

1.3.4.5 Effet des conditions opératoires

D'autres paramètres expérimentaux vont également conditionner la répartition des produits de la réaction, comme la température, la pression totale et la pression partielle de H₂.

Dumesic et coll. ont montré que l'effet de la température sur la sélectivité en H₂ et en alcanes est plus ou moins notable suivant la nature du réactif étudié⁷⁸.

Dans les premiers travaux publiés par l'équipe de **Dumesic**, la pression totale dans le réacteur était imposée par addition de N₂. Dans le cas d'un catalyseur Pt/SiO₂-Al₂O₃ testé en hydrogénolyse du sorbitol (5% en masse) à 225°C, ils ont constaté qu'une augmentation de la pression totale de 25,8 à 39,6 bar entraînait une augmentation de la sélectivité en hexane de 21 à 40%⁷⁸. La pression partielle en dihydrogène est aussi un paramètre important qui va influencer sur les réactions compétitives d'hydrogénolyse et d'hydrogénation.

Dumesic et coll.⁷⁵ ont étudié l'effet de l'introduction de dihydrogène dans le réacteur avec la charge aqueuse. Ainsi lors de l'hydrogénolyse d'une solution aqueuse à 5% en masse de sorbitol sur un catalyseur Pt/SiO₂-Al₂O₃ à 225°C et sous 34,8 bar, l'introduction dans la charge de H₂ fait augmenter la sélectivité en alcanes C₅/C₆ de 55 à 78%.

L'introduction de H₂ directement dans le réacteur a un intérêt particulier pour les catalyseurs à base de Ru. En effet, il a été remarqué que les catalyseurs à base de Ru pouvaient être directement utilisés en test catalytique sans pré-réduction préalable. Ainsi l'oxyde de ruthénium RuO₂ présent sur le catalyseurs avant test est réduit *in-situ* en Ru métallique¹⁰⁴.

1.3.4.6 Autre procédé pour l'obtention d'alcanes plus longs

Dumesic et coll.^{105,106} ont développé un procédé de conversion des carbohydrates dérivés de la biomasse, combinant des étapes de formation de composés carbonylés (cétone, aldéhydes et furfurals), de condensation aldolique, d'hydrogénation et d'APD/H (Figure 16) et conduisant à des alcanes avec des longueurs de chaîne plus importantes (C₇ à C₁₅). L'étape d'APD/H se réalise en présence d'un catalyseur bifonctionnel contenant des sites acides (Nb₂PO₅) et métalliques (Pt) afin de favoriser la déshydratation et l'hydrogénation respectivement.

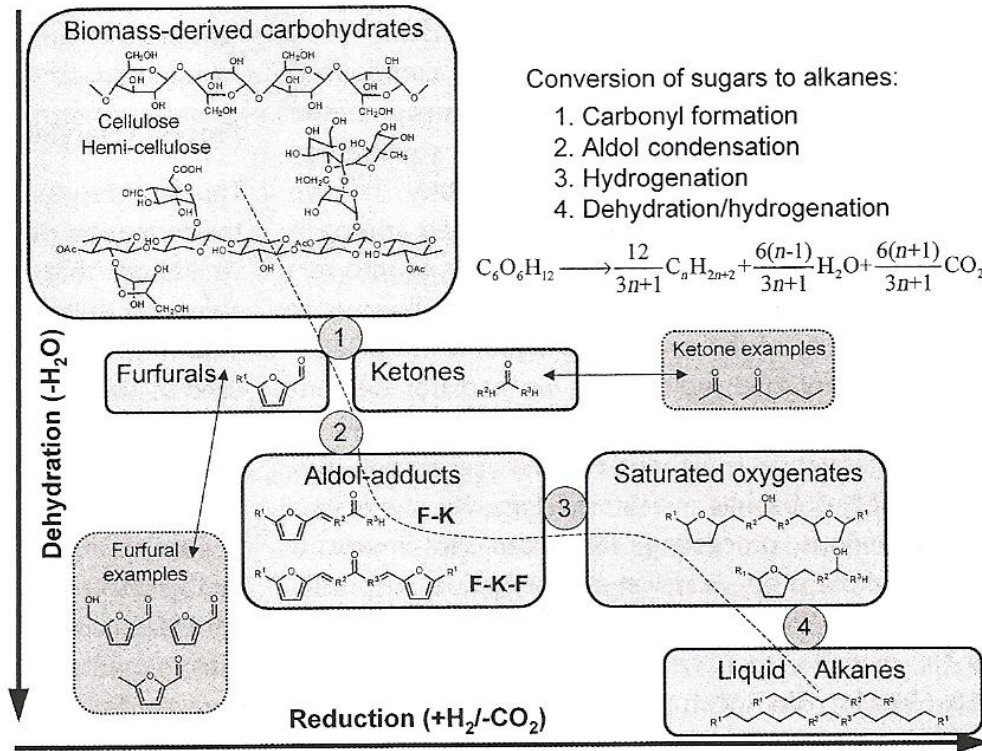


Figure 16 : Réactions impliquées dans la conversion de la partie carbohydrate de la biomasse en alcanes liquides par synthèses ciblées.¹⁰⁶

A partir de l'hydroxyméthylfurfural (HMF, Figure 17), le procédé nécessite une molécule carbonylée extérieure (typiquement l'acétone) pour l'étape de condensation, qui a lieu usuellement dans des solvants polaires comme l'eau en présence de catalyseurs homogènes basiques². L'aldol généré peut réagir de nouveau via une seconde condensation avec la molécule furanique initiale et augmente ainsi la longueur de la chaîne carbonée. Les aldols intermédiaires sont alors convertis en produits solubles dans l'eau afin de les stabiliser, puis sont transformés en alcanes liquides par APD/H sur un catalyseur bifonctionnel.

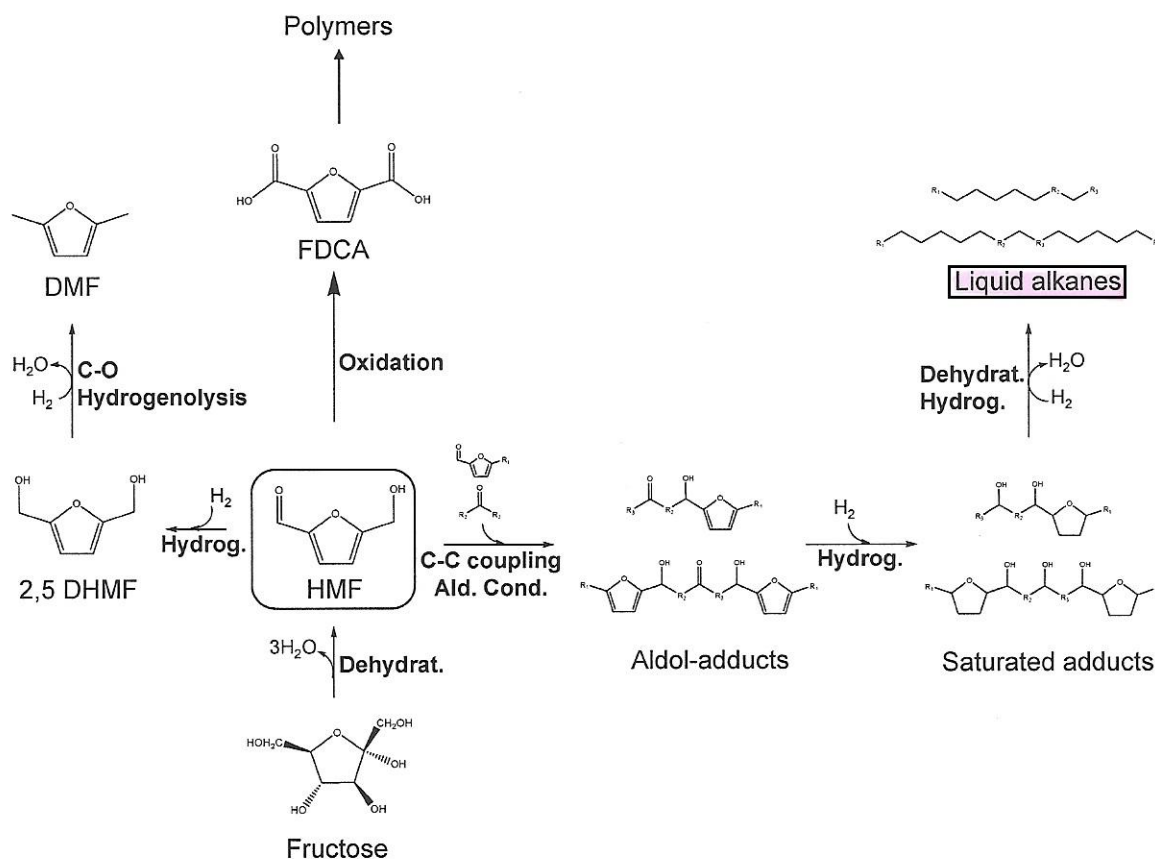


Figure 17 : HMF, molécule de base pour la production de produits à hautes valeurs ajoutées et de biocarburants.²

I.3.5 Etude sur catalyseurs bimétalliques

Sur un catalyseur 10% Pt-Re/C (% massique), **Dumesic et coll.**^{87,107} ont montré que la production de composés monofonctionnels (cétone, alcool, acide) ou alcanes à partir de sucres et polyols était observée quand la température de réaction, la pression totale et la vitesse spatiale (WHSV) étaient ajustées pour deux solutions respectivement à 60% de sorbitol et à 40% de glucose (pourcentages massiques).

Une seconde étape consiste à convertir ces dérivés organiques en alcanes, oléfines et/ou aromatiques avec des poids moléculaires et des structures appropriés au domaine des carburants, en présence de conditions expérimentales différentes.

Ainsi, la production d'alcanes augmente quand :

- la pression augmente à température constante,
- la température augmente à pression constante,
- la vitesse spatiale (WHSV) diminue à température et pression constantes¹⁰⁷.

Barbelli et al.¹⁰⁸ ont déposé de l'étain sur un catalyseur parent à base de Pt (1% en masse) avec des taux de charge en étain allant de 0,1 à 1% en masse. Ils ont observé une augmentation de la conversion du glycérol notable, de 1% à 54% sous N₂ et de 0,6% à 16% sous H₂ à 200°C, et sous une pression totale de 4 bar, avec une solution de glycérol à 10% en masse en réacteur fermé. La meilleure performance a été obtenue pour le catalyseur 1%Pt-0,2%Sn qui, en plus de sa grande activité, est le plus sélectif en propane-1,2-diol (59% sous N₂ et 84% sous H₂). Néanmoins, pour la production d'alcane, cette voie paraît peu probante car seulement 5% maximum de conversion en hydrocarbure sont obtenus avec les catalyseurs bimétalliques contre 1% avec le monométallique. Pour des charges trop importantes en étain, l'activité diminue de par l'inaccessibilité du Pt. La présence de l'étain sous forme ionique agit comme des sites acides de Lewis, qui favorisent l'adsorption des groupes C-OH et par conséquent les ruptures C-O, étape initiale pour la production de propane-1,2-diol.

I.3.6 Conclusion sur le procédé de valorisation en phase aqueuse (procédé APP)

En conclusion, lors de l'hydrogénolyse sélective de polyols pour la valorisation en dihydrogène et hydrocarbures, les sélectivités en produits peuvent être modulées par un certain nombre de paramètres : choix du catalyseur, choix du milieu réactionnel, choix des conditions opératoires. Le dihydrogène nécessaire pour les étapes d'hydrogénation peut être produit *in-situ* par la voie APR par rupture des liaisons C-C et la réaction de Water Gas Shift.

Dumesic et coll.⁷⁸ ont établi un classement de divers métaux, supports, et conditions opératoires permettant de moduler les sélectivités en alcanes et dihydrogène (Figure 18).

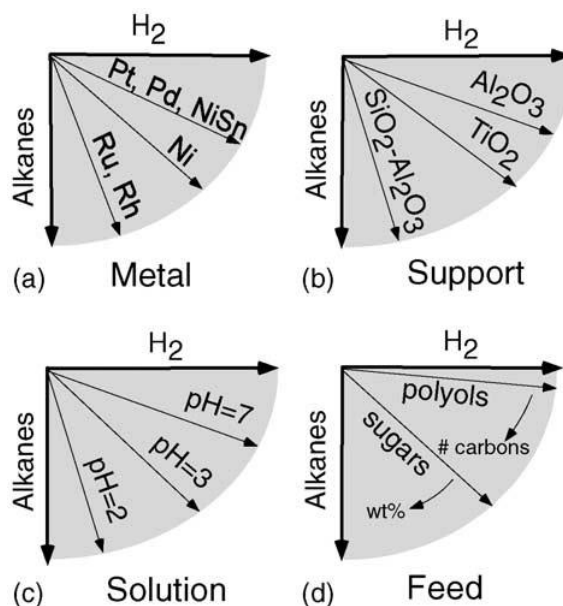


Figure 18 : Facteurs contrôlant la sélectivité du procédé APP.⁷⁸

I.4 Préparation de catalyseurs métalliques supportés

I.4.1 Introduction

Les catalyseurs monométalliques supportés impliqués dans les études concernant l'hydrogénolyse de polyols se composent généralement d'un métal appartenant aux colonnes 8, 9, 10 ou 11 de la classification périodique, déposé sur un support (alumine, silice, alumine-silice, charbon, ...). Ce type de métal a la particularité de posséder des orbitales d au-dessus et en-dessous du niveau de Fermi, c'est-à-dire des niveaux à la fois donneurs et accepteurs. De ce fait, les électrons se déplacent librement dans ces orbitales, permettant de créer, soit des liaisons avec des molécules déficitaires en électrons, soit des « trous » où les molécules riches en électrons peuvent s'adsorber facilement. Le métal peut donc chimisorber et par conséquent activer des molécules très diverses.

La méthode de préparation des catalyseurs métalliques supportés est essentielle. Elle conditionne à la fois le degré de dispersion des agents actifs du catalyseur, la forme, la structure poreuse et par conséquent l'activité du catalyseur.

I.4.2 Généralités sur les supports

I.4.2.1 Propriétés des supports

Les supports des catalyseurs sont définis comme des matériaux neutres offrant la possibilité de disperser l'agent actif du système tel que le platine, pour augmenter son

efficacité¹⁰⁹. Toutefois, dans certaines conditions, le support peut éventuellement contribuer à l'activité catalytique.

Le choix du support est souvent basé sur un certain nombre de propriétés nécessaires comme^{110,111} :

- la neutralité chimique,
- les bonnes propriétés mécaniques : résistance à l'attrition, dureté,
- la stabilité dans les conditions de la réaction et de la régénération,
- une grande aire spécifique,
- une porosité convenable (taille moyenne des pores),
- un faible coût.

1.4.2.2 Nature des supports

Dans le domaine de la catalyse hétérogène, trois types de support sont le plus souvent rencontrés :

- les grains d'un oxyde ou de plusieurs oxydes mélangés, de forme sphérique ou cylindrique (alumine, silice, cérine...),
- les monolithes céramiques, à base de cordiérite, ou métalliques, comportant une multitude de petits canaux parallèles généralement de section carrée (structure nid d'abeilles),
- les charbons et principalement les charbons actifs, appelés ainsi parce qu'ils subissent un traitement thermique qui leur confère une porosité très développée.

Dans cette étude, la première catégorie de support sera utilisée, à savoir des oxydes de type silice-alumine, alumine et dioxyde de titane.

1.4.3 Préparation des catalyseurs monométalliques

D'une façon générale, les catalyseurs monométalliques supportés sont préparés à partir d'un sel métallique ou d'un composé organométallique. Dans ce travail, les catalyseurs ont été préparés uniquement à partir de sels métalliques en milieu aqueux. Deux techniques sont couramment utilisées pour déposer les sels métalliques sur un support : l'imprégnation dite simple et l'imprégnation par échange.

1.4.3.1 Imprégnation simple

Cette technique d'imprégnation est la plus fréquente. Deux méthodes sont possibles :

- l'imprégnation à sec, pour laquelle le volume de la solution de sel métallique correspond au volume poreux du support,
- l'imprégnation avec excès, où le volume de la solution de sel est supérieur au volume poreux du support.

Par imprégnation simple, la solution de sel précurseur est mise au contact avec le support, le tout est agité puis la solution est simplement évaporée, laissant ainsi le métal se déposer dans la porosité du support.

1.4.3.2 Imprégnation par échange ionique

Les supports comme l'alumine ou la silice sont des solides qui présentent des groupements hydroxyles (OH) en surface. Ces supports peuvent se charger positivement ou négativement lors de la mise en contact avec une solution aqueuse. La nature et la densité de ces charges sont fonction principalement du type de support et du pH de la solution. Ainsi, en milieu acide, la surface du solide se charge positivement et attire les espèces anioniques. Au contraire, en milieu basique, la surface chargée négativement adsorbera les cations. Le pH, pour lequel la densité de charge en surface est nulle, est appelé « point de zéro charge » (pzc) ou « point isoélectrique » (PIE).

Dans le cas des solides amphotères comme l'alumine, pour des pH supérieurs au pzc, le solide échange des cations, l'échange devient anionique pour des pH inférieurs au pzc. Les réactions de surface du support suivant le milieu dans lequel il est introduit, sont schématisées sur la Figure 19¹¹².

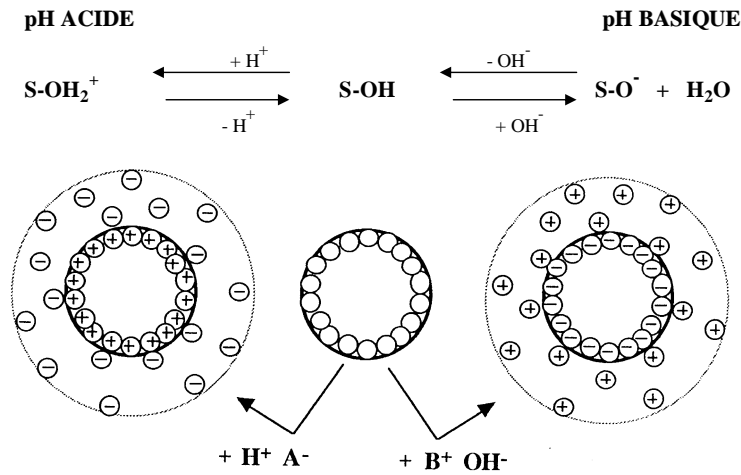


Figure 19 : Représentation de la polarisation d'un oxyde en fonction du pH¹¹².

Plus on s'éloigne du pzc, plus la charge du solide et donc sa capacité d'échange augmente. L'avantage de cette technique est de permettre une forte adsorption des espèces métalliques à la surface du support. Toutefois, la détermination des conditions de pH optimales est requise, de même que l'application de ces dernières au cours de l'imprégnation.

1.4.3.3 Activation des catalyseurs

Le support imprégné du précurseur métallique subit ensuite divers traitements d'activation thermique ; en général il s'agit d'une calcination suivie d'une réduction. Une calcination sous air permet d'éliminer les traces d'humidité qui favorisent généralement le frittage du précurseur métallique. Elle permet également de décomposer le sel précurseur en une forme plus facilement réductible (généralement sous forme oxyde, composé facile à réduire). Puis le catalyseur subit un traitement en milieu réducteur dans le but d'amener le métal introduit à l'état métallique (degré d'oxydation zéro).

Barbier *et al.*¹¹³ ont montré l'importance des étapes de séchage et de calcination afin d'éliminer les dernières traces d'humidité présentes sur les catalyseurs. Ces différents traitements thermiques génèrent la décomposition des précurseurs métalliques échangés et conditionnent souvent la dispersion du métal sur le catalyseur.

Ainsi, la structure du catalyseur métallique supporté obtenu est fonction d'un grand nombre de paramètres : morphologie du support, impuretés (S, Cl, ...), prétraitement chimique, précurseur métallique, pH, prétraitement gazeux, température de traitement, interaction support-précurseur,....

I.4.4 Préparation de catalyseurs bimétalliques

Un certain nombre d'études portant sur la transformation de polyols a été réalisé sur des catalyseurs bimétalliques ou plurimétalliques^{54,60,77,79,82,108}. Ainsi, des changements intéressants d'activité et de sélectivité sont observés par addition d'un second métal à un catalyseur monométallique. Ceux-ci dépendent fortement des modes de préparation et d'activation qui influencent le degré d'interaction entre les deux métaux.

1.4.4.1 Techniques classiques de préparation

Les méthodes les plus souvent reportées dans la littérature sont les préparations par coimprégnation ou par imprégnations successives de deux sels métalliques^{114,115}. La coimprégnation consiste à remplir simultanément les pores du support par une solution contenant les deux sels des métaux à déposer. En revanche, les imprégnations successives consistent à mettre en contact avec le support les sels métalliques l'un après l'autre, avec ou sans traitement thermique entre chaque imprégnation. Généralement, ces méthodes permettent d'obtenir des catalyseurs dont la distribution en taille des particules peut être plus ou moins large. Leur diamètre moyen se situe le plus souvent entre 0,5 et 5 nm. La gamme de la répartition dépend de la nature et de la teneur des métaux engagés, ainsi que de l'atmosphère et de la température d'activation.

Comme dans le cas des catalyseurs monométalliques, les traitements thermiques représentent une étape déterminante lors de la préparation d'un catalyseur bimétallique. Des études de l'effet de la température de calcination sur les propriétés d'un catalyseur bimétallique Pt-Ir/Al₂O₃ ont montré que ce système présente une dispersion comprise entre 70 et 100% si la température de calcination ne dépasse pas 260°C¹¹⁶, alors que des tailles bien supérieures (diamètre de 2 à 4,5 nm) sont observées pour une température de 500°C.

Toutefois, ces méthodes classiques de synthèse conduisent généralement à des préparations « aléatoires » des catalyseurs bimétalliques supportés au sein desquels la formation des entités bimétalliques n'est pas contrôlée.

1.4.4.2 Techniques optimisées de préparation

La préparation de catalyseurs bimétalliques peut également mettre en œuvre une chimie fine de surface permettant de contrôler et d'orienter sélectivement le dépôt d'un second métal sur les particules d'un catalyseur parent monométallique, et ainsi créer une interaction forte

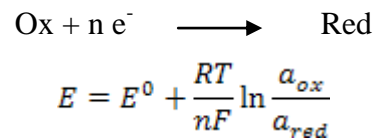
entre le métal de base et l'ajout. L'ajout métallique peut être introduit sous forme d'un composé organométallique¹¹⁷ dont la décomposition est catalysée par le métal de base. Ce type de préparation permet l'obtention d'un bon degré d'alliage entre deux métaux (Pt-Re, Pt-Mo, Pt-W, Pt-Sn, ...) et confère une bonne stabilité thermique et une dispersion élevée¹¹⁸.

Pour contrôler la préparation de catalyseurs bimétalliques, une autre technique consiste à provoquer une réaction rédox de surface entre un catalyseur monométallique préréduit, ou un réducteur adsorbé sur ce métal de base, et un modificateur introduit sous forme oxydée¹¹⁹. Cette technique correspond aux méthodes dites d'oxydo-réduction de surface.

Selon ce principe, **Szabo et coll.** ont étudié la préparation de catalyseurs au platine modifié par adsorption de métaux¹²⁰. Une étude électrochimique leur a permis de quantifier l'adsorption d'un métal sur le Pt massif et de définir des conditions expérimentales pour obtenir le degré de couverture en ajout désiré.

Par la suite, les réactions rédox de surface ont été développées dans notre laboratoire essentiellement dans le cas de catalyseurs métalliques M₁-M₂ supportés^{25,121,122}.

Ces réactions reposent sur la loi de Nernst, qui définit la valeur du potentiel rédox pour un couple oxydoréducteur donné :



Où a_{ox} et a_{red} sont les activités des espèces oxydées et réduites, respectivement.

La comparaison des potentiels rédox des deux couples mis en jeu détermine si une réaction rédox est thermodynamiquement envisageable, et permet le dépôt d'un second métal introduit sous forme oxydée sur un catalyseur parent monométallique préréduit.

Cinq variantes possibles sont distinguées selon la nature du réducteur, mais dans tous les cas, la méthode commence par une préparation d'un système monométallique M₁ sur un support. Ces cinq variantes sont les suivantes :

- la réaction d'*oxydoréduction directe*, dans ce cas le réducteur est le métal de base. Toutefois, cette technique présente deux inconvénients majeurs : le potentiel du

couple rédox de l'ajout M_2 doit être supérieur à celui du métal parent, et des cations formés à partir du premier métal M_1 se retrouvent en solution,

- la réaction de *recharge* qui utilise un réducteur préadsorbé, le plus souvent le dihydrogène adsorbé sur le métal de base. Le potentiel rédox du couple M_2^{n+}/M_2 doit alors être supérieur à celui du couple H^+/H_2 dans les conditions opératoires, ce qui élargit considérablement le champ de possibilités. Cependant, il n'est pas possible de préparer un catalyseur bimétallique très chargé en M_2 car le dépôt maximal en ajout sera limité par le taux de recouvrement en hydrogène et par le degré d'oxydation du précurseur M_2^{n+} ,
- la réaction de *réduction catalytique* pour laquelle les propriétés catalytiques du métal de base servent à activer la réduction du modificateur en présence du réducteur (H_2 généralement). Par rapport à la recharge, le réducteur est ici introduit en continu, afin de renouveler ces espèces adsorbées à la surface du métal parent, et permettre par conséquent un dépôt plus important en ajout métallique,
- la réaction d'*oxydoréduction du support* qui utilise la réductibilité du support afin de déposer l'ajout en couronne autour des particules métalliques du catalyseur parent,
- le *dépôt en sous-tension* qui permet de déposer des adatoms (ou submonocouches) du modificateur sur le métal de base.

I.5 Conclusion sur l'étude bibliographique

Au regard des travaux de la littérature, la transformation par catalyse hétérogène de polyols en composés chimiques valorisables, intermédiaires oxygénés, alcanes et H_2 , se révèle être un procédé complexe.

Ainsi, la valorisation du glycérol en composés chimiques (principalement le propane-1,2-diol et le propane-1,3-diol) a été réalisée sur de nombreux métaux (Pt, Ru, Cu, Ni...) et divers supports conventionnels (Al_2O_3 , SiO_2) ou synthétisés (WO_3 , mésoporeux). Les conditions expérimentales sont très variables : type de réacteur, charge en réactif, pression, atmosphère, température, ajouts d'acide ou de base. Les premiers mécanismes ont été proposés par **C. Montassier et coll.**^{19,31} dans les années 1980 et ont évolué avec les moyens d'analyses plus performants aujourd'hui^{35,42}.

Une autre voie de valorisation intéressante repose sur le procédé APD/H (voir Figure 11 dans le cas de l'éthylène glycol) qui nécessite de travailler en présence d'une phase acide pour réaliser la déshydratation des fonctions alcools, et d'un métal hydrogénéant pour saturer les doubles liaisons ainsi créées. Elle permet de valoriser les polyols en produits de type alcanes. Ce procédé alors appliqué à des molécules issues de la biomasse lignocellulosique (sorbitol notamment) génère des alcanes valorisables dans le domaine des carburants en tant que bioressources.

En parallèle du procédé APD/H, des réactions de reformage (voie APR) permettent de produire du dihydrogène, qui peut alors alimenter le procédé de transformation en continu sans apport extérieur de réducteur.

Comme pour les polyols ex-biomasse lignocellulosique (en C₆ ou C₅) peuvent conduire à de nombreux produits de transformation selon le procédé APD/H, l'objectif de ce travail a consisté à étudier le cas d'un polyol plus simple, à savoir le glycérol (triol en C₃).

L'hydrogénolyse sélective du glycérol a été réalisée en phase aqueuse sur différents catalyseurs, à savoir des systèmes monométalliques à base de Pt ou de Ru, déposés sur supports alumine-silice, alumine ou oxyde de titane, ainsi que des systèmes bimétalliques Ru-Sn supportés.

Chapitre II

Techniques expérimentales

II Techniques expérimentales

Dans ce chapitre, seront présentées d'une part les différentes méthodes de préparation des catalyseurs monométalliques et bimétalliques supportés et d'autre part les principales techniques utilisées pour leur caractérisation. Les conditions expérimentales dans lesquelles les catalyseurs ont été testés en hydrogénolyse sélective du glycérol seront également détaillées.

II.1 Préparation des catalyseurs supportés

La méthode employée pour la préparation des catalyseurs comporte trois étapes :

- broyage, tamisage et activation du support,
- imprégnation par voie humide du sel métallique,
- activation du catalyseur par des traitements thermiques spécifiques.

II.1.1 Préparation des supports

Le choix du support est un paramètre essentiel selon les spécificités recherchées pour le catalyseur.

Ainsi, le choix dans cette étude s'est basé sur les critères liés à ses propriétés intrinsèques (porosité, résistance mécanique, surface spécifique) et sur les contraintes liées à la nature de la réaction mise en œuvre en se basant sur l'étude bibliographique. Les supports retenus sont des supports alumine-silice avec différentes teneurs en silice [Al_2O_3 -5,5% SiO_2 , Akzo Chemie ; Al_2O_3 - SiO_2 SIRAL 20 et SIRAL 40 (S20 et S40), SASOL], un support alumine γ (Puralox) et du dioxyde de titane (P25, Sigma-Aldrich) dont les principales caractéristiques sont résumées dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Caractéristiques des supports.

	Fournisseur	%massique SiO_2	Surface BET ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Volume poreux ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	Granulométrie initiale
Al_2O_3	Puralox	-	140	0,44	Poudre
Al_2O_3 -5,5% SiO_2	Akzo Chemie	5,5	274	0,61	Extrudés
Al_2O_3 - SiO_2 S20	SASOL	20	420	0,74	Poudre fine
Al_2O_3 - SiO_2 S40	SASOL	40	522	1,00	Poudre fine
TiO_2 (P25) 20%rutile, 80% anatase	Sigma-Aldrich	-	55	0,11	Poudre

Exceptés les SIRAL, ces supports sont broyés puis tamisés afin de retenir les particules de diamètre compris entre 0,04 et 0,10 mm. Les supports ainsi préparés sont ensuite calcinés sous

air sec (mélange $O_2 + N_2$), afin d'éliminer d'éventuelles impuretés. Ayant noté la présence de composés soufrés dans le support silice-alumine à 5,5% en masse de silice, ce dernier a subi une réduction sous dihydrogène à 700°C après calcination. Les conditions sont répertoriées dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Conditions d'activation des supports.

Calcination		Réduction (Al_2O_3 -5,5% SiO_2 uniquement)	
Température (°C)	500	Température (°C)	700
Durée de traitement (h)	4	Durée de traitement (h)	4
Débit d'air ($mL \cdot min^{-1}$)	60	Débit d' H_2 ($mL \cdot min^{-1}$)	60
Montée en température ($^{\circ}C \cdot min^{-1}$)	10	Montée en température ($^{\circ}C \cdot min^{-1}$)	10

II.1.2 Préparation des catalyseurs monométalliques

Au cours de l'imprégnation, la solution de sel précurseur est mise en contact avec le support solide. Il interagit avec le support par différents types de liaisons comme celles de Van der Waals, covalentes, ou encore ioniques. Le précurseur se partage entre la solution et l'interface solide-liquide selon sa concentration en solution, sa nature et celle du support, la surface spécifique du support, la température, le pH, etc.

Le précurseur est choisi en fonction de l'état métallique qu'il permettra d'atteindre. Il faut dans la mesure du possible éviter :

- les précurseurs qui se décomposent à haute température (risque de frittage du métal),
- les précurseurs contenant certains ions qui peuvent se comporter comme des poisons du catalyseur (sulfates par exemple),
- les précurseurs organiques qui laissent du coke après calcination.

Les catalyseurs monométalliques utilisés lors de cette étude, à base de Pt ou de Ru, sont préparés par imprégnation des supports par les sels précurseurs métalliques $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ et $RuCl_3 \cdot 2H_2O$ respectivement, dont les caractéristiques sont répertoriées dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Caractéristiques des précurseurs de métaux nobles.

Métal	Platine	Ruthénium
Fournisseur	Alfa Aesar	Sigma-Aldrich
Sel précurseur	$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$	$RuCl_3 \cdot 2H_2O$
Aspect physique	Poudre	Poudre
pH de la solution de sel	1-2	1-2
% massique de métal	40,01	41,40

II.1.2.1 Imprégnation

Une quantité connue de sel métallique est introduite sur une suspension aqueuse du support de façon à avoir un taux de charge massique en métal de 3%. Le pH de la solution est ajusté à 1 par l'ajout d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl) concentrée. L'ensemble est agité régulièrement sur bain de sable jusqu'à évaporation totale du solvant. Le support imprégné est séché ensuite une nuit à l'étuve à 120°C afin d'éliminer le reste du solvant.

II.1.2.2 Activation des espèces métalliques

Le catalyseur subit ensuite divers traitements d'activation thermique : une calcination sous air sec (permettant d'éliminer en partie les espèces chlorées du sel précurseur sous forme de Cl₂), suivie d'une réduction sous H₂, suivant les conditions opératoires reportées dans le Tableau 6.

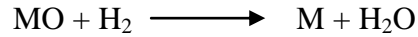
Tableau 6 : Conditions opératoires d'activation des catalyseurs monométalliques.

	Calcination	Réduction
Débit de gaz (mL.min⁻¹)	60 [Air]	60 [H ₂]
Température de chauffage (°C)	450 (Pt) et 350 (Ru)	500 et 300 (/TiO ₂)
Montée en température (°C.min⁻¹)	10	10
Durée du traitement (h)	2	2

Lors de l'étape de calcination sous air, les sels métalliques précurseurs sont transformés en oxydes métalliques. La calcination doit être bien maîtrisée car la porosité finale et la dispersion du métal dépendent des conditions opératoires suivies. Une température trop élevée conduit à un frittage du métal et/ou du support, ce qui a pour conséquence une diminution de la surface spécifique et en général une baisse de l'activité.

Le catalyseur est déposé sur le fritté d'un réacteur dynamique à lit fixe (Figure 20). L'ensemble est mis dans un four tubulaire commandé par un programmeur linéaire de température. L'air reconstitué (20% O₂ + 80% N₂) est ensuite admis dans le réacteur à température ambiante à un débit de 60 mL.min⁻¹ et le four est chauffé progressivement jusqu'à la température de calcination souhaitée. Celle-ci est maintenue constante grâce à un régulateur pendant le temps nécessaire. Puis le réacteur est refroidi sous air jusqu'à température ambiante. Il est ensuite purgé sous N₂ pendant 10 minutes afin d'éliminer toute trace de dioxygène avant de passer à la réduction.

L'activation par réduction est la dernière étape du procédé de préparation des catalyseurs métalliques supportés. Elle consiste à mettre le solide dans un courant gazeux de dihydrogène, à haute température. L'objectif est la réduction de l'oxyde métallique (de type MO par exemple) en métal (degré d'oxydation zéro) selon la réaction suivante :



Où MO symbolise l'oxyde métallique et M le métal

Cette étape dépend d'un nombre important de paramètres tels que la vitesse de montée en température du solide (rampe), la température finale, la durée de l'opération et la composition de l'atmosphère gazeuse. Il faut préciser que le choix de ces paramètres dépend du type de système catalytique choisi (support/métal) et de la nature du précurseur.

La réduction a lieu sous un flux de dihydrogène, et selon un programme de température choisi. A la fin de la réduction, le catalyseur est purgé sous N₂ pendant 10 minutes à température ambiante avant d'être récupéré dans un flacon fermé hermétiquement.

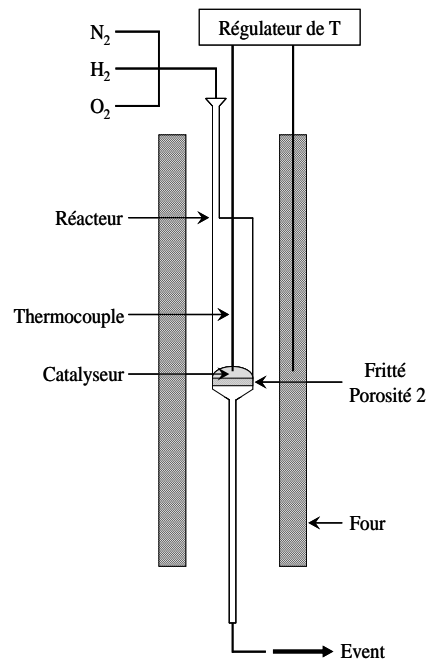


Figure 20 : Schéma du montage d'activation des catalyseurs.

II.1.2.3 Stabilité de la phase métallique des catalyseurs en milieu aqueux

La stabilité de la phase métallique des catalyseurs en milieu aqueux a été étudiée en effectuant un trempage sous N₂ dans l'eau ultra pure (UP).

Les catalyseurs sont réactivés par une réduction *in-situ* à 500°C (ou 300°C) pendant 2 h (2°C.min⁻¹). Le réacteur est refroidi sous air jusqu'à température ambiante. Les catalyseurs sont ensuite mis en solution dans de l'eau UP dégazée au préalable sous N₂. Un bullage sous N₂ est alors effectué durant 45 minutes.

Le catalyseur est ensuite séché à 100°C sous H₂ (60 mL.min⁻¹) durant une nuit avant d'être réduit de nouveau à 500°C (ou 300°C) pendant 2 h (2°C.min⁻¹).

II.1.3 Préparation des catalyseurs bimétalliques

La préparation des catalyseurs bimétalliques a été réalisée par coimprégnation, imprégnations successives et réaction d'oxydoréduction de surface. Les différentes méthodes d'oxydoréduction de surface ont été détaillées dans le chapitre I. Elles ont pour objectif de déposer préférentiellement le second métal introduit sous forme de sel sur un premier métal réduit dans le but de favoriser l'interaction entre ces deux métaux. Parmi les techniques rédox, seule la réaction de réduction catalytique a été utilisée dans ce travail pour modifier les catalyseurs à base de Ru.

II.1.3.1 Préparation par coimprégnation

Des catalyseurs bimétalliques 3%Ru-0,2%Sn supportés ont été préparés par coimprégnation. Les sels précurseurs de ruthénium (RuCl₃.xH₂O) et d'étain (SnCl₄) sont imprégnés simultanément sur le support acidifié à pH=1 avec une solution d'acide chlorhydrique concentrée. Le catalyseur est séché lentement sur bain de sable sous une agitation constante, puis est placé à l'étuve à 120°C pendant 12 heures.

II.1.3.2 Préparation par imprégnations successives

Les mêmes formulations de catalyseurs bimétalliques 3%Ru-0,2%Sn supportés ont été préparées par imprégnations successives. Le sel précurseur SnCl₄ est introduit au contact du catalyseur parent à base de Ru activé (par calcination-réduction) préalablement mis en suspension aqueuse acidifiée à pH=1 avec une solution d'acide chlorhydrique concentrée. Le catalyseur est séché lentement sur bain de sable sous une agitation constante, puis est placé à l'étuve à 120°C pendant 12 heures.

II.1.3.3 Préparation par réduction catalytique

Par cette technique, la réaction a lieu sous flux de H_2 entre l'hydrogène sélectivement adsorbé sur le catalyseur parent à base de Ru et le sel $SnCl_4$ introduit en solution (Figure 21).

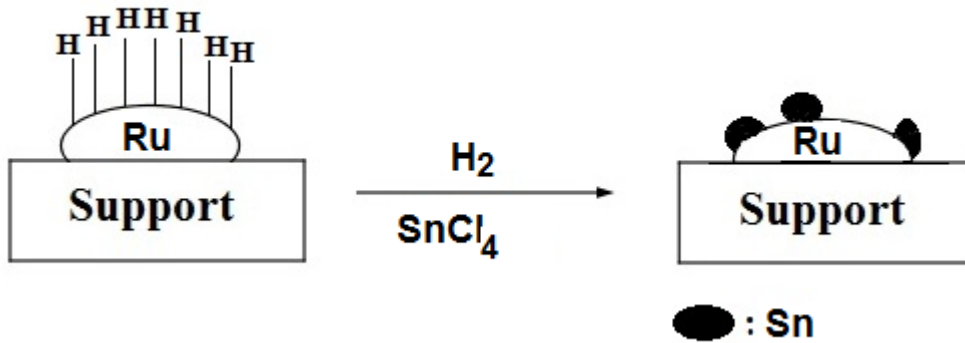


Figure 21 : Préparation des catalyseurs bimétalliques par la réaction de réduction catalytique.

Le montage de réduction catalytique est représenté sur la Figure 22. Les deux parties principales sont :

- le réacteur dynamique à lit fixe,
- l'ampoule d'addition et de dégazage des réactifs.

Un système de vannes permet de faire circuler sélectivement les gaz N_2 et H_2 dans les deux parties du montage.

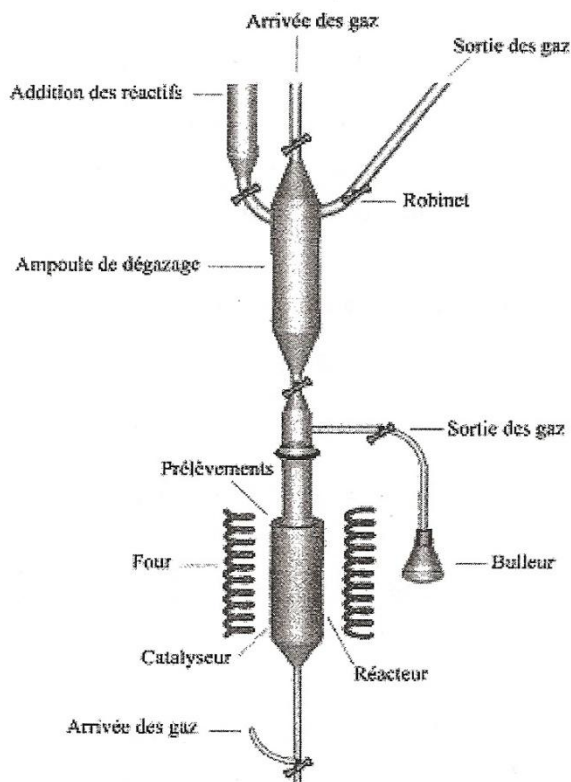


Figure 22 : Montage de préparation des catalyseurs bimétalliques par la réaction de réduction catalytique.

Une quantité connue de catalyseur parent à base de Ru est placée dans le réacteur et purgée sous azote. Le catalyseur est ensuite réduit sous hydrogène ($60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) à 500°C ou 300°C ($2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) pendant 1 heure. Après refroidissement à température ambiante, 10 mL d'eau ultra pure dégazée à l'azote pendant 10 minutes sont introduits dans le réacteur. L'eau ultra pure est ensuite recueillie par une vanne située en bas du réacteur.

Une solution de sel de Sn (dans HCl, $\text{pH}=1$) préalablement dégazée sous azote dans l'ampoule est alors introduite sur le catalyseur parent. La réaction est maintenue durant 15 minutes sous H_2 ($300 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) puis la solution est éliminée. Enfin, le catalyseur est séché pendant 45 minutes à température ambiante sous flux de H_2 ($60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), puis pendant 12 heures à 100°C ($2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) sous le même flux de H_2 .

II.1.3.4 Activation des catalyseurs bimétalliques

Les conditions d'activation des catalyseurs bimétalliques sont présentées dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Conditions d'activation des catalyseurs bimétalliques
(débit d'air ou de H₂ : 60 mL.min⁻¹).

Méthode de préparation	Calcination (air)		Réduction (H ₂)	
	T(°C) [rampe]	Durée (h)	T(°C) [rampe]	Durée (h)
Coimprégnation (CI)	350 [10°C.min ⁻¹]	2	300 ou 500 [10°C. min ⁻¹]	2
Imprégnation successive (IS)	350 [10°C. min ⁻¹]	2	300 ou 500 [10°C. min ⁻¹]	2
Réduction catalytique (RC)	-	-	300 ou 500 [2°C.min ⁻¹]	1

II.2 *Techniques physico-chimiques de caractérisation des catalyseurs*

Dans cette partie, seront présentées les principales techniques utilisées pour la caractérisation des catalyseurs.

L'étude des propriétés physico-chimiques des catalyseurs est indispensable pour une bonne compréhension des paramètres influençant son activité. Ainsi, les catalyseurs frais (après préparation), traités en milieu aqueux à température ambiante et usés (récupérés après le test d'hydrogénolyse du glycérol) sont caractérisés par diverses techniques.

II.2.1 **Mesure de la surface spécifique (BET)**

Les surfaces spécifiques des supports et des catalyseurs sont mesurées par la technique BET (Brunauer Emmet Teller, 1938) sur un appareil Micromeritics TriStar 3000. Dans un premier temps, une masse connue de solide, de l'ordre de 0,1 à 0,2 g, est placée dans une cellule spécifique et prétraitée sous vide pendant 120 min à 250°C pour retirer les molécules adsorbées. Un flux de H₂/N₂ (70/30) est ensuite envoyé dans la cellule, laquelle est alors plongée dans un bain d'azote liquide (-196°C) afin de permettre l'adsorption du diazote sur le matériau. Il en résulte une modification de la composition du mélange gazeux qui, détectée au moyen d'un catharomètre, se traduit par un pic d'adsorption. Par la suite, le bain d'azote est retiré et l'augmentation de la température provoque un pic de désorption d'azote. Ce cycle

adsorption/désorption est réalisé à 5 ou 6 reprises. La surface spécifique du matériau (S_{BET} en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) est calculée automatiquement par le logiciel TriStar 3000, sur la base des hypothèses associées à la méthode BET.

II.2.2 Diffraction des Rayons X

Les caractérisations par Diffraction des Rayons X (DRX) sont réalisées sur un diffractomètre PANalytical « Empyrean » équipé d'un détecteur rapide Xcelerator et d'un passeur d'échantillons 45 positions, piloté par ordinateur. Le porte-échantillon utilisé pour les catalyseurs sous forme de poudre est un wafer (911). La radiation $\text{Cu}(K_{\alpha})$, de longueur d'onde $\lambda = 1,54186 \text{ \AA}$, est obtenue en soumettant une anode de cuivre à une tension de 40 kV et une intensité de 30 mA. Un monochromateur arrière en graphite est utilisé pour éliminer le rayonnement $\text{Cu}(K_{\beta})$ ($\lambda = 1,5186 \text{ \AA}$) et la fluorescence éventuelle. L'analyse est effectuée sur l'intervalle $10^{\circ} < 2\theta < 90^{\circ}$ avec un pas $\Delta 2\theta$ de $0,06^{\circ}$ et un temps d'accumulation de 2 s. Les diffractogrammes sont exploités avec le logiciel HighScore Plus, l'identification des phases cristallines se faisant par comparaison avec les diffractogrammes de la base de données ICDD.

II.2.3 Analyse élémentaire des teneurs métalliques par spectrométrie d'émission optique à plasma inductif (ICP-OES)

II.2.3.1 *Principe*

La spectrométrie d'émission optique à plasma inductif (Inductive Couple Plasma-Optical Emission Spectroscopy) est utilisée pour analyser un grand nombre d'éléments avec de très bonnes limites de détection. Cette technique permet de déterminer les teneurs métalliques des catalyseurs monométalliques et bimétalliques.

Le plasma inductif peut être généré en dirigeant l'énergie d'un générateur haute fréquence vers un gaz approprié, généralement l'argon. L'hélium et le diazote peuvent aussi être utilisés comme gaz plasma.

Les catalyseurs sont mis en solution dans un premier temps par attaque à l'eau régale (mélange d'acides nitrique et chlorhydrique concentrés). Les solutions obtenues sont ensuite pulvérisées dans le plasma.

II.2.3.2 Appareillage

L'équipement d'un ICP-OES consiste en une source de lumière, un spectromètre, un détecteur et un ordinateur pour le traitement des données. Cette analyse est réalisée sur un appareil Perkin Elmer Optima 2000 DV. Le plasma utilisé est un plasma d'argon dont la température s'étend de 6 000 à 10 000 K.

Les catalyseurs dissous en solution aqueuse sont nébulisés et séchés sous flux d'argon. L'échantillon est alors transporté au centre de la torche à plasma où ses éléments sont atomisés et ionisés à forte température. Des photons sont émis à des longueurs d'ondes spécifiques analysées par un spectromètre UV-visible. L'énergie de rayonnement est alors convertie à l'aide d'un photomultiplicateur. L'exploitation des résultats est réalisée à l'aide du logiciel Winlab 32.

II.2.4 Analyse élémentaire de la teneur en carbone

Après test de transformation du glycérol, les échantillons de catalyseurs usés sont récupérés et séchés. L'analyse élémentaire de la teneur en carbone (%C) des catalyseurs est réalisée sur un appareil NA 2100 PROTEIN de Thermoquest. La technique consiste en une combustion complète de l'échantillon à 1020°C catalysée par de l'oxyde de tungstène et du cuivre. Les gaz produits sont séparés sur une colonne de charbon actif et quantifiés à l'aide d'un catharomètre. L'exploitation des résultats est réalisée à l'aide du logiciel Eager 2000. L'incertitude relative associée à cette mesure est de 5%.

II.2.5 Microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique, technique de caractérisation incontournable dans le domaine de la chimie du solide, permet d'obtenir une cartographie de la texture et de la structure et d'accéder à la composition des catalyseurs hétérogènes.

II.2.5.1 Principe

Le microscope électronique est constitué d'un canon à électrons et d'un ensemble de lentilles. Le canon comprend une source d'électrons qui est généralement une cathode (filament de LaB₆ chauffé par courant électrique). Les électrons extraits du filament sont accélérés par le potentiel de l'anode. Le système d'illumination est composé de deux condenseurs, d'un objectif et d'un système d'agrandissement d'image.

Le faisceau d'électrons émergent du système de condenseurs et le faisceau incident résultant sur l'objet sont quasi parallèles. L'objet est une lame mince placée à la face d'entrée de l'objectif. Les électrons traversent alors l'échantillon et sont recueillis sur un écran fluorescent.

II.2.5.2 Préparation des échantillons

La préparation des échantillons est une étape déterminante qui conditionne la qualité finale des images et des analyses. Les très fines particules sont incluses dans une résine. Une pyramide est alors taillée dans le bloc de résine. Des coupes d'une épaisseur de 40 nm environ sont effectuées au sommet de cette pyramide à l'aide d'un couteau en diamant, à une vitesse d'environ 1 mm par seconde. Ces coupes sont ensuite recueillies sur une grille porte objet, constituée d'un tamis métallique en cuivre recouvert d'un film de carbone très fin, transparent aux électrons.

II.2.5.3 Appareillage

Cette étude a été réalisée sur un microscope électronique à transmission JEOL 2100 UHR de l'UMR 7285 de l'Université de Poitiers.

Les clichés réalisés en fond clair permettent de visualiser et de compter les particules métalliques afin d'estimer la taille moyenne sur l'ensemble du catalyseur. Le microscope est également équipé d'un système d'analyse par spectroscopie en dispersion d'énergie (EDX), qui permet de vérifier la nature chimique des particules examinées.

II.2.6 Mesure de l'accessibilité métallique par chimisorption

La propriété de certains métaux d'adsorber sélectivement des gaz tels que H₂, O₂ et CO, a permis de développer les techniques de détermination de la surface métallique d'un catalyseur par chimisorption de ces gaz. Pour cette étude, le dihydrogène est utilisé comme adsorbat pour les catalyseurs à base de Pt et le dioxygène pour ceux à base de Ru.

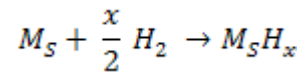
II.2.6.1 Mode opératoire

La chimisorption de H₂ et O₂ est réalisée par une technique pulsée suivie par chromatographie. L'échantillon de catalyseur après traitement d'activation thermique (120 mg) est introduit dans le réacteur où il est dégazé sous argon pendant quelques minutes puis réactivé *in-situ* sous H₂ (30 mL.min⁻¹) à sa température de réduction initiale durant 1 h. Il est ensuite

dégazé sous argon ($30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) à cette même température pendant 2 h et enfin refroidi à température ambiante pour les mesures de chimisorption. Des « pulses » de H_2 ou de O_2 ($12 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) sont alors injectés sur le catalyseur et la quantité de gaz résiduel est analysée par chromatographie.

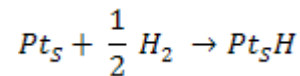
II.2.6.2 Détermination de l'accessibilité du Pt

L'injection des pulses de H_2 pur (toutes les 2 minutes) est réalisée jusqu'à saturation de l'échantillon (H_{C1}). Après 30 minutes de dégazage sous argon, une deuxième série de pulses est effectuée afin de déterminer la quantité d'atomes d'hydrogène chimisorbé réversiblement (H_{C2}). La quantité d'hydrogène chimisorbé (H_{C}) est alors déterminée par la différence $\text{H}_{\text{C1}} - \text{H}_{\text{C2}}$. La chimisorption d'hydrogène sur les métaux des colonnes 8, 9 et 10 de la classification périodique est supposée obéir à l'équation de réaction suivante :



où M_s représente un atome de métal de surface, d'où $\text{H}_{\text{C}}/M_s = x$.

Dans le cas du Pt, la valeur de x est considérée égale à 1, selon l'équation suivante :



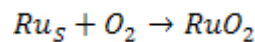
A partir de la quantité d'hydrogène chimisorbé (H_{C}), l'accessibilité métallique ou dispersion ($\text{D}(\%)$) peut être calculée selon l'équation :

$$\text{D}(\%) = \frac{\text{H}_{\text{C}}}{N_{\text{T}}} \times 100$$

où N_{T} représente le nombre total d'atomes de métal dans l'échantillon.

II.2.6.3 Détermination de l'accessibilité du Ru

Le ruthénium est oxydé facilement par le dioxygène à température ambiante¹²³⁻¹²⁵ selon l'équation de réaction suivante :



où Ru_s représente un atome de Ru de surface.

Il a été démontré que seuls les atomes de ruthénium en surface ne sont oxydés à cette température¹²⁷.

A partir des valeurs de chimisorption de O₂ (O_c) et en admettant la stœchiométrie d'adsorption gaz-métal pour le ruthénium O_c/Ru_s= 1, le nombre d'atomes de ruthénium en surface et par conséquent la dispersion peuvent être calculées selon l'équation :

$$D(\%) = \frac{N_A}{N_T} \times 100\%$$

avec :

- N_A : quantité molaire de ruthénium en surface = quantité molaire O_c de O₂ adsorbé (mol.g⁻¹ de catalyseur),
- N_T : quantité molaire de ruthénium total (mol.g⁻¹ de catalyseur).

II.2.6.4 Calcul de la taille moyenne des particules métalliques

La taille moyenne des particules métalliques (d) peut être calculée à partir de la dispersion. En reprenant l'hypothèse de **Hugues et al.**¹²⁶, selon laquelle la particule, assimilée à un cube, a une face en contact avec le support et les cinq autres faces exposées, le diamètre des particules est donné par :

$$d(\text{Å}) = \frac{5 \cdot 10^6 \times M_{\text{métal}}}{D \times S \times \rho}$$

avec :

- M_{métal} : masse molaire du métal (g.mol⁻¹),
- ρ : masse volumique du métal (g.cm⁻³),
- D : dispersion (%),
- S : surface développée par une mole de métal (m².mol⁻¹). Les valeurs de S sont respectivement égales à 53 626 m².mol⁻¹ pour le Pt et 36 951 m².mol⁻¹ pour le Ru.

II.2.7 Réduction en Température Programmée (RTP)

La réduction des différentes espèces réductibles présentes sur le catalyseur est mesurée en fonction de la température^{127,128}, par suivi chromatographique de la consommation du réducteur (1% H₂ dans Ar).

II.2.7.1 Principe

Cette technique consiste à chauffer l'échantillon de façon linéaire depuis la température ambiante dans un flux gazeux, et de suivre la variation de composition après adsorption et réaction sur l'échantillon par la mesure de la conductibilité thermique (catharomètre).

II.2.7.2 Description du montage et mode opératoire

Le réacteur en forme de U est inséré dans un four dont le chauffage est piloté par un programmeur de température. L'appareil est de marque Micromeritics et le logiciel utilisé est AutoChem.

Le catalyseur préalablement activé est d'abord pré-oxydé à la température de calcination utilisée lors de la préparation (rampe de température : $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) pendant 30 minutes. Après refroidissement jusqu'à température ambiante sous dioxygène, le catalyseur est purgé à l'argon pendant 45 minutes, avant de réaliser la réduction en température programmée. Le catalyseur pré-oxydé est alors porté à 500°C (rampe : $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) sous le mélange $1\% \text{H}_2/\text{Ar}$ ($30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). Une vanne d'injection automatique prélève un échantillon d'effluent et l'introduit sur le catharomètre dont les conditions d'analyse sont spécifiées dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Conditions d'analyse de réduction en température programmée.

Débit gaz vecteur : Ar	Débit gaz réactionnel : $1\% \text{H}_2/\text{Ar}$	Température détecteur ($^{\circ}\text{C}$)
$30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$	$30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$	100

II.2.7.3 Exploitation des résultats

Les signaux enregistrés donnent directement la consommation de H_2 en fonction de la température ou du temps. La simple intégration des pics observés permet d'obtenir les consommations de H_2 .

II.2.8 Caractérisation par réaction modèle en phase gaz : déshydrogénation du cyclohexane

II.2.8.1 Principe

Les catalyseurs sont caractérisés par la mesure de leur activité pour la réaction de déshydrogénation du cyclohexane en benzène réalisée sous pression atmosphérique. Cette réaction endothermique est catalysée par la fonction métallique des catalyseurs supportés. Elle présente la particularité d'être considérée comme insensible à la structure dans le cas des catalyseurs métalliques supportés^{129-,132}. En conséquence, le nombre de rotation qui mesure le nombre de molécules de cyclohexane transformées par site actif et par unité de temps est indépendant de la taille des particules et de la nature de la face cristalline pour un métal donné. Ainsi, la vitesse est proportionnelle au nombre d'atomes métalliques actifs superficiels.

II.2.8.2 Mode opératoire

Le dispositif expérimental utilisé pour la réaction est schématisé sur la Figure 23. Le catalyseur (20 mg) est déposé sur le verre fritté d'un réacteur à lit fixe, lequel est précédé d'une spirale de préchauffage. L'ensemble est placé dans un four tubulaire. L'échantillon de catalyseur pré-réduit est alors balayé sous N_2 , puis réactivé sous H_2 ($60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) à la température de la réduction initiale pendant 1 heure avant d'être amené à la température de la réaction (270°C pour les catalyseurs à base de Pt, 300°C pour ceux à base de Ru). Un perfuseur Dosimat 725 permet d'injecter le cyclohexane en amont du réacteur. Les débits des réactifs gazeux sont réglés par des vannes à aiguille et mesurés en sortie de réacteur.

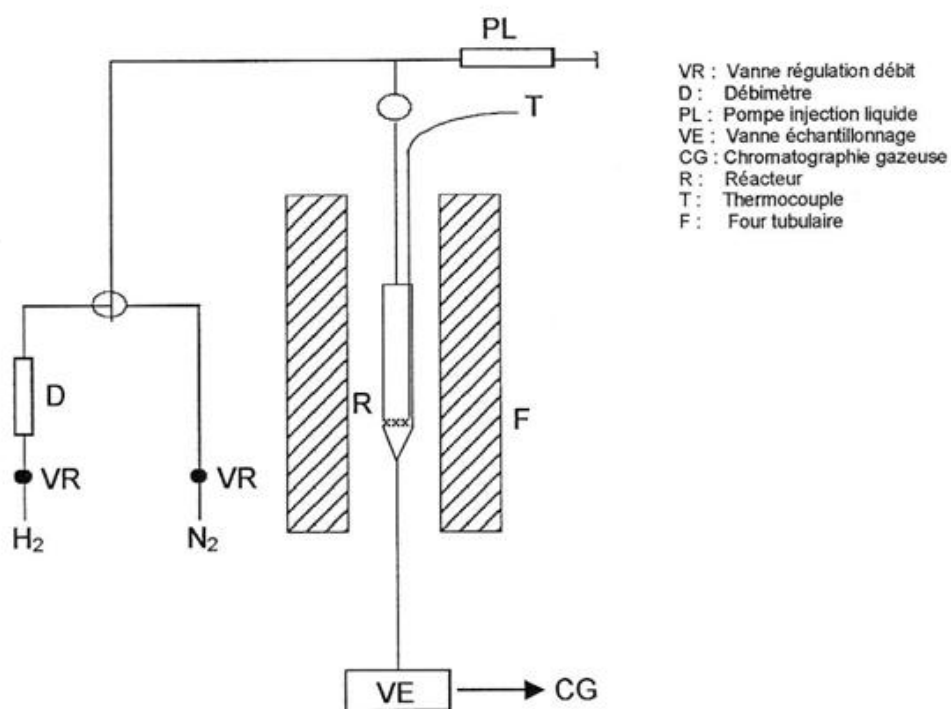


Figure 23 : Montage de la réaction de déshydrogénation du cyclohexane.

II.2.8.3 Conditions opératoires

Le cyclohexane, fourni par Aldrich, a une pureté supérieure à 99%. Les conditions opératoires pour la réaction sont regroupées dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Conditions expérimentales pour la réaction de déshydrogénation du cyclohexane.

Conditions opératoires	Déshydrogénation du cyclohexane
Température de réaction	270°C ou 300°C
Pression partielle de C ₆ H ₁₂ [débit]	0,03 bar [2 cm ³ .h ⁻¹]
Pression partielle de H ₂ [débit]	0,97 bar [6 dm ³ .h ⁻¹]
Masse de catalyseur	20 mg

II.2.8.4 Exploitation des résultats

Les effluents gazeux, à la sortie du réacteur, sont analysés par chromatographie en phase gazeuse sur un appareil VARIAN 3400X avec détecteur à ionisation de flamme, muni d'une vanne d'injection automatique permettant un échantillonnage à intervalles de temps réguliers. Les pics chromatographiques sont enregistrés sur un intégrateur Shimadzu C-R6A Chromatopac.

Les conditions chromatographiques pour la réaction sont :

- colonne capillaire : PLOT/Al₂O₃ de longueur 50 m, de diamètre intérieur 0,53 mm,
- température du four (°C) : 160,
- température de l'injecteur (°C) : 250,
- température du détecteur (°C) : 250.

II.2.8.5 Calcul de l'activité spécifique (A_S) et du TOF

L'extrapolation à temps de travail nul de la partie linéaire de la courbe donnant l'évolution du taux de conversion du cyclohexane en benzène, permet de déterminer le taux de conversion initial τ_0 qui conduit au calcul suivant de l'activité spécifique A_S :

$$A_S = \tau_0 \cdot \frac{n}{m \cdot Q} \text{ (mol. h}^{-1} \text{ g}_{\text{métal}}^{-1} \text{)}$$

avec :

- τ_0 : taux de transformation extrapolé à t=0 (en %),
- n : quantité molaire de cyclohexane injectée par heure,
- m : masse de catalyseur testé en gramme,
- Q : teneur métallique du catalyseur (en %).

A partir de cette activité spécifique, la valeur du TOF ("Turn Over Frequency" ou Activité intrinsèque) du catalyseur est directement déterminée par la formule suivante :

$$TOF \text{ (temps}^{-1}\text{)} = A_S \cdot \frac{M_{\text{métal}}}{D} \times 100$$

avec :

- $M_{\text{métal}}$: masse molaire du métal ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$),
- D : dispersion du métal (en %).

II.2.9 Adsorption de pyridine suivie par infrarouge

II.2.9.1 Principe

L'acidité d'un support peut être caractérisée par l'adsorption d'une molécule sonde basique (comme la pyridine) à sa surface. Le suivi du phénomène peut se faire par spectroscopie infrarouge dans la région des bandes de vibration de valence des molécules adsorbées.

Dans certains cas, l'adsorption de pyridine peut permettre de différencier les sites acides de Brønsted et les sites acides de Lewis.

II.2.9.2 Mode opératoire

L'analyse infrarouge s'effectue sur une pastille de 16 mm de diamètre et de 2 cm^2 de surface (la masse variant de 20 à 25 mg), réalisée à la presse hydraulique sous une pression de 2 $\text{t}\cdot\text{cm}^{-2}$. La pastille est prétraitée sous vide à 450°C pendant 12 heures. Après refroidissement de l'échantillon, la pyridine est injectée sous une pression de 2 mbar pendant 5 minutes. L'élimination de la totalité de la pyridine faiblement adsorbée est obtenue après traitement sous vide secondaire ($6\cdot 10^{-6}$ mbar) pendant 1 heure à 150°C.

Les spectres dans la région 1100-4000 cm^{-1} sont enregistrés à la température ambiante avec un spectrophotomètre Nicolet Nexus à Transformées de Fourier (résolution 2 cm^{-1}). Le nombre total de sites acides est déterminé à partir du spectre enregistré après désorption à 150°C.

Afin de juger de la force des sites acides, des mesures de thermodésorption de la pyridine sont effectuées à 250 et 350°C. Un site fort retiendra la sonde basique jusqu'à haute température. Inversement, un site acide faible ne retient cette base qu'à basse température.

II.2.9.3 Exploitation des résultats

Les coefficients d'extinction molaire ϵ des bandes PyH⁺ et PyL ont été déterminés au laboratoire¹³³ à partir de la surface des bandes correspondantes (bande pyridinium PyH⁺ à 1540 cm⁻¹ et bande pyridine-Lewis PyL à 1455 cm⁻¹). Ils sont respectivement de 1,13 et 1,28 cm.μmol⁻¹. Les quantités de sites acides exprimées en μmol par gramme de catalyseur peuvent être calculées à l'aide de la relation suivante :

$$Q = \frac{A \cdot S}{\epsilon \cdot m} \cdot 1000$$

Où A : aire intégrée de la bande infrarouge en unité d'absorbance (cm⁻¹),
 S : surface de la pastille (cm²),
 ϵ : coefficient d'extinction molaire (cm.μmol⁻¹),
 m : masse de la pastille (mg).

II.2.10 Isomérisation du 3,3-diméthyl-1-butène (33DMB1)

II.2.10.1 Principe

La réaction modèle d'isomérisation de squelette du 3,3-diméthyl-1-butène (33DMB1) est utilisée pour caractériser les sites acides de Brønsted. **Kemball et al.**^{134,135} a montré que les sites acides de Lewis ne sont pas impliqués dans cette réaction et que l'isomérisation du 33DMB1 est favorisée par un mécanisme purement protonique^{136,137}.

II.2.10.2 Mode opératoire

L'échantillon (100 mg) est chargé dans un réacteur en verre, et calciné *in-situ* pendant 1 h à 450°C (débit d'air = 60 mL.min⁻¹), puis purgé sous N₂ pendant 15 min. Ensuite, il est réduit sous un débit de H₂ (60 mL.min⁻¹) pendant 1 h. Après traitement, la température est réduite à 150°C ou 300°C (température de réaction) sous N₂ (30 mL.min⁻¹). La réaction est réalisée sous pression atmosphérique avec un débit de réactif de 15,2 mmol.h⁻¹ et une pression partielle de réactif de 20 kPa.

Les produits de réaction sont analysés par chromatographie en phase gazeuse munie d'un détecteur à ionisation de flamme (AlphaMos PR2100) et d'une colonne Rtx-1 (Restek) (105 m x 0,53 mm x 3,00 μm). Les produits détectés sont les deux isomères 2,3-diméthyl-1-butène et 2,3-diméthyl-2-butène.

II.2.10.3 *Exploitation des résultats*

Le taux de conversion (X%) est calculé à partir de la relation suivante :

$$X\% = \frac{\sum \text{produits}}{\sum \text{produits} + \text{réactif}} \times 100$$

L'activité globale du catalyseur A_G ($\text{mmol.h}^{-1}.\text{m}^2$) est donnée par la relation suivante :

$$A_G = \frac{D}{m} \times \frac{X\%}{100} \times \frac{1}{S}$$

avec : D : débit de réactif en mmol.h^{-1}

m : masse de catalyseur en g

S : surface spécifique $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$

II.3 *Tests catalytiques : hydrogénolyse sélective du glycérol*

Les catalyseurs préparés sont testés en hydrogénolyse du glycérol réalisée en solution aqueuse dans un réacteur fermé.

Afin de pouvoir comparer de façon significative les propriétés intrinsèques des catalyseurs, l'ensemble des tests est conduit de façon rigoureusement identique, en s'affranchissant des problèmes de diffusion des réactifs inhérents à la réaction. Dans le système étudié, trois phases sont en présence : les phases gazeuse, liquide et solide. Les processus qui vont régir la réaction catalytique sont de deux sortes : d'une part les transferts des réactifs et des produits au sein de la phase liquide, et d'autre part les phénomènes de surface (adsorption, réaction, désorption).

L'agitation de la suspension de catalyseur permet de disperser le catalyseur et d'homogénéiser la solution en limitant les gradients de concentration. Pour s'affranchir des phénomènes de diffusion, il faut se placer dans des conditions où la vitesse de réaction est indépendante de la vitesse d'agitation et proportionnelle à la masse de catalyseur (régime cinétique). Ceci ayant été vérifié pour des vitesses d'agitation entre 1 100 et 1 900 tours.min^{-1} ¹³⁸, elle a été fixée à 1 500 tours.min^{-1} dans nos expériences.

II.3.1 Description du montage

Le montage d'hydrogénolyse en phase liquide est représenté sur la Figure 24. Le réacteur est un autoclave, en acier inoxydable, d'une contenance de 300 mL. Un four en collier contrôlé par un régulateur-programmateur Minicor assure le chauffage du réacteur. Un puits thermométrique contenant un thermocouple (Ti) descendant permet de mesurer la température du milieu réactionnel. La pression est mesurée par une sonde (Pi) dont le domaine d'application va de 0 à 100 bar. Le dispositif expérimental est protégé d'une éventuelle surpression par une soupape de sécurité. Le cylindre de chargement, également en acier inoxydable, a une contenance de 10 mL. Un tube, plongeant au fond du cylindre, permet, par augmentation de la pression interne, d'expulser les liquides vers l'autoclave par l'ouverture de la vanne V₃.

L'analyse de la phase gazeuse se fait par l'intermédiaire des vannes V₈, V₉ et V₁₀, quant aux prélèvements liquides par les vannes V₅ et V₆.

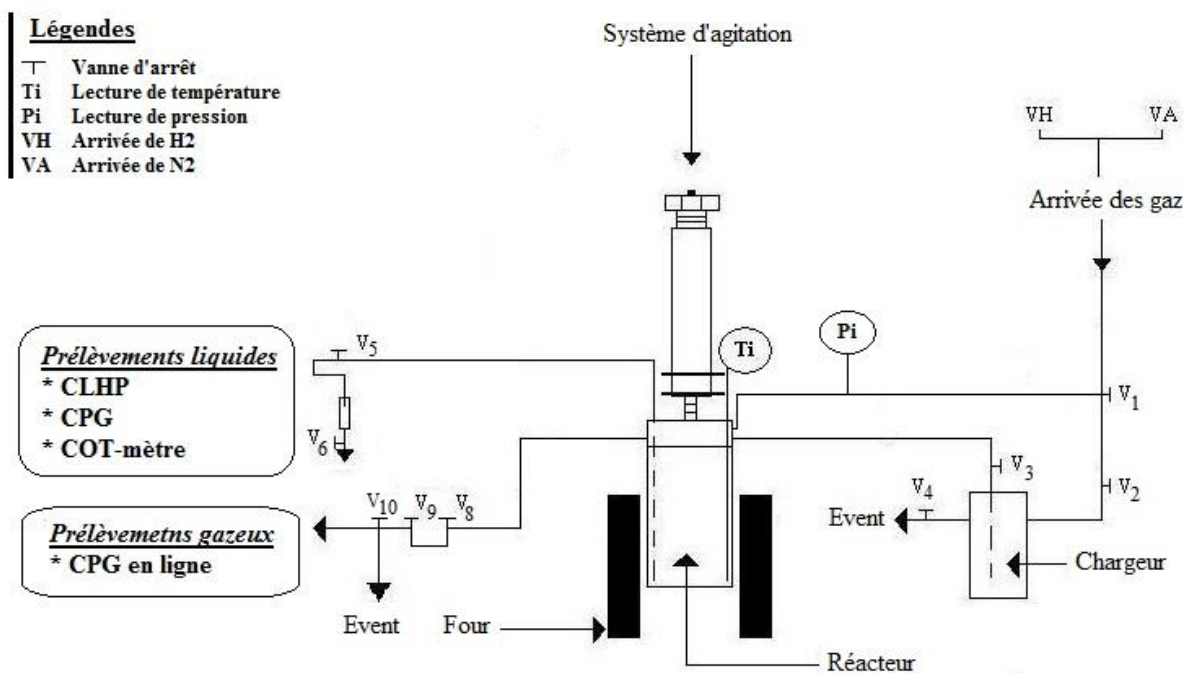


Figure 24 : Schéma du réacteur fermé utilisé pour l'hydrogénolyse du glycérol.

II.3.2 Protocole expérimental

1 g de catalyseur pré-réduit 1 h à 500°C ou 300°C, est transféré *in-situ* dans une boîte à gant sous atmosphère N₂, puis immergé dans 140 mL d'eau ultra-pure et placé à l'intérieur de l'autoclave. Le glycérol (6,8 g soit 4,5% en masse de glycérol en solution) dilué dans 10 mL d'eau ultra-pure est introduit dans le chargeur à l'aide d'une seringue. L'ensemble est tout d'abord purgé à l'azote, puis l'autoclave est porté à 210°C sous une pression totale de gaz de 20

bar (atmosphère H₂ ou N₂), et sous agitation (1500 tours.min⁻¹). Une augmentation de pression est visible lors de la montée en température du système, ce phénomène (pression de vapeur saturante) étant régi par les lois thermodynamiques (équation d'Antoine).

Une fois la température retenue stabilisée, l'agitation est arrêtée et la solution aqueuse de glycérol (10 mL) contenue dans le chargeur est introduite dans l'autoclave grâce à un système de vannes (volume total dans le réacteur : 150 mL). Le tout est aussitôt ajusté à la pression totale de 60 bar (sous atmosphère de H₂ ou N₂). L'instant correspondant au temps zéro (t₀) de la réaction est le moment même où l'agitation est relancée et la durée totale du test est de 6 h. A différents temps de réaction, des prélèvements liquides et gazeux sont réalisés.

II.4 *Suivi de la réaction d'hydrogénolyse et analyse des produits*

L'avancement de la réaction d'hydrogénolyse est suivi par l'analyse chromatographique en phase liquide haute performance (CLHP) et en phase gazeuse (CPG) des échantillons du mélange réactionnel prélevés à des temps précis au cours de la réaction.

L'hydrogénolyse du glycérol peut conduire à la formation de nombreux produits intermédiaires en phase gazeuse et liquide. L'analyse chromatographique des prélèvements permet de déterminer l'évolution de la conversion du glycérol au cours du temps ainsi que la concentration des principaux composés liquides et gazeux du mélange réactionnel.

Le taux de conversion X du glycérol et la sélectivité en produits sont calculés de la manière suivante :

- Le taux de conversion $X(\%)$ est calculé à partir de la concentration en glycérol suivant l'équation :

$$X(\%) = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100$$

Où C_0 est la concentration initiale en glycérol et C_t la concentration en glycérol à un temps t .

- La sélectivité en produit S_{produits} est calculée suivant l'équation :

$$S_{\text{produit}} = \frac{c_{\text{produit}}}{\sum c_{\text{produits}}} \times 100$$

Où C_{produit} est la concentration en un produit donné.

II.4.1 Prise d'échantillons

Aux temps désirés (10, 15, 60, 120, 240, 300 et 360 min), l'agitation est arrêtée. Après décantation de la suspension pendant quelques secondes, le prélèvement de la phase liquide est réalisé en deux étapes : un premier prélèvement permet de purger la canalisation et le second est recueilli dans un flacon afin de l'analyser en CLHP. Les échantillons liquides prélevés au cours de la réaction sont filtrés (membrane Durapore : porosité : $0,45 \mu\text{m}$ - $\varnothing = 13 \text{ mm}$) avant d'être analysés. Cette opération permet d'éliminer toute trace de catalyseur et de composés insolubles qui peuvent être préjudiciables au bon fonctionnement des appareils d'analyse.

Aux temps t de prélèvements fixés (10, 60, 120, 240, 300, 360 min), par l'intermédiaire d'une boucle et d'une vanne millimétrique en sortie de réacteur, les injections en chromatographie phase gazeuse en ligne sont actionnées manuellement.

II.4.2 Chromatographie en phase liquide (CLHP)

La chaîne analytique, schématisée en Figure 25, est composée d'un dégazeur d'éluant, d'une pompe à gradients, d'un passeur d'échantillons, d'une colonne de séparation spécifique aux acides organiques ($L = 30 \text{ cm}$ - $\varnothing = 7,8 \text{ mm}$), d'un détecteur à barrettes de diodes (longueur de cellule : 6 mm) et d'un réfractomètre différentiel. L'injection automatisée (volume injecté : $20 \mu\text{L}$) et l'exploitation des chromatogrammes sont gérées par ordinateur, au moyen du logiciel ChromQuest.

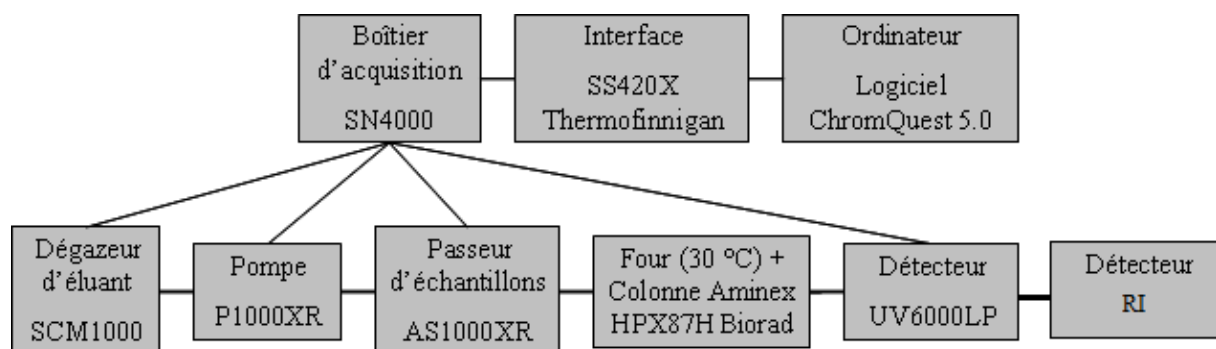


Figure 25 : Eléments constitutifs de la chaîne CLHP¹³⁹

Les conditions d'analyse chromatographique en phase liquide sont les suivantes :

- chromatographe équipé d'un détecteur à réfractomètre différentiel (RI) et UV,
- colonne : Aminex HPX-87H,
- température de la colonne : 30°C ,

- éluant H₂SO₄ en solution aqueuse (4.10⁻³ mol.L⁻¹),
- débit de l'éluant : 0,7 mL.min⁻¹.

Les produits sont identifiés par comparaison de leur temps de rétention avec celui des composés purs (Tableau 10). Leur concentration est déterminée par étalonnage interne avec le butan-1-ol.

Tableau 10 : Temps de rétention à 30°C de quelques composés dans l'eau ultra-pure par CLHP.

Produits	Temps de rétention (min) en CLHP	
	RI	UV (200 ou 265 nm)
Glycéraldéhyde	9,1	8,8
Glycérol	11,1	x
Acide acétique	12,9	12,7
Ethylène glycol	13,5	x
Propane-1,2-diol	14,0	x
Propane-1,3-diol	14,5	x
Acétol	15,1	14,8
Propanal	15,1	15,2
Méthanol	15,9	x
Ethanol	17,7	x
Propan-2-ol	19,0	x
Propan-1-ol	22,3	x
Butanol (étalon)	31,0	x

x : ne répond pas

Les calculs des concentrations des produits sont effectués à l'aide d'un étalonnage interne. La solution analysée en chromatographie liquide est obtenue par l'ajout à un certain volume de la solution prélevée et filtrée d'une solution étalon d'un produit autre que ceux de la réaction étudiée (butan-1-ol). Le facteur de dilution recherché est de 3 pour les produits et de 10 pour le glycérol (détermination de la conversion). Une série d'étalonnage a permis de déterminer les coefficients de réponse des produits *i* obtenus, par rapport à l'étalon interne, $S_{i/RE}$. Les coefficients sont obtenus par la relation :

$$S_i = \frac{C_i}{A_i} \times \frac{A_{RE}}{C_{RE}}$$

Où A_{RE} et A_i sont les aires respectives des pics chromatographiques de la référence interne et du produit *i*. C_{RE} et C_i sont les concentrations respectives des produits de référence interne et *i*.

Dans les échantillons, la concentration de chacun des produits est déterminée par la relation :

$$c_{i,j} = \frac{S_i \times A_{i,j} \times c_{RE}}{A_{RE}}$$

Où j est le numéro de l'échantillon et i le nom du produit considéré.

II.4.3 Chromatographie en phase gaz (CPG)

L'analyse de la phase gaz est réalisée en ligne à l'aide d'un système chromatographique (CP-3800 RGA) muni de différentes chaînes afin d'analyser simultanément les gaz suivants :

- H₂ produit [détecteur TCD (Front)],
- gaz permanents [détecteur TCD (Middle)],
- hydrocarbures légers [détecteur FID (Rear)].

Les caractéristiques du système chromatographique ainsi que les paramètres d'analyse de la phase gazeuse sont décrits dans le Tableau 11.

Tableau 11: Paramètres d'analyse de la phase gazeuse.

Marque/ Modèle	Varian 450-GC		
Logiciel d'exploitation	Galaxie Chromatography Data System		
Nom de la chaîne	Front - TCD	Middle - TCD	Rear - FID
Colonne (Dimension)	Type Packed (30 m)	Type WCOT (60 m)	Type WCOT (50 m)
Gaz vecteur (débit)	N ₂ (20 mL.min ⁻¹)	He (20 mL.min ⁻¹)	He (15 mL.min ⁻¹)
Température du four (°C)	175	175	175

Les temps de rétention de quelques composés caractéristiques, déterminés au préalable à partir de mélanges de produits de compositions connues, sont reportés dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Temps de rétention de quelques composés observés en phase gaz.

FID (Rear)		TCD (Middle)		TCD (Front)	
t (min)	Produit	t (min)	Produit	t (min)	Produit
3,74	Méthane	2,89	CO ₂	1,67	H ₂
4,24	Ethane	3,35	Ethylène		
5,10	Ethylène	4,19	Ethane		
7,13	Propane	11,09	N ₂		
13,66	Propène	12,07	Méthane		
		13,23	CO		

Les calculs des concentrations des produits sont effectués à l'aide d'un étalonnage des produits gazeux en mélange à des concentrations connues. Des quantités connues sont injectées à l'aide d'une seringue au niveau de l'injecteur de la chromatographie en phase gazeuse. Les concentrations initiales des produits gazeux sont exprimées en pourcentage molaire. Ainsi, il est obtenu une relation directe entre l'aire et la concentration en pourcentage molaire des différents produits gazeux.

La concentration en %mol du produit i est calculée de la manière suivante :

$$\%mol = \frac{A}{a}$$

avec :

- %mol : la concentration obtenue pour un produit i en %mol,
- A : l'aire obtenue pour un produit i,
- a : le coefficient de la droite d'étalonnage pour un produit i,

La loi des gaz parfaits est alors utilisée pour transformer ces concentrations en moles.

$$n = \frac{\%mol_i \times P \times V_{gaz}}{100 \times R \times T}$$

avec :

- n : la quantité molaire de produit i,
- %mol : la concentration obtenue pour un produit i en %mol,
- P : la pression totale dans l'autoclave en Pa,
- V_{gaz} : le volume gazeux dans l'autoclave en m^3 ($1,50 \cdot 10^{-4} m^3$),
- R : la constante des gaz parfaits (8,314 S. I.),
- T : la température en K.

II.4.4 Détermination du carbone organique total

La réaction d'hydrogénolyse produit de nombreux intermédiaires solubles, parmi lesquels certains sont difficilement détectables ou identifiables à partir des analyses CLHP. Afin d'estimer la quantité totale de produits organiques présents dans les échantillons liquides, une technique d'analyse globale est mise en œuvre.

Le Carbone Organique Total (COT), paramètre très largement employé en traitement des eaux, est une mesure de la masse totale de carbone, exprimée en ppm (C), représentée par les différents composés organiques présents en solution. Son expression est :

$$COT = M(C) \times \sum_i [C(i) \times N(i)]$$

Dans cette équation,

- C(i) est la concentration en composé i dans l'échantillon considéré (mmol.L⁻¹),
- N(i) est le nombre d'atomes de carbone contenus dans la molécule i,
- M(C) est la masse molaire du carbone (12 g.mol⁻¹).

En raison de la présence en solution d'espèces carbonées inorganiques (CO₂ dissous, anions carbonates CO₃²⁻ ou hydrogénocarbonates HCO₃⁻), la détermination de la valeur du COT se fait en deux étapes. Dans un premier temps, la combustion catalytique totale de l'échantillon est réalisée sur un catalyseur 2%Pt/Al₂O₃ à une température de 680°C et dans un environnement riche en dioxygène. Le CO₂ libéré par la réaction est détecté et quantifié par une cellule infrarouge, donnant ainsi accès à la masse de Carbone Total (CT), qui représente la masse de carbone organique et inorganique. Dans un second temps, la perte de masse en Carbone Inorganique Total (CIT) est mesurée suite à l'ajout d'une solution concentrée d'acide orthophosphorique (5% vol. H₃PO₄) à l'échantillon analysé : cette acidification du milieu a pour conséquence de déplacer l'équilibre acido-basique existant entre le dioxyde de carbone, les carbonates et les hydrogénocarbonates vers la formation de CO₂ gazeux détectable par la cellule infrarouge. Le COT est alors calculé par différence du CT et du CIT :

$$COT = CT - CIT$$

Dans notre cas, le CIT n'a jamais été détecté dans l'analyse de nos produits.

L'appareil utilisé est un Total Organic Carbon-L Series de la société Shimadzu. Il est équipé d'un passeur d'échantillons et l'injection automatique (volume injecté : 100 µL) est pilotée par ordinateur, au moyen du logiciel TOC-Control L software. La valeur du COT est déterminée à partir d'une relation d'étalonnage similaire à celle utilisée en CLHP.

Pour obtenir des %C en valeur de COT, la formule suivante est utilisée :

$$COT (\%C) = \frac{COT(ppm)}{1000} \times \frac{f_d}{M(C)} \times V_{liquide} \times \frac{100}{[réactif]_0}$$

Dans cette équation,

- f_d est le facteur de dilution de l'échantillon,
- M(C) est la masse molaire du carbone (12 g.mol⁻¹),
- V_{liquide} est le volume de liquide dans l'autoclave (en L),

- $[\text{réactif}]_0$ est la concentration en mol de C de glycérol au temps t_0 .

II.4.5 Produits chimiques

- Acétol, 100%, Sigma Aldrich
- Acétone, +99% (extra pur), ACROS Organics
- Acide acétique, 96% (pour analyse), ACROS Organics
- Acide formique, +98%, ACROS Organics
- Acide DL lactique, <85%, Sigma Aldrich
- Acide propanoïque, 99% (pur), ACROS Organics
- Acroléine, 90%, Sigma Aldrich
- Alcool allylique, +98%, ACROS Organics
- Butan-1-ol, >99%, ACROS Organics
- Ethanol, >95%, Carlo Erba
- Ethylène glycol, +99% (pur), ACROS Organics
- DL Glycéraldéhyde, >90%, Sigma Aldrich
- Glycérol, +99%, ACROS Organics
- Méthanol, +99% (extra pur), ACROS Organics
- Propanal, +99%, ACROS Organics
- Propane-1,2-diol, 99% (extra pur), ACROS Organics
- Propane-1,3-diol, 98%, ACROS Organics
- Propan-1-ol, 99,5% (analyse ACS), ACROS Organics
- Propan-2-ol, 99%, Alfa Aesar

Chapitre III

Préparation et caractérisation des catalyseurs

III Préparation et caractérisation des catalyseurs

Comme indiqué précédemment, ce travail a pour objectif principal d'étudier le comportement des catalyseurs mono et bimétalliques en hydrogénolyse du glycérol en phase aqueuse. Ainsi, des catalyseurs monométalliques bifonctionnels à base de Pt et Ru déposés sur différents types de supports ont été préparés afin d'étudier l'influence des phases métallique et acide sur les performances en hydrogénolyse sélective du glycérol.

Dans ce chapitre, une première partie sera consacrée à la préparation des catalyseurs supportés (mono et bimétalliques). Les seconde et troisième parties traiteront respectivement des caractérisations de la phase métallique, et des résultats des mesures d'acidité de Lewis et de Brønsted des catalyseurs.

III.1 Préparation des catalyseurs

III.1.1 Préparation des catalyseurs monométalliques

Des catalyseurs monométalliques à base de platine et ruthénium supportés sur alumine, alumine-silice et oxyde de titane ont été préparés par imprégnation à partir de sels précurseurs chlorés (H_2PtCl_6 et RuCl_3 , respectivement) avec une teneur massique en métal de 3%.

Trois supports alumine-silice différents ont été utilisés : Al_2O_3 -5,5% SiO_2 , SIRAL 20 noté aussi S20 (teneur en SiO_2 de 20%) et SIRAL 40 ou S40 (40% SiO_2), le taux de silice étant connu pour avoir une influence sur l'acidité de ce type de support.

Après imprégnation du sel précurseur, tous les catalyseurs monométalliques synthétisés subissent un séchage puis une activation thermique à savoir une calcination sous air (à 350°C pour le Ru, à 450°C pour le Pt), suivie d'une réduction sous H_2 à 500°C (ou 300°C dans le cas du support TiO_2).

Les caractéristiques des différents supports et catalyseurs monométalliques sont reportées dans les Tableaux 13 et 14, à savoir d'une part les propriétés texturales (surface spécifique, volume poreux et diamètre des pores) et d'autre part les résultats d'accessibilité métallique ($\%M_S/M_T$) déterminée par chimisorption de H_2 dans le cas des catalyseurs à base de Pt, et de O_2 dans le cas de ceux à base de Ru. Le taux de chlore des catalyseurs a été également analysé

(Tableau 14), ce chlore étant apporté par le sel précurseur mais aussi par l'ajout de HCl lors de l'acidification du milieu à pH = 1 lors de l'imprégnation par échange anionique.

Tableau 13 : Propriétés texturales des supports et des catalyseurs monométalliques utilisés (charge en métal : 3% en masse).

Catalyseurs	Surface BET (m ² .g ⁻¹)	V _{poreux} (cm ³ .g ⁻¹)	d _{poreux} (nm)
TiO ₂	55	0,11	8,1
Pt/TiO ₂ (300)	52	0,32	24,2
Ru/TiO ₂ (300)	48	0,21	17,6
Pt/TiO ₂ (500)	50	0,27	21,3
Ru/TiO ₂ (500)	44	0,13	11,7
Al ₂ O ₃	140	0,44	12,5
Pt/Al ₂ O ₃	140	0,42	12,0
Ru/Al ₂ O ₃	170	0,46	10,8
Al ₂ O ₃ -5,5%SiO ₂	274	0,61	8,7
Pt/Al ₂ O ₃ -5,5%SiO ₂	248	0,49	7,9
Ru/Al ₂ O ₃ -5,5%SiO ₂	271	0,46	6,8
SIRAL 20	420	0,74	7,0
Pt/SIRAL 20	314	0,46	5,8
Ru/SIRAL 20	303	0,36	4,7
SIRAL 40	522	1,00	7,6
Pt/SIRAL 40	373	0,69	7,4
Ru/SIRAL 40	372	0,66	7,1

Les valeurs des surfaces spécifiques déterminées par mesure BET sur les supports seuls conduisent au classement suivant : $S_{sp}(\text{TiO}_2) < S_{sp}(\text{Al}_2\text{O}_3) < S_{sp}(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5,5\%\text{SiO}_2) < S_{sp}(\text{SIRAL } 20) < S_{sp}(\text{SIRAL } 40)$. Sur les silices-alumines, la surface spécifique est d'autant plus importante que la proportion massique de silice est forte : SIRAL 40 à 40%SiO₂ ($S_{sp} = 522 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) > SIRAL 20 à 20%SiO₂ ($S_{sp} = 420 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) > Al₂O₃-5,5%SiO₂ ($S_{sp} = 274 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). Les plus faibles surfaces spécifiques sont observées pour le support Al₂O₃ (140 m².g⁻¹) et finalement pour le support TiO₂ (55 m².g⁻¹). De façon logique, sur tous ces supports, les volumes poreux évoluent de façon similaire aux surfaces BET : plus la surface BET est importante, plus le volume poreux est élevé. Après dépôt de métal (Pt ou Ru), la surface BET et le volume poreux des catalyseurs supportés sur SIRAL chutent, accompagné d'une diminution plus ou moins importante du diamètre des pores. Sur les supports alumine et dioxyde de titane,

la chute de surface spécifique n'est pas observée. Par ailleurs, le volume poreux après dépôt de métal sur support TiO_2 augmente, ce phénomène est lié à l'augmentation du diamètre des pores.

Tableau 14 : Accessibilité métallique et taux de chlore des catalyseurs monométalliques supportés (charge en métal : 3% en masse).

Catalyseurs	M_S/M_T^a (%)	d^b (nm)	%Cl ^c
Pt/TiO ₂ (300)	35	2,4	0,5
Pt/TiO ₂ (500)	27	3,1	0,2
Pt/Al ₂ O ₃	69	1,2	2,4
Pt/Al ₂ O ₃ -5,5%SiO ₂	59	1,4	1,3
Pt/SIRAL 20	68	1,3	0,1
Pt/SIRAL 40	61	1,4	0,6
Ru/TiO ₂ (300)	5	22,3	0,5
Ru/TiO ₂ (500)	4	28,4	0,5
Ru/Al ₂ O ₃	9	12,1	2,7
Ru/Al ₂ O ₃ -5,5%SiO ₂	5	23,7	1,8
Ru/SIRAL 20	7	17,0	0,5
Ru/SIRAL 40	4	29,0	0,4

^a déterminé par chimisorption d'hydrogène (Pt) ou d'oxygène (Ru). M_S : nombre d'atome de métal de surface, M_T : nombre total d'atome de métal.

^b taille moyenne des particules déduite des valeurs d'accessibilité métallique.

^c analyse élémentaire réalisée au centre d'analyse du CNRS de Solaize.

Les catalyseurs à base de Pt présentent des accessibilités métalliques différentes en fonction de la nature du support (Tableau 14) :

- sur l'alumine et les trois alumines-silices, les valeurs sont élevées, comprises entre 59 et 69%, ce qui correspond à des tailles moyennes de particules de Pt de 1,2 à 1,4 nm ;
- sur le dioxyde de titane, les valeurs d'accessibilités métalliques sont nettement plus faibles à savoir 35 et 27% pour les deux catalyseurs Pt/TiO₂ réduits respectivement à basse température (300°C) et haute température (500°C).

Sur ce dernier catalyseur Pt/TiO₂, l'augmentation de la température de réduction de 300°C à 500°C diminue donc l'accessibilité à l'hydrogène de la phase métallique. Sur cet oxyde connu pour ses propriétés réductibles¹⁴⁰, des espèces de support partiellement réduites

(TiO_x , $x < 2$) sont probablement générées après réduction à 500°C , et recouvrent en partie la surface métallique (effet SMSI, Strong Metal Support Interaction). Par conséquent, la taille moyenne des particules de Pt déterminée par calcul pour le catalyseur Pt/ TiO_2 (500) (3,1 nm) est surestimée puisqu'il n'est pas tenu compte du recouvrement partiel de la surface accessible.

Une observation des catalyseurs par microscopie électronique en transmission (MET) couplée à une analyse EDS a été réalisée afin de valider les résultats obtenus par chimisorption.

Les Figures 26, 27 et 28 illustrent des exemples représentatifs de clichés de microscopie, ainsi que les répartitions de tailles correspondantes pour trois catalyseurs monométalliques à base de Pt.

Sur le support silice-alumine à 5,5% SiO_2 (Figure 26), les particules observées sont réparties de façon homogène et présentent des tailles majoritairement inférieures à 2,0 nm. L'observation de plus grosses particules, et la non détection probable d'un certain nombre de particules de taille inférieure au nanomètre, conduisent finalement à des tailles moyennes estimées égales à 1,7 nm, soient plus importantes que celles déduites des mesures de chimisorption (1,4 nm sur le support Al_2O_3 -5,5% SiO_2). Les mêmes observations ont été faites sur les autres supports silices-alumines et sur l'alumine.

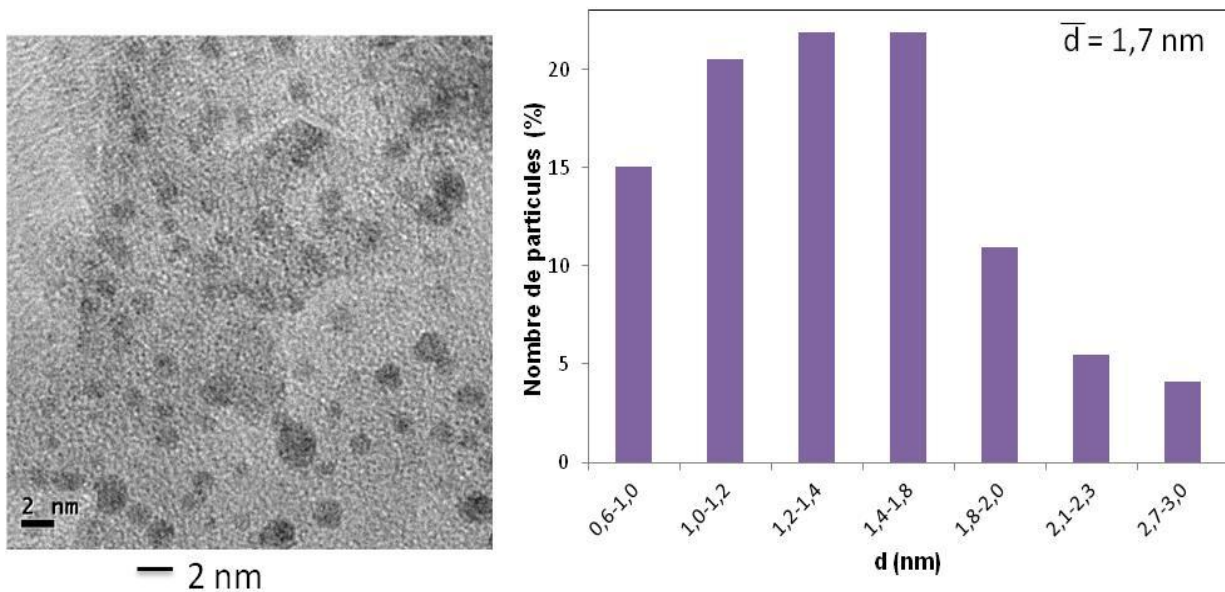


Figure 26 : Cliché MET représentatif et distribution de taille de particules du catalyseur 3%Pt/ Al_2O_3 -5,5% SiO_2 .

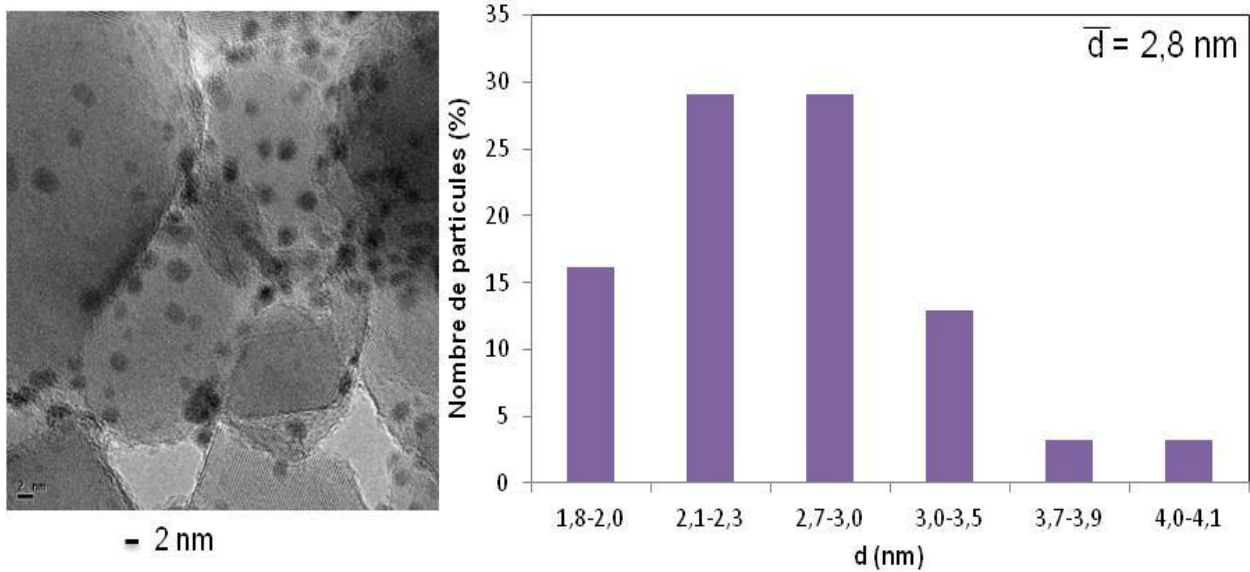


Figure 27 : Cliché MET représentatif et distribution de taille de particules du catalyseur 3%Pt/TiO₂ (300).

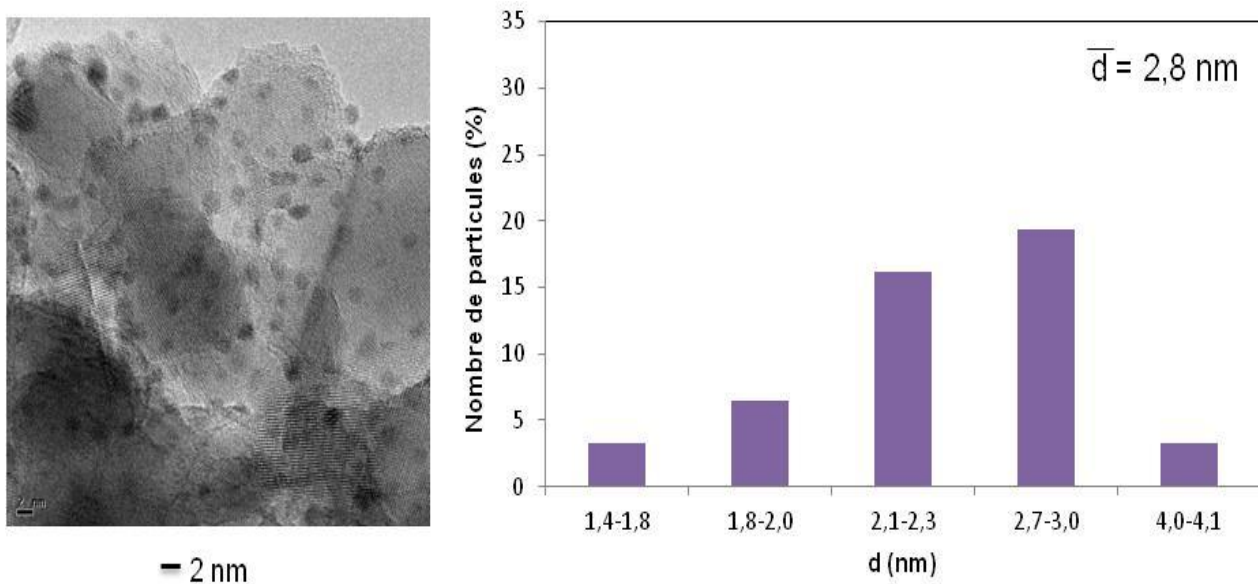


Figure 28 : Cliché MET représentatif et distribution de taille de particules du catalyseur 3%Pt/TiO₂ (500).

Sur le support TiO₂ (Figures 27 et 28), quelle que soit la température de réduction du catalyseur (300 ou 500°C), les clichés MET sont assez similaires, et montrent bien la présence de particules en moyenne plus grosses que sur les supports précédents. Ceci confirme les plus faibles valeurs d'accessibilités métalliques obtenues sur les catalyseurs Pt/TiO₂ comparés aux autres échantillons, et l'absence de frittage des particules sous l'effet de l'augmentation de la température de réduction (de 300 à 500°C) sur le support TiO₂. La baisse d'accessibilité

métallique de 35% à 27% entre les catalyseurs Pt/TiO₂ (300) et Pt/TiO₂ (500) est donc bien liée à un effet SMSI, comme annoncé précédemment.

Pour les catalyseurs au Ru, les valeurs d'accessibilités métalliques sont très faibles (< 10%) quel que soit le support, d'où des tailles moyennes de particules relativement importantes (> 12 nm) (Tableau 14). Comparés aux systèmes à base de Pt, les particules métalliques sont donc très mal dispersées dans le cas du Ru. Avec le support TiO₂, l'augmentation de la température de réduction de 300°C à 500°C conduit comme précédemment à une baisse de l'accessibilité métallique (de l'ordre de 20%) due à la présence de l'effet SMSI.

La Figure 29 présente un exemple de cliché MET obtenu sur le catalyseur 3%Ru/TiO₂ (300), où des particules de Ru sont observées avec des tailles très différentes. Sur cet échantillon, une estimation du diamètre moyen des particules conduit à une taille de 20,5 nm, soit une valeur assez proche de celle déterminée par chimisorption (22,3 nm), validant ainsi la méthode de mesure de l'accessibilité métallique par l'oxygène.

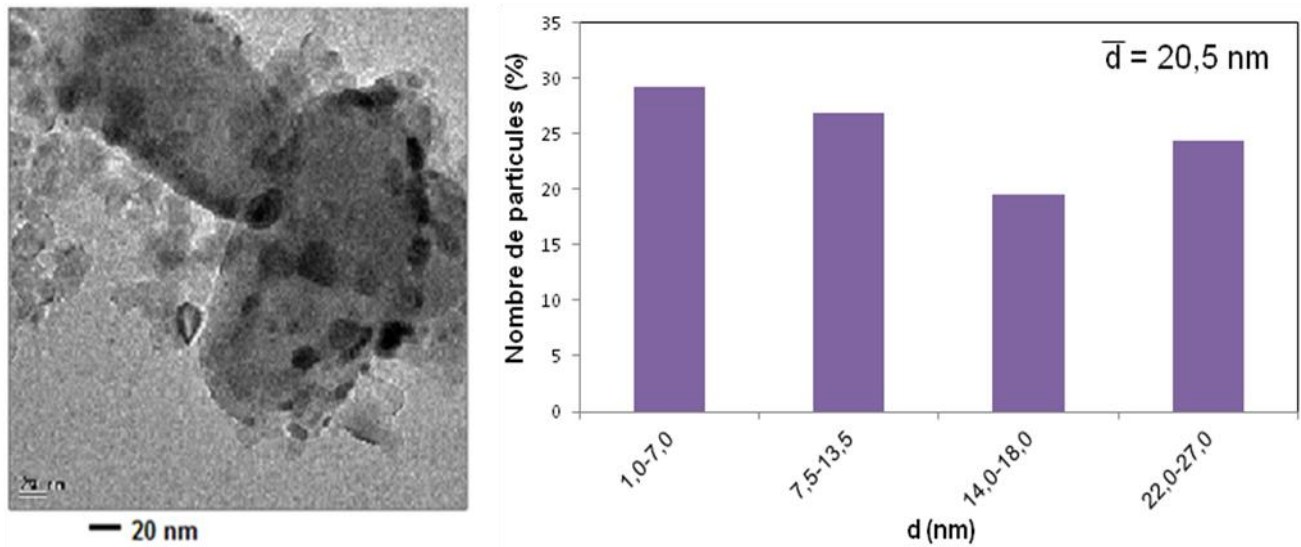


Figure 29 : Cliché MET représentatif et distribution de taille de particules du catalyseur 3%Ru/TiO₂ (300).

La Figure 30 montre les clichés MET de deux autres catalyseurs au ruthénium, supportés sur Al₂O₃ et Al₂O₃-5,5%SiO₂. De nouveau, une grande hétérogénéité de taille de particules est observée sur ces échantillons. Le comptage des particules métalliques s'avère même difficile (voire impossible), avec une phase métallique répartie de façon assez hétérogène sur le support sous deux formes majoritaires :

- Figure 30 (a) : une phase hyperdispersée (particules inférieures à 1 nm). L'analyse EDS de zones de support sans particules visibles montre en effet la présence de Ru.
- Figure 30 (b) de gros cristaux micrométriques de Ru.

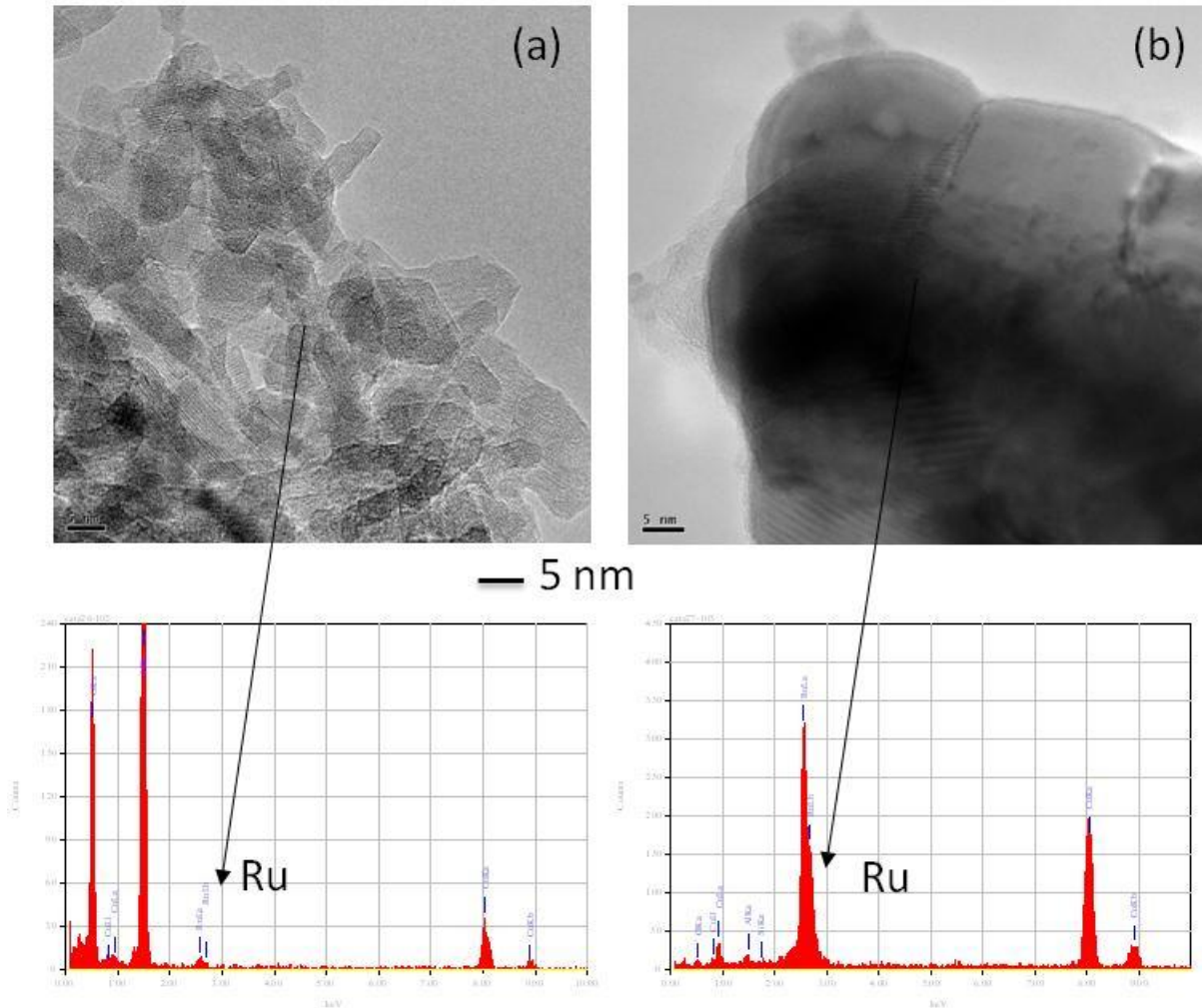


Figure 30 : Clichés MET et spectres EDS des catalyseurs métalliques (a) 3%Ru/Al₂O₃ et (b) 3%Ru/Al₂O₃-5,5%SiO₂.

En ce qui concerne le taux de chlore (Tableau 14), il peut être observé qu'il est plus important dans le cas des supports alumine et alumine-silice (à 5,5% SiO₂) que pour les catalyseurs supportés sur SIRAL et TiO₂, et cela quel que soit le métal déposé. Ces tendances sont en accord avec la faible capacité connue des oxydes SiO₂ et TiO₂ à fixer les ions chlorures^{141,142}.

III.1.2 Préparation des catalyseurs bimétalliques

Des catalyseurs bimétalliques Ru-Sn (à 0,2%Sn) supportés sur SIRAL 20 et TiO₂ ont été préparés par les techniques classiques de coimprégnation, d'imprégnations successives et par réaction d'oxydoréduction de surface (réduction catalytique) dont le principe est détaillé au chapitre I.

Après imprégnation, les catalyseurs bimétalliques préparés par les deux premières méthodes sont calcinés sous air à 350°C pendant 2 heures, puis réduits sous H₂ à 300°C ou à 500°C pendant 2 heures. Les catalyseurs préparés par méthode rédox sont uniquement réduits à 300°C ou à 500°C pendant 1 h, sans calcination préalable.

Un catalyseur monométallique 0,2%Sn/TiO₂ (300) a également été synthétisé et activé par calcination (350°C) et réduction (300°C). Sur cet échantillon, aucune consommation d'oxygène n'a été décelée lors du test de chimisorption de O₂ réalisé dans les mêmes conditions que celles utilisées pour les catalyseurs monométalliques à base de Ru.

Comparés aux deux catalyseurs monométalliques 3%Ru/SIRAL 20 et 3%Ru/TiO₂ (300), les caractéristiques texturales des systèmes bimétalliques (surface BET, volume poreux) sont peu modifiées, ce qui reste logique compte tenu de la faible quantité d'ajout (0,2%Sn) introduite.

La Figure 31 présente l'évolution des accessibilités métalliques entre les catalyseurs monométalliques et bimétalliques associés, suivant la technique de préparation retenue :

- CI : coimprégnation,
- IS : imprégnations successives,
- RC : réduction catalytique.

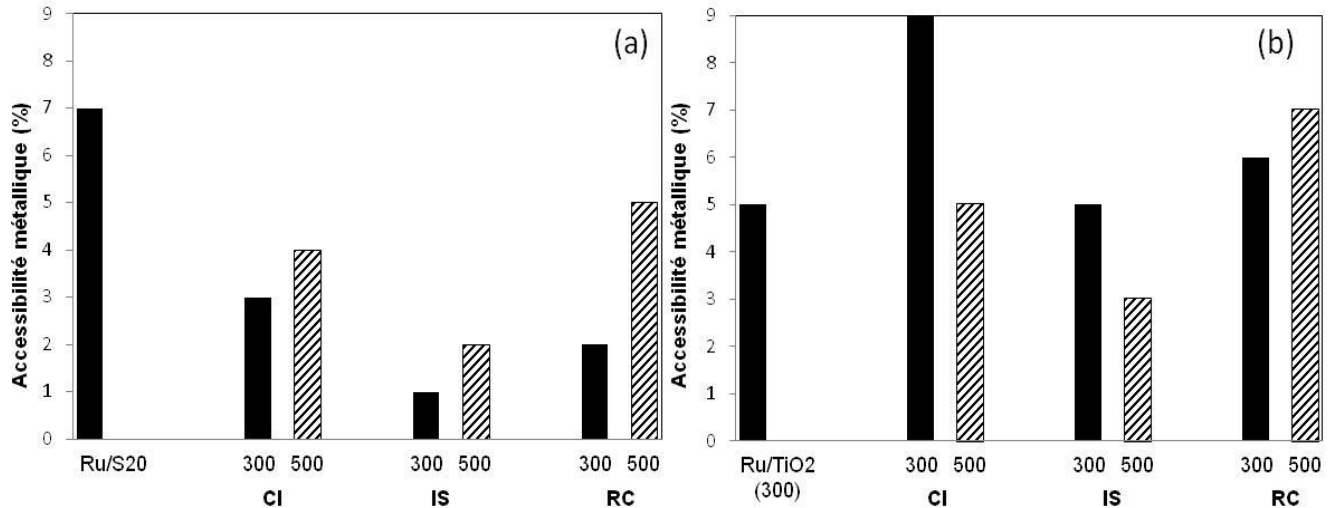


Figure 31 : Accessibilité métallique des catalyseurs bimétalliques Ru-Sn supportés sur (a) SIRAL 20 et (b) TiO₂ préparés par coimpregnation (CI), imprégnations successives (IS) et réduction catalytique (RC), et activés à deux températures de réduction (300°C ou 500°C).

Sur SIRAL 20, l'ajout du second métal fait chuter l'accessibilité métallique du catalyseur monométallique déjà relativement faible, comme vu précédemment (7%). Cette tendance est vraie pour tous les catalyseurs bimétalliques, quels que soient le mode de préparation (CI, IS ou RC) et la température de réduction finale (300°C ou 500°C).

Sur TiO₂, l'ajout du second métal n'entraîne pas de chute de la valeur de l'accessibilité métallique du catalyseur monométallique 3%Ru/TiO₂ (300). Avec les méthodes de préparation IS et CI une chute est observée avec l'augmentation de la température de réduction, pouvant être attribuée à l'effet SMSI.

Sachant que seuls les atomes de Ru de surface chimisorbent l'oxygène, ces résultats permettent de conclure à un dépôt d'étain au contact du Ru uniquement dans le cas du support SIRAL 20.

III.2 *Caractérisation de la phase métallique des catalyseurs*

III.2.1 *Caractérisation des catalyseurs monométalliques*

III.2.1.1 *Réduction en température programmée (RTP)*

III.2.1.1.1 *Catalyseurs à base de Pt*

La Figure 32 présente les profils RTP des catalyseurs activés à base de Pt préalablement oxydés à 450°C. La réduction de la phase métallique a lieu dans une gamme de températures comprises entre 50 et 300°C pour les catalyseurs supportés sur alumine et alumine-silice, le

maximum du pic de consommation est localisé légèrement à plus haute température sur Pt/Al₂O₃-5,5%SiO₂ et Pt/S20. Un profil de réduction moins large et à plus faibles températures est obtenu pour les échantillons supportés sur TiO₂. Les évolutions observées selon les supports sont en accord avec les valeurs moyennes de taille de particules de Pt (d : Pt/Al₂O₃ \approx Pt/Al₂O₃-SiO₂ (à 5,5%, 20% et 40% SiO₂) < Pt/TiO₂), sachant que ces dernières sont d'autant plus faciles à réduire que leur taille est plus importante (*i.e.* en plus faible interaction avec le support). Il est à noter que dans le cas du support TiO₂, aucune consommation d'hydrogène n'est observée à haute température (> 300°C), montrant l'existence du phénomène de réduction partielle de ce support (effet SMSI).

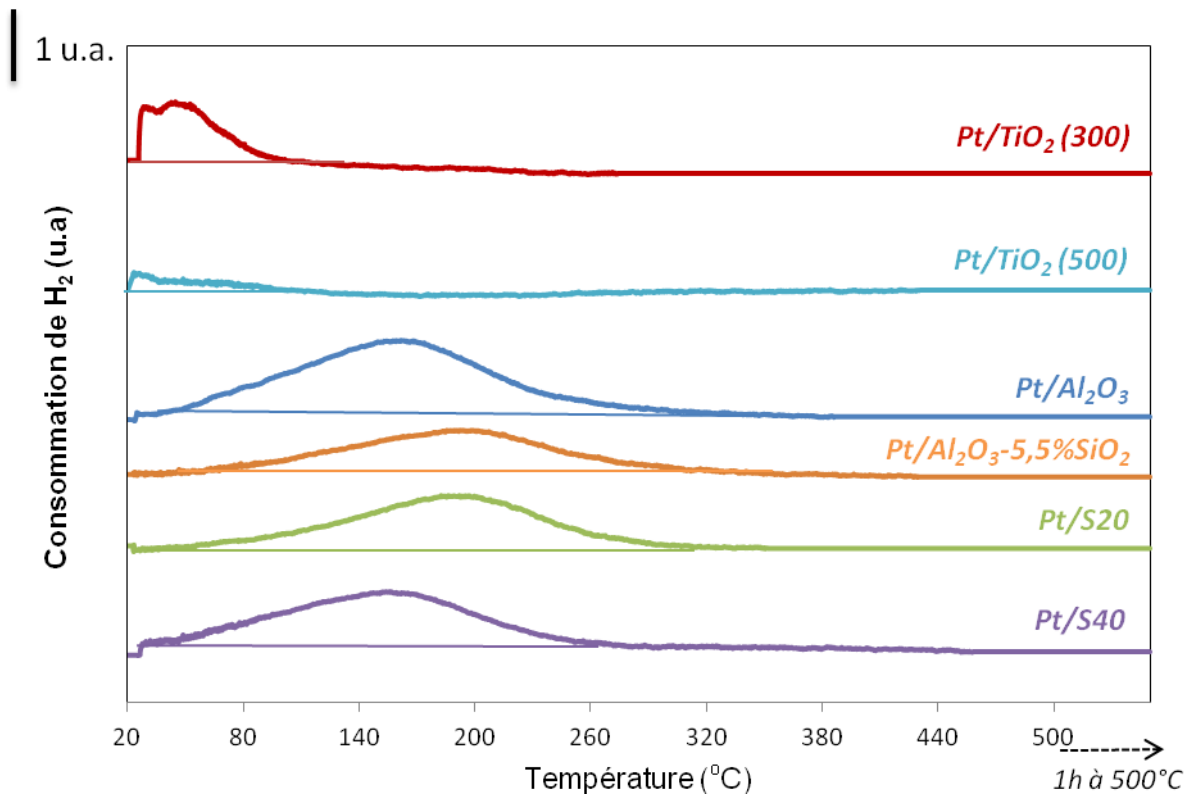


Figure 32 : Profils RTP des catalyseurs à base de Pt supportés
(protocole : 1 h O₂ 450°C - 15 min Ar T[°]_{amb} - 1% H₂/Ar 500°C 5°C.min⁻¹ - 1 h à 500°C).

Les consommations de H₂ déterminées par intégration de l'enveloppe sous les profils RTP sont regroupées dans le Tableau 15. Pour presque tous les catalyseurs, ces consommations sont plus faibles que la quantité nécessaire pour réduire tout le métal (153 $\mu\text{mol}_{\text{Pt}}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{cata}}$) si celui-ci est considéré sous forme oxydée PtO₂, après le traitement d'oxydation précédant la RTP. Si tel était le cas, 2 moles de H₂ seraient nécessaires pour réduire 1 mole d'oxyde PtO₂, impliquant un rapport H₂/Pt = 2. Cette observation montre que le prétraitement d'oxydation à 450°C est insuffisant pour oxyder les particules de Pt à cœur sous une forme PtO₂, et cela notamment pour les catalyseurs supportés sur les trois alumines-silices et l'oxyde de titane pour

lesquels le rapport H₂/Pt est compris entre 0,2 et 1,3 (Tableau 15). Par ailleurs, la formation d'une autre phase oxyde de plus faible stœchiométrie (PtO) ne peut pas être exclue sur ces systèmes.

Finalement, les résultats de RTP confirment que la phase métallique de tous les catalyseurs au Pt est totalement réduite après le traitement thermique réducteur subi à la fin de leur préparation [réduction à 300°C (minimum) pour l'échantillon Pt/TiO₂, et à 500°C pour tous les autres].

Tableau 15 : Résultats de l'analyse par réduction en température programmée des catalyseurs à base de Pt.

Catalyseurs	Consommation de H ₂ ($\mu\text{mol.g}^{-1}\text{cata}$)	H ₂ /Pt
Pt/TiO ₂ (300)	86	0,6
Pt/TiO ₂ (500)	26	0,2
Pt/Al ₂ O ₃	287	1,9
Pt/Al ₂ O ₃ -5,5%SiO ₂	206	1,3
Pt/S20	206	1,3
Pt/S40	190	1,2

III.2.1.1.2 Catalyseurs à base de Ru

La Figure 33 présente les profils RTP des catalyseurs à base de Ru préalablement oxydés sous O₂ à 350°C. La réduction de la phase métallique a lieu dans un intervalle de températures comprises entre 40 et 220°C pour tous les catalyseurs étudiés. Les maximums des pics de consommations sont situés à plus haute température pour les deux échantillons supportés sur TiO₂ (maximum autour de 140°C) montrant ainsi un comportement différent de celui observé précédemment avec le Pt. D'après la littérature, la réduction de systèmes catalytiques à base de ruthénium supportés préparés à partir du précurseur RuCl₃ a lieu à des températures inférieures à 400°C^{143,144}. **Chen et al.**¹⁰¹ ont pu observer que le pic de réduction de l'oxyde RuO₂ massif est centré autour de 102°C avec un domaine de consommation de H₂ très fin entre 90 et 130°C. Tout pic de réduction à plus basses températures serait attribué à la réduction d'espèces RuO₂ bien dispersées sur le support^{145,146}, alors qu'à plus haute température, il s'agirait de particules RuO₂ bien cristallisées.

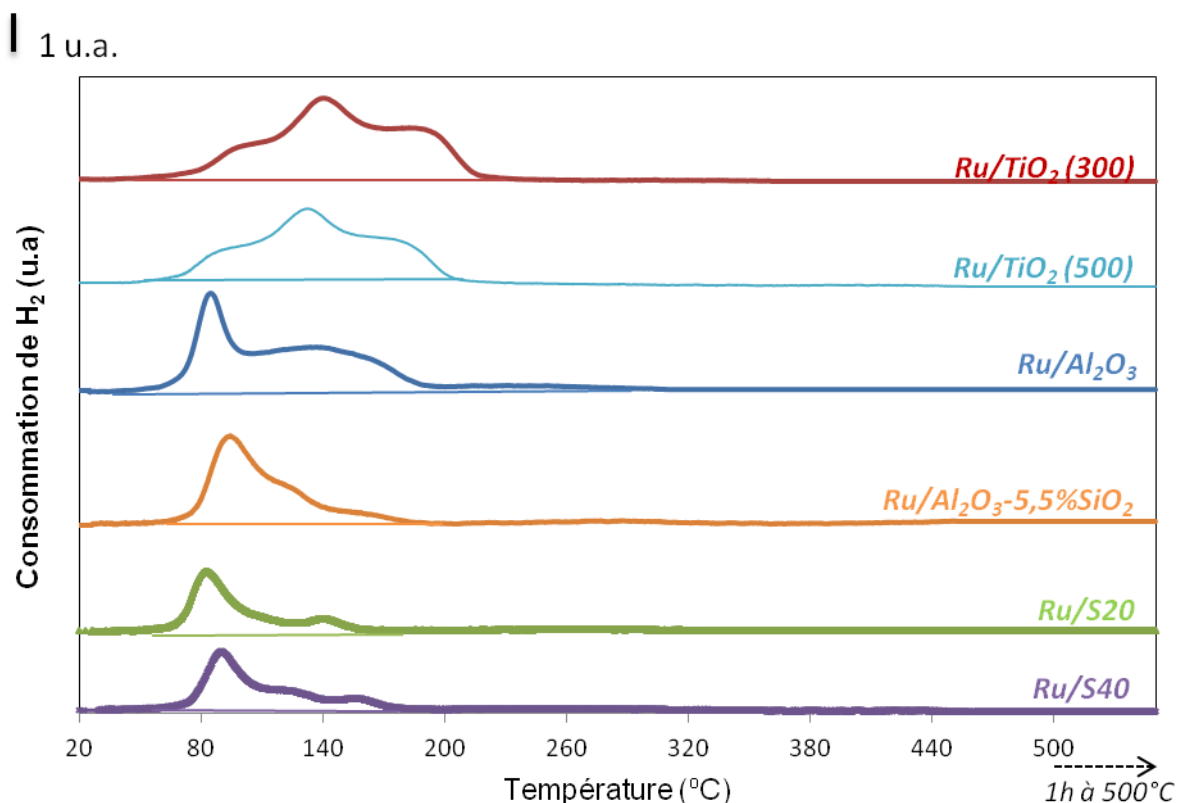


Figure 33 : Profils RTP des catalyseurs à base de Ru supportés
 (protocole : 1 h O₂ 350°C - 15 min Ar T_{amb} - 1% H₂/Ar 500°C 5°C.min⁻¹ - 1 h à 500°C).

Les consommations de H₂ déterminées par intégration de l'enveloppe sous les profils RTP sont regroupées dans le Tableau 16. Les valeurs obtenues sont légèrement à beaucoup plus faibles que la quantité nécessaire pour réduire tout le métal (297 μmol_{Ru}.g⁻¹_{cata}) si celui-ci est considéré avant réduction en température programmée sous forme oxydée RuO₂ (rapport H₂/Ru correspondant = 2). Ceci est particulièrement flagrant sur les trois supports aluminés-silices pour lesquels le rapport H₂/Ru est inférieur ou égal à 1,0. De plus, une diminution de la consommation de dihydrogène est observée avec l'augmentation de la proportion de silice dans le support.

Comme dans le cas des systèmes catalytiques à base de Pt, les résultats de RTP confirment que la phase métallique de tous les catalyseurs au Ru est totalement réduite après leur activation par réduction à la fin de leur préparation.

Tableau 16 : Résultats de l'analyse par réduction en température programmée des catalyseurs à base de Ru.

Catalyseurs	Consommation de H ₂ ($\mu\text{mol.g}^{-1}_{\text{cata}}$)	H ₂ /Ru
Ru/TiO ₂ (300)	567	1,9
Ru/TiO ₂ (500)	567	1,9
Ru/Al ₂ O ₃	494	1,7
Ru/Al ₂ O ₃ -5,5%SiO ₂	292	1,0
Ru/S20	177	0,6
Ru/S40	168	0,6

III.2.1.2 Caractérisation par déshydrogénation du cyclohexane

La déshydrogénation du cyclohexane en benzène réalisée à pression atmosphérique est une réaction catalysée uniquement par la fonction métallique. Elle est réputée insensible à la structure du catalyseur dans un très grand nombre de cas. Ainsi, l'activité est directement proportionnelle au nombre d'atomes de métal actifs de surface^{129,131}. Les valeurs des activités spécifiques obtenues à 270°C dans le cas des catalyseurs au Pt sont reportées dans le Tableau 17. Une plus grande activité est obtenue pour les catalyseurs à base de platine par rapport aux catalyseurs à base de ruthénium (activité négligeable) pour cette réaction quel que soit le support utilisé, résultat en accord avec la littérature^{147,148}.

Tableau 17: Activité spécifique et TOF des catalyseurs monométalliques à base de Pt supportés en déshydrogénation du cyclohexane à 270°C.

Catalyseurs	A _s ($\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}_{\text{metal}}$)	TOF (s^{-1})	Nombre d'atomes accessible. $\text{g}^{-1}_{\text{metal}}$ <i>déterminé par chimisorption</i>
Pt/TiO ₂ (300)	4,5	0,70	$1,08.10^{21}$
Pt/TiO ₂ (500)	1,8	0,36	$0,83.10^{21}$
Pt/Al ₂ O ₃	3,9	0,31	$2,13.10^{21}$
Pt/Al ₂ O ₃ -5,5%SiO ₂	3,9	0,36	$1,82.10^{21}$
Pt/S20	3,1	0,25	$2,10.10^{21}$
Pt/S40	3,4	0,30	$1,88.10^{21}$

Pour les systèmes catalytiques au Pt, suivant la nature du support (alumine, alumine-silice et TiO₂), les activités spécifiques varient de 1,8 à 4,5 mol de cyclohexane converties par heure et par gramme de platine. Les valeurs d'activités A_s de ces catalyseurs se classent comme suit (en considérant une erreur d'environ 10% sur la détermination de la conversion du cyclohexane en benzène) : Pt/TiO₂ (500) <<< Pt/S20 ≈ Pt/S40 < Pt/Al₂O₃ = Pt/Al₂O₃-5,5%SiO₂ < Pt/TiO₂ (300).

Sachant que ces catalyseurs ne présentent pas le même nombre d'atomes de platine accessibles par gramme de métal (voir Tableau 14, valeurs M_S/M_T), les activités intrinsèques ou TOF (turnover frequency) sont plus appropriées pour comparer les performances déshydrogénantes de ces systèmes. Ainsi, les valeurs de TOF reportées dans le Tableau 17 conduisent au classement suivant : Pt/S20 < Pt/S40 < Pt/Al₂O₃ < Pt/Al₂O₃-5,5%SiO₂ ≈ Pt/TiO₂ (500) < Pt/TiO₂ (300). Ainsi, un atome de platine accessible est plus actif pour cette réaction quand le support utilisé est l'oxyde de titane (avec une réduction à 300°C) comparé aux alumine et aluminés-silices. Ce comportement peut résulter de différentes interactions métal-support entre les échantillons, conduisant ainsi à différents enrichissements électroniques des particules métalliques, et par conséquent à diverses forces d'adsorption du réactif (cyclohexane) et du produit (benzène) à la surface du Pt. En effet, les expériences précédentes de RTP ont montré que les particules de Pt préoxydées sont réduites à plus basses températures sur le support TiO₂ que sur les autres supports (Figure 32). Ainsi, les plus fortes interactions métal-support obtenues avec les oxydes Al₂O₃ et Al₂O₃-SiO₂ peuvent induire un transfert électronique des particules métalliques vers les supports, impliquant alors des modifications des propriétés de la phase métallique. Ces modifications, correspondant à une déficience électronique, conduisent à une meilleure interaction entre les particules de Pt et le produit de réaction (benzène), et par conséquent à de plus faibles valeurs de TOF pour les catalyseurs Pt/Al₂O₃ et Pt/Al₂O₃-SiO₂.

Par ailleurs, dans le cas du support TiO₂, l'augmentation de la température de réduction du catalyseur de 300°C à 500°C a un fort impact sur son activité spécifique, qui passe de 4,5 à 1,8 mol.h⁻¹.g⁻¹_{Pt}. Comme déjà évoqué auparavant, ce phénomène est lié à la présence de particules de support partiellement réduites, qui migrent à l'interface Pt-support après réduction à 500°C¹⁴⁹. Ces espèces TiO_x (x < 2) empoisonnent alors en partie la surface du platine et inhibent l'activité du catalyseur pour la réaction de déshydrogénation du cyclohexane. Toutefois, le phénomène d'empoisonnement par effet SMSI ne permet pas à lui seul d'expliquer les différences d'activité des deux systèmes catalytiques Pt/TiO₂ en fonction de la température de réduction puisque les valeurs de TOF sont en effet très différentes pour les deux échantillons [TOF = 0,36 s⁻¹ pour Pt/TiO₂ (500) << TOF = 0,70 s⁻¹ pour Pt/TiO₂ (300)]. Les interactions générées par l'effet SMSI entre les particules de Pt et les espèces TiO_x doivent probablement s'accompagner d'un transfert d'électrons du Pt vers ces espèces de support partiellement réduites.

Finalement, les résultats fournis par la réaction modèle de déshydrogénation du cyclohexane semblent mettre en évidence des propriétés électroniques différentes au sein de la phase métallique des catalyseurs au Pt, selon la nature du support et selon la température de réduction dans le cas du support TiO₂.

Sur les catalyseurs à base de ruthénium, les conversions du cyclohexane en benzène à 270°C se sont avérées relativement faibles et donc difficilement exploitables. Ainsi, le test a été réalisé à plus haute température à savoir à 300°C. A cette température, les taux de conversion du cyclohexane en benzène restent encore limités sur les différents catalyseurs au Ru (< 2%). De plus, la formation de produits d'hydrogénolyse (essentiellement du méthane) est observée dans des proportions généralement inférieures à celles du benzène, excepté dans le cas du catalyseur Ru/TiO₂ (300). Sur ce dernier échantillon, le pouvoir hydrogénolysant du Ru l'emporte sur le pouvoir déshydrogénant dans les conditions de cette expérience.

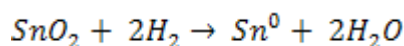
III.2.2 Caractérisation des catalyseurs bimétalliques

III.2.2.1 *Réduction en Température Programmée*

III.2.2.1.1 Etude préalable : 0,2%Sn/TiO₂

Le profil RTP du catalyseur monométallique 0,2%Sn/TiO₂ (300) préoxydé est présenté sur la Figure 34.

Le domaine de température de réduction associé à ce catalyseur monométallique est situé entre 100 et 500°C avec un maximum du pic de consommation de H₂ plutôt centré vers 320°C. En considérant toutes les espèces étain initialement au degré d'oxydation +4, leur réduction totale en Sn⁰ selon l'équation ci-dessous correspondrait à une consommation de H₂ de 33,7 μmol.g⁻¹_{catalyseur} (teneur en Sn de 0,2%).



La consommation de H₂ déterminée par intégration sous le profil RTP est de 176 μmol.g⁻¹_{catalyseur}, ce qui est étonnamment élevé mais vérifié à deux reprises. Cette surconsommation pourrait correspondre à une réduction partielle du support TiO₂, mais toutefois, cette réduction n'est pas visible sur les profils RTP des catalyseurs monométalliques Pt/TiO₂ et Ru/TiO₂.

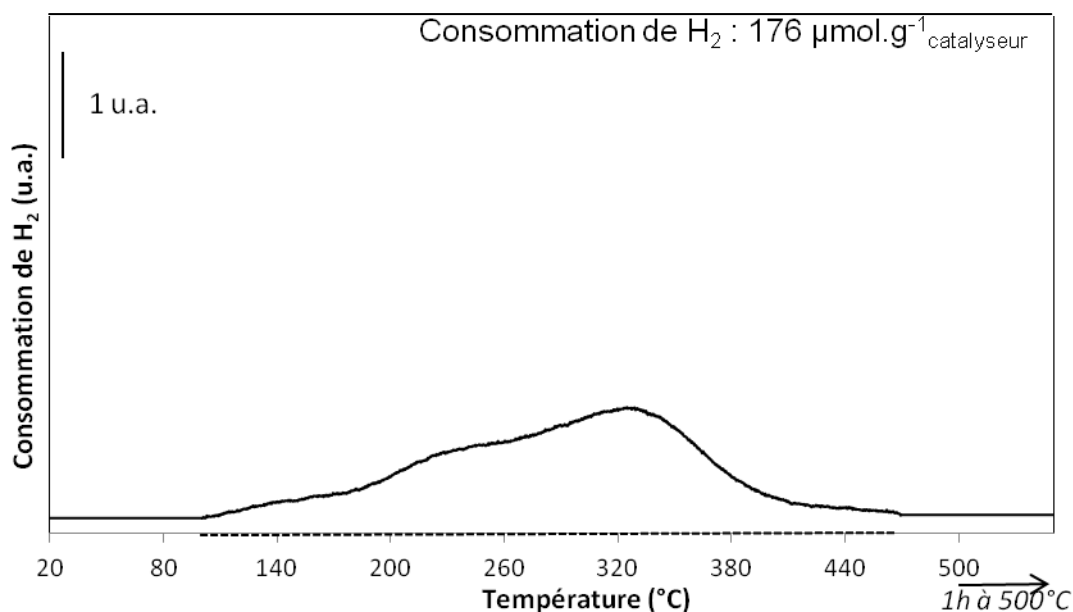


Figure 34 : Profil RTP du catalyseur 0,2%Sn/TiO₂ (300)
 (protocole : 1 h O₂ 450°C - 15 min Ar T_{amb} - 1%H₂/Ar 500°C 5°C.min⁻¹ - 1 h à 500°C).

III.2.2.1.2 Catalyseurs RuSn supportés sur SIRAL 20

Les profils RTP des catalyseurs bimétalliques RuSn/SIRAL 20 (Figure 35) présentent un domaine de réduction assez comparable à celui observé sur le catalyseur monométallique Ru/S20, à savoir situé entre 50 et 190°C. Les profils RTP diffèrent légèrement selon les méthodes de préparation. En effet, pour les préparations par IS et CI, un pic majoritaire est centré à 90°C et un plus petit vers 165°C, comme observé sur le catalyseur monométallique Ru/S20. En revanche, pour les catalyseurs préparés par RC, le pic autour de 100°C devient minoritaire ou d'intensité comparable à celle du second pic situé à plus haute température (160-180°C).

Pour tous les catalyseurs bimétalliques, aucune consommation de H₂ n'est détectée au-delà de 200°C, indiquant l'absence d'espèces étain isolées en forte interaction avec le support. En effet, sur le catalyseur monométallique à base d'étain, la réduction des espèces métalliques intervient majoritairement au-delà de 200°C (Figure 34).

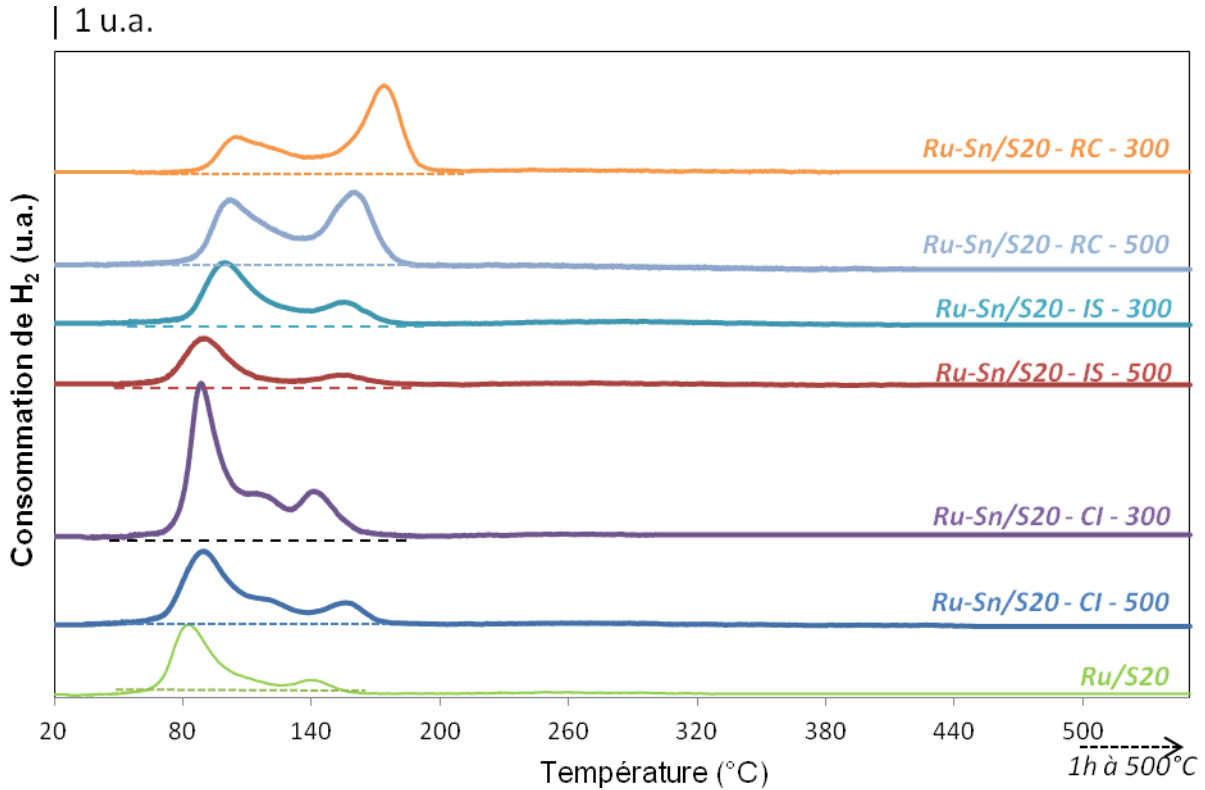


Figure 35 : Profils RTP du catalyseur monométallique Ru/S20 et des catalyseurs bimétalliques 3%Ru-0,2%Sn supportés sur SIRAL 20 préparés par CI, IS ou RC réduits à 300°C ou 500°C. (protocole : 1 h O₂ 450°C - 15 min Ar T_{amb} - 1%H₂/Ar 500°C 5°C.min⁻¹ - 1 h à 500°C).

Les consommations de H₂ déterminées par intégration de l'enveloppe sous les profils RTP sont regroupées dans le Tableau 18. Sur tous les catalyseurs bimétalliques [excepté RuSn/S20 IS (500)], la consommation de H₂ est plus importante que celle déterminée pour le système monométallique Ru/S20, allant même jusqu'à être doublée dans certains cas. Ce comportement s'explique vraisemblablement par la réduction conjointe d'espèces Ru et Sn à proximité.

Ainsi, cette étude RTP semble indiquer la présence d'espèces Sn en contact ou dans le voisinage proche des particules de Ru sur tous les catalyseurs bimétalliques RuSn/S20, quelles que soient la méthode de préparation (CI, IS, RC) et la température de réduction finale (300°C ou 500°C). De par l'allure des profils RTP, la nature des interactions Ru-Sn semble toutefois assez différente entre les catalyseurs IS et CI d'une part, et RC d'autre part. La présence de particules bimétalliques plus ou moins enrichies en étain pourrait expliquer les différences de profils en température et de consommation de H₂ entre les systèmes bimétalliques.

Tableau 18 : Résultats de l'analyse par réduction en température programmée des catalyseurs bimétalliques RuSn supportés sur SIRAL 20 et du catalyseur monométallique Ru/S20.

Catalyseurs	Consommation de H ₂ ($\mu\text{mol.g}^{-1}_{\text{cata}}$)
Ru/S20	177
RuSn/S20 CI 300	356
RuSn/S20 CI 500	206
RuSn/S20 IS 300	195
RuSn/S20 IS 500	96
RuSn/S20 RC 300	364
RuSn/S20 RC 500	367

III.2.2.1.3 Catalyseurs RuSn supportés sur TiO₂

Comme pour le catalyseur monométallique Ru/TiO₂, le domaine de températures de réduction des catalyseurs bimétalliques RuSn/TiO₂ est situé entre 50 et 250°C (Figure 36).

L'ajout d'étain sur le système à base de Ru entraîne une modification du profil RTP du catalyseur monométallique et ce, quelles que soient les méthodes de préparation (IS, CI ou RC) et d'activation (300°C ou 500°C) utilisées. Les profils des catalyseurs bimétalliques montrent dans la plupart des cas deux pics avec des maxima à 100-120°C et à 150-170°C.

Comme sur le support SIRAL 20, aucune consommation de H₂ n'est observée au-delà de la zone de réduction propre au Ru supporté sur cet oxyde (soit T > 250°C). Les espèces étain semblent donc là encore s'être déposées sur ou à proximité des particules de ruthénium, mais aucunement de façon isolée sur le support, comme dans le cas du catalyseur monométallique 0,2%Sn/TiO₂.

La nature des espèces métalliques présentes sur les échantillons RuSn/TiO₂ semble peu influencée par la méthode de préparation (IS, CI ou RC), ainsi que par la température de réduction finale des catalyseurs bimétalliques.

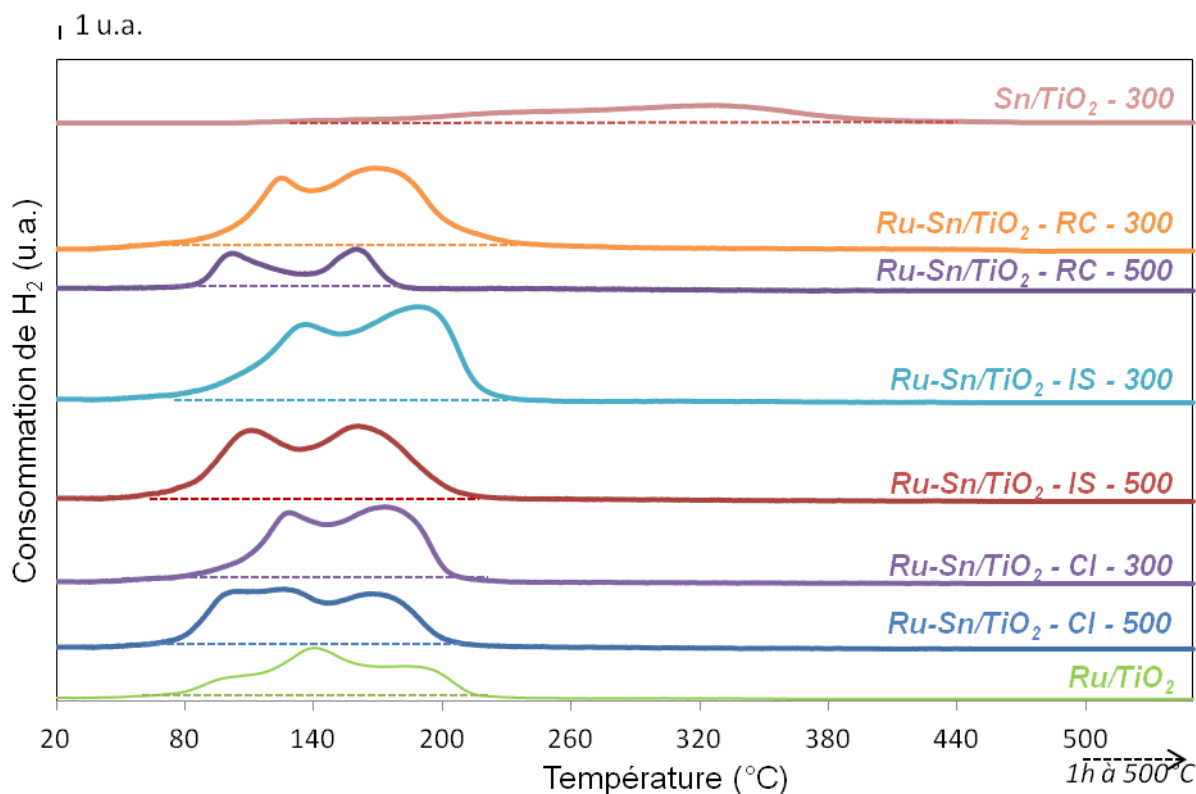


Figure 36 : Profils RTP des catalyseurs monométalliques Ru/TiO₂ et Sn/TiO₂ (300), et des catalyseurs bimétalliques 3%Ru-0,2%Sn supportés sur TiO₂ préparés par IS, CI ou RC réduits à 300°C ou 500°C (protocole : 1 h O₂ 450°C - 15 min Ar T^{° amb} - 1%H₂/Ar 500°C 5°C.min⁻¹ - 1 h à 500°C).

Les consommations de H₂ déterminées par intégration de l'enveloppe sous les profils RTP sont regroupées dans le Tableau 19. Comme précédemment avec le support SIRAL 20, les consommations de H₂ associées aux catalyseurs bimétalliques sont bien supérieures à celle du catalyseur de base Ru/TiO₂. Ces consommations sont même étonnamment élevées et bien plus importantes que celles nécessaires pour réduire 3%Ru et 0,2%Sn d'un degré d'oxydation initial de +4 à un état final purement métallique (594 μmol H₂ + 34 μmol H₂ respectivement). Ce surplus de consommation peut difficilement être expliqué par le phénomène de réduction partielle du support TiO₂, vu le domaine de température concerné (principalement < 200°C). Par manque de temps, ce comportement étonnant n'a pas pu être élucidé par des expériences complémentaires.

Tableau 19 : Résultats de l'analyse par réduction en température programmée des catalyseurs bimétalliques RuSn supportés sur TiO₂ et du catalyseur monométallique Ru/TiO₂.

Catalyseurs	Consommation de H ₂ ($\mu\text{mol.g}^{-1}_{\text{cata}}$)
Ru/TiO ₂ (300)	567
RuSn/TiO ₂ CI 300	1 136
RuSn/TiO ₂ CI 500	913
RuSn/TiO ₂ IS 300	1 366
RuSn/TiO ₂ IS 500	1 104
RuSn/TiO ₂ RC 300	1 326
RuSn/TiO ₂ RC 500	904

III.2.2.2 *Caractérisation par déshydrogénation du cyclohexane*

Les systèmes bimétalliques Ru-Sn supportés ont été caractérisés par la réaction de déshydrogénation du cyclohexane à 300°C.

Pour les deux catalyseurs monométalliques Ru/S20 et Ru/TiO₂, les taux de conversion du cyclohexane en benzène étaient relativement faibles (< 2%) dans les conditions de cette expérience, et la formation de produit d'hydrogénolyse était observée. L'ajout d'étain tend à diminuer à la fois les activités déshydrogénantes et hydrogénolysantes, conduisant à des catalyseurs bimétalliques extrêmement peu actifs pour cette réaction modèle, et difficilement différenciables selon leur mode de préparation (IS, CI et RC) et d'activation (réduction à 300°C ou 500°C). Malgré les limitations rencontrées avec cette réaction, la présence d'étain recouvrant une partie de la surface active du Ru semble confirmée.

III.3 *Caractérisation de la phase acide des catalyseurs*

III.3.1 *Adsorption de pyridine suivie par IRTF*

L'acidité des catalyseurs supportés sur oxydes est déterminée par l'adsorption d'une molécule sonde basique, comme la pyridine, à sa surface. Le suivi du phénomène se fait par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) dans la région des bandes de vibration de la pyridine (1400-1700 cm⁻¹). Sur les catalyseurs, il est difficile de détecter avec précision la bande de vibration caractéristique des sites correspondants à l'ion pyridinium à savoir les sites de Brønsted, indiquant la trop faible force de ces derniers. Ainsi, il sera étudié uniquement l'acidité de Lewis par adsorption de pyridine suivie par IRTF.

La pyridine est adsorbée à 150°C pendant 5 minutes sur le catalyseur prétraité sous vide à 450°C pendant une nuit. Le spectre enregistré après passage sous vide à 150°C pendant 1 h permet de déterminer le nombre total de sites acides de Lewis. La force de ces sites est ensuite évaluée par thermodésorption à différentes températures. Le catalyseur est chauffé à 250°C, puis à 350°C avec enregistrement d'un spectre après chacun des traitements à ces températures. La classification des sites acides de Lewis suivant leur force est déterminée de la manière suivante :

- sites faibles = pyridine restant adsorbée à 150°C – pyridine restant adsorbée à 250°C,
- sites moyens = pyridine restant adsorbée à 250°C – pyridine restant adsorbée à 350°C,
- sites forts = pyridine restant adsorbée à 350°C.

III.3.1.1 Caractérisation des catalyseurs à base de Pt

Sur la Figure 37 sont représentés les spectres enregistrés à 150°C, 250°C et 350°C dans le cas du catalyseur monométallique 3%Pt/Al₂O₃. L'attribution des différentes bandes reportée dans la littérature est la suivante¹⁵⁰⁻¹⁵² :

- sites acides forts de Lewis : 1624 et 1455 cm⁻¹,
- sites acides faibles de Lewis : 1617, 1576 et 1451 cm⁻¹,
- sites acides de Brønsted et de Lewis : 1494 cm⁻¹,
- sites acides de Brønsted (ion pyridinium) : 1540 cm⁻¹.

L'évaluation de la quantité de pyridine adsorbée sur les sites de Lewis est réalisée en intégrant la bande située vers 1455 cm⁻¹ et en sachant que le coefficient d'extinction molaire de cette bande vaut 1,28 cm.μmol⁻¹. Il faut remarquer que cette bande est dédoublée à 150°C. Ce phénomène est expliqué par la présence de deux types de sites correspondant à des environnements différents des ions Al³⁺¹⁵¹. Ainsi, comme indiqué précédemment, la vibration de nombre d'onde inférieur (bande à 1451 cm⁻¹) est attribuée à des sites plus faibles. La disparition de cette vibration de plus faible fréquence lorsque la température de désorption augmente, confirme cette attribution.

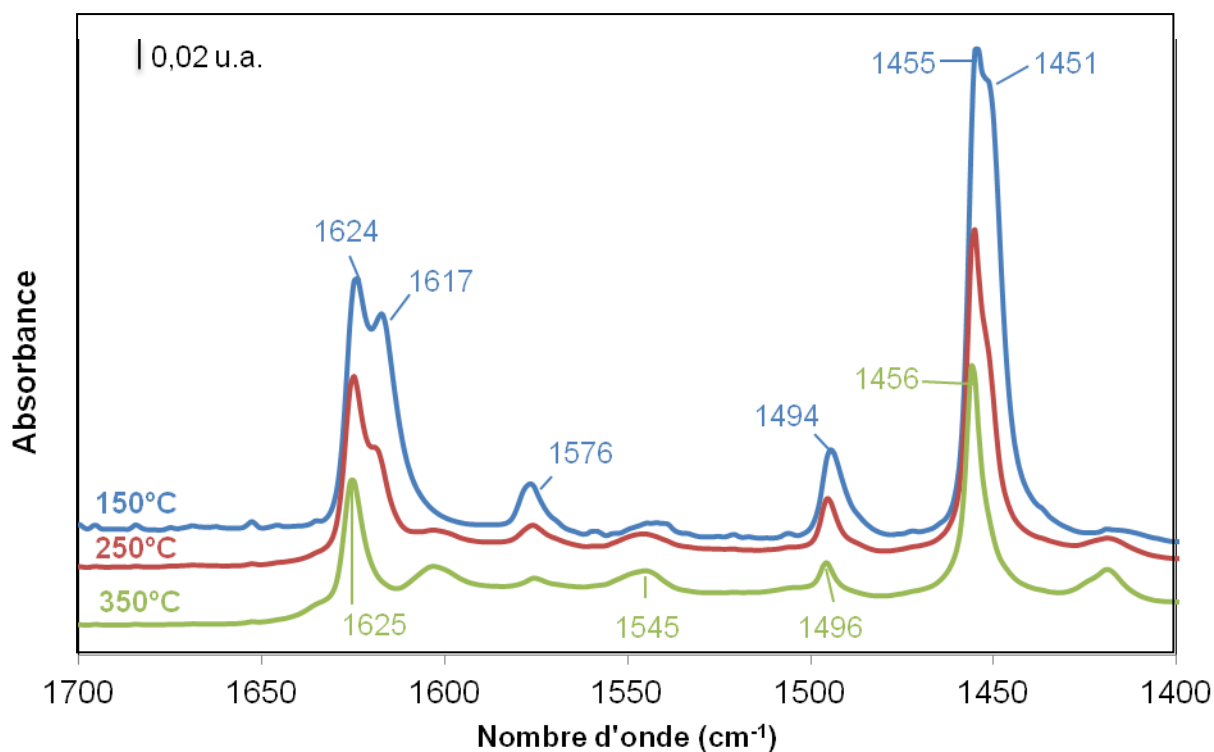


Figure 37 : Thermodésorption de la pyridine sur le catalyseur 3%Pt/Al₂O₃ à 150, 250 et 350°C.

La distribution des sites acides du catalyseur 3%Pt/Al₂O₃ selon leur force peut être quantitativement analysée. La Figure 38 indique la présence d’une majorité de sites de faible acidité, puis environ un tiers des sites de forte acidité et finalement des sites de force moyenne en minorité.

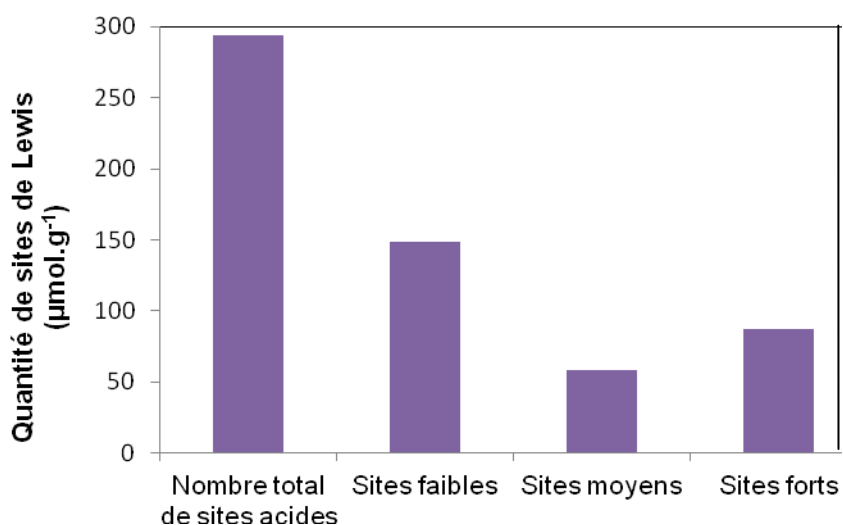


Figure 38 : Distribution des sites acides de Lewis selon leur force sur le catalyseur 3%Pt/Al₂O₃.

Afin de comparer l'influence du support sur les différents catalyseurs à base de platine, la caractérisation par adsorption de pyridine suivie par infrarouge a été réalisée sur l'ensemble des échantillons préparés. La Figure 39 montre les spectres enregistrés à 150°C.

Sur tous les spectres, la très faible intensité de la bande à 1540 cm^{-1} indique bien qu'il n'y a pas de sites de Brønsted assez forts pour former les ions pyridinium (PyH^+).

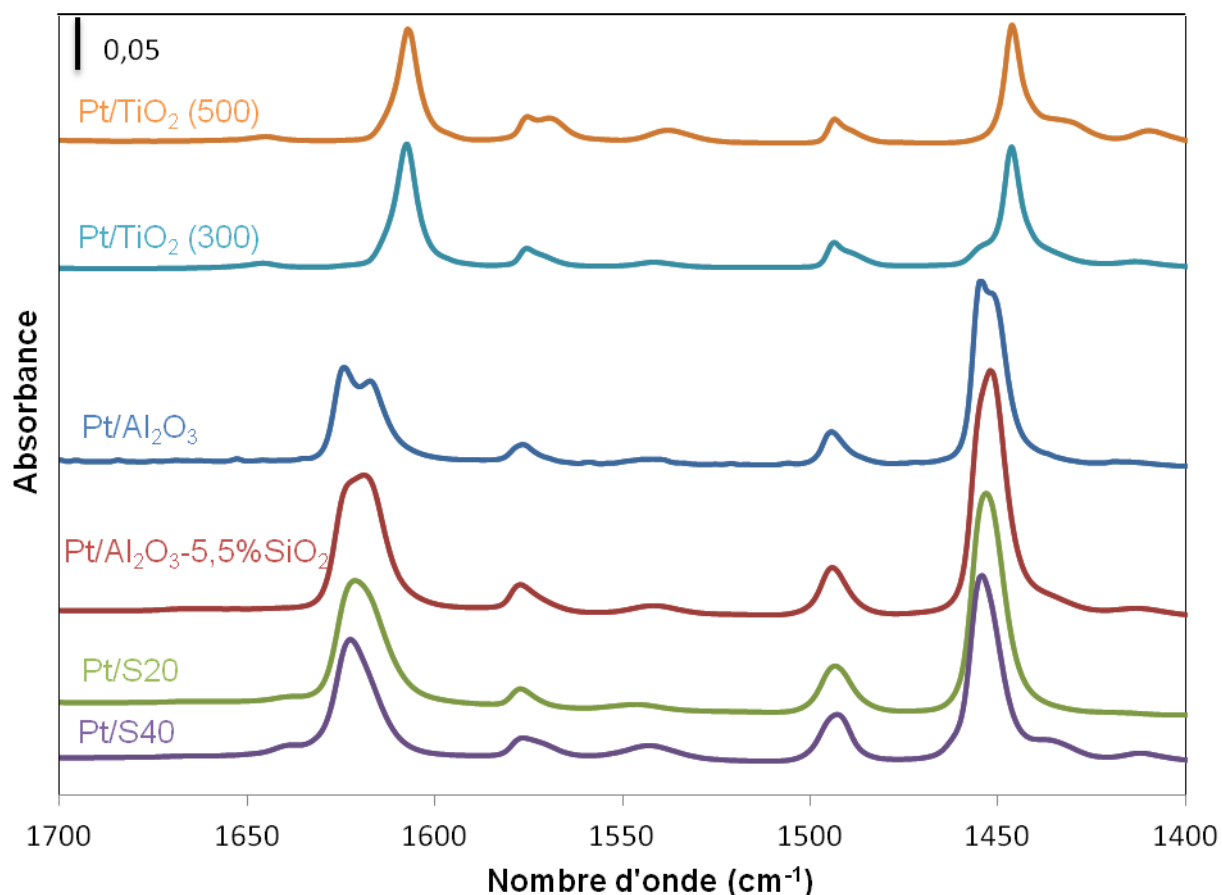


Figure 39 : Spectres IR d'adsorption de pyridine à 150°C des catalyseurs à base de Pt.

L'exploitation quantitative de ces spectres et de ceux enregistrés après thermodésorption de la pyridine à 250°C et 350°C, présentée sur la Figure 40, montre une quantité plus importante de sites acides sur les quatre supports alumine et alumine-silice (entre 300 et 425 $\mu\text{mol.g}^{-1}$) comparés à l'oxyde TiO_2 (environ 150 $\mu\text{mol.g}^{-1}$) quelle que soit la température de réduction. La proportion de sites acides faibles prédomine sur tous les échantillons. Toutefois, les supports aluminés-silicés ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-5,5\%SiO}_2$, S20 et S40) montrent une quantité notable de sites acides moyens comparés aux autres supports. Les sites acides forts sont les plus nombreux sur $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3\text{-5,5\%SiO}_2$ et Pt/S40 .

Dans le cas du support TiO_2 , les quantités totales de sites acides de Lewis sont comparables pour les deux échantillons Pt/TiO_2 (300) et Pt/TiO_2 (500). L'augmentation de la température de réduction de 300 à 500°C a pour seul effet de diminuer la proportion de sites forts en faveur de sites de force moyenne.

Parmi tous les catalyseurs, le système $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3\text{-5,5\%SiO}_2$ possède le plus grand nombre de sites acides de Lewis.

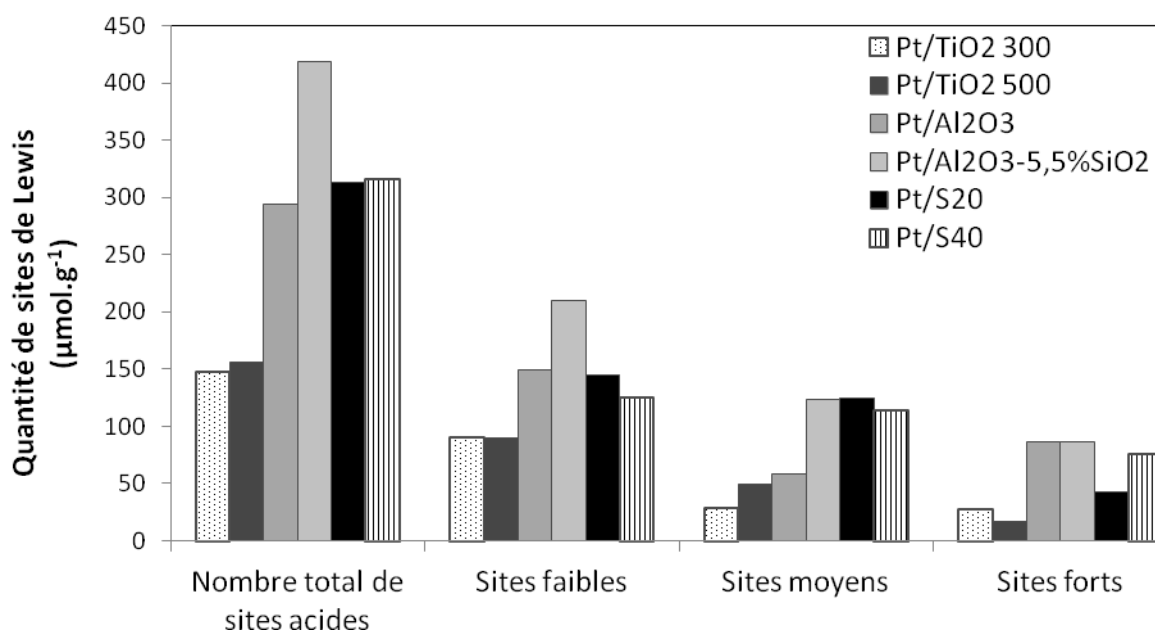


Figure 40 : Distribution des sites acides de Lewis selon leur force sur les catalyseurs à base de Pt.

III.3.1.2 Caractérisation des catalyseurs à base de Ru

Sur la Figure 41, sont reportés les spectres IR d'adsorption de pyridine enregistrés à 150°C pour les catalyseurs à base de Ru. Comme pour les catalyseurs au Pt, il est observé une absence ou une très faible intensité de la bande à 1540 cm^{-1} synonyme de sites de Brønsted pas assez forts pour former les ions pyridinium.

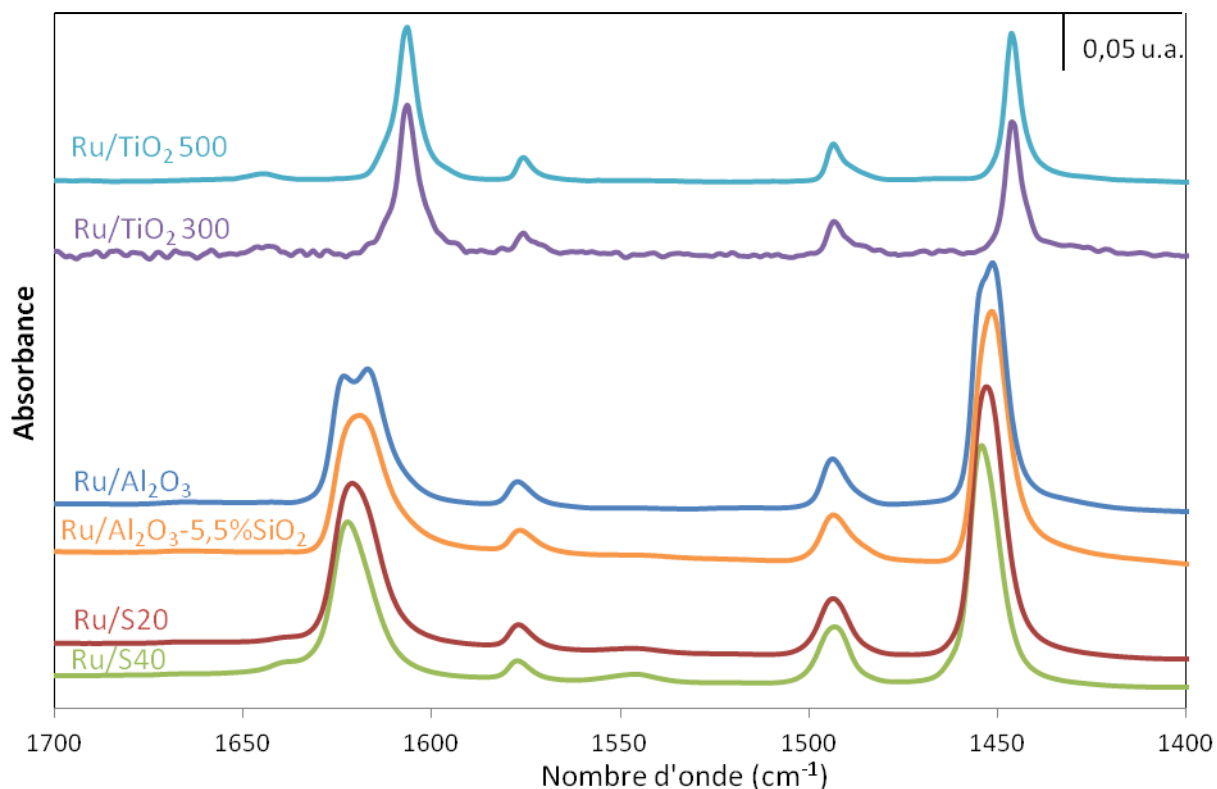


Figure 41 : Spectres IR d'adsorption de pyridine à 150°C des catalyseurs à base de Ru.

L'exploitation quantitative de ces spectres et de ceux enregistrés après thermodésorption de pyridine à 250°C et 350°C est présentée sur la Figure 42. Comme dans le cas du platine, le nombre de sites acides est plus important sur les supports alumine et alumine-silice (entre 350 et 400 $\mu\text{mol.g}^{-1}$) que sur TiO_2 (autour de 110 $\mu\text{mol.g}^{-1}$).

Pour un support donné, la distribution des forces acides est assez comparable à celle observée précédemment pour les échantillons à base de platine, avec une prépondérance des sites faibles. Les catalyseurs présentant le plus grand nombre d'acides forts sont $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3\text{-5,5\%SiO}_2$, Ru/S20 et Ru/S40 .

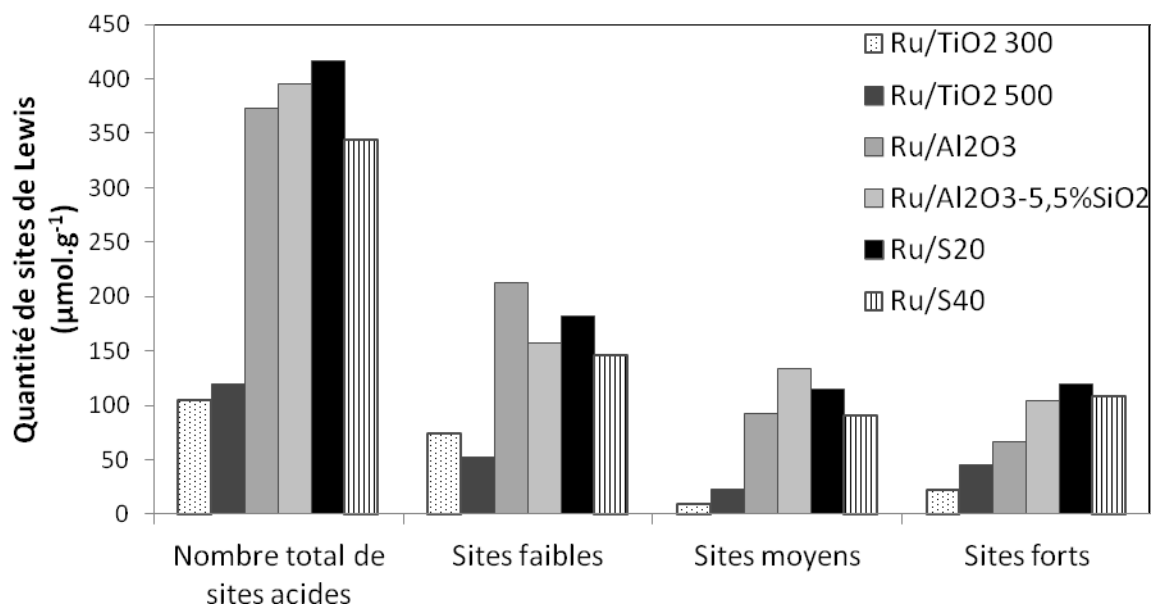


Figure 42 : Distribution des sites acides de Lewis selon leur force sur les catalyseurs à base de Ru.

III.3.2 Détermination de l'acidité de Brønsted par réaction modèle d'isomérisation

L'acidité de Brønsted des catalyseurs a été mesurée grâce à la réaction modèle d'isomérisation du 3,3-diméthylbut-1-ène (33DMB1).

A une température inférieure à 300°C, l'isomérisation de cet alcène dibranché conduit aux 2,3-diméthylbut-1-ène et 2,3-diméthylbut-2-ène et permet de caractériser les sites acides de Brønsted ayant une force moyenne. Les méthylpentènes apparaissent à plus hautes températures (> 300°C) et leur formation requiert des sites acides forts de Brønsted¹³⁶.

La réaction d'isomérisation a été réalisée sur les supports et sur les catalyseurs monométalliques à 150°C, 250°C ou 300°C. La température est ajustée afin de mesurer correctement la conversion. Le Tableau 20 donne, pour les températures de réaction indiquées, les activités reportées en $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ en utilisant les surfaces BET déterminées précédemment (Tableau 13) pour chaque échantillon.

Tableau 20 : Activité des supports et des catalyseurs en isomérisation du 33DMB1.

Catalyseurs	Température de réaction T (°C)	Activité à T°C ($\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$)
TiO ₂	300	44
Pt/TiO ₂ (300)	300	427
Al ₂ O ₃	300	682
Pt/Al ₂ O ₃	300	356
Ru/Al ₂ O ₃	300	697
Al ₂ O ₃ -5,5%SiO ₂	250	259
Pt/Al ₂ O ₃ -5,5%SiO ₂	250	87
S20	150	262
Pt/S20	150	106
S40	150	281
Pt/S40	150	271
Ru/S40	150	365

Alors que l'adsorption de pyridine suivie par infrarouge ne montrait que quelques sites acides de Brønsted (bande très faible à 1540 cm^{-1}), l'activité isomérisante s'avère importante pour les catalyseurs Pt/S20 et Pt/S40 et cela dès 150°C.

D'après la littérature, l'énergie d'activation de cette réaction est proche de 95 kJ.mol^{-1} ¹³⁷, ce qui permet d'établir une classification de l'acidité de Brønsted basée sur une extrapolation des activités à 300°C (Figure 43). Les acidités de Brønsted des échantillons supportés sur Al₂O₃, Al₂O₃-5,5%SiO₂ et TiO₂ sont quasi similaires et environ deux fois moins importantes que celles présentes sur les supports SIRAL (S20 et S40). L'introduction du métal ne modifie pas l'acidité de Brønsted du support sauf dans le cas du support TiO₂.

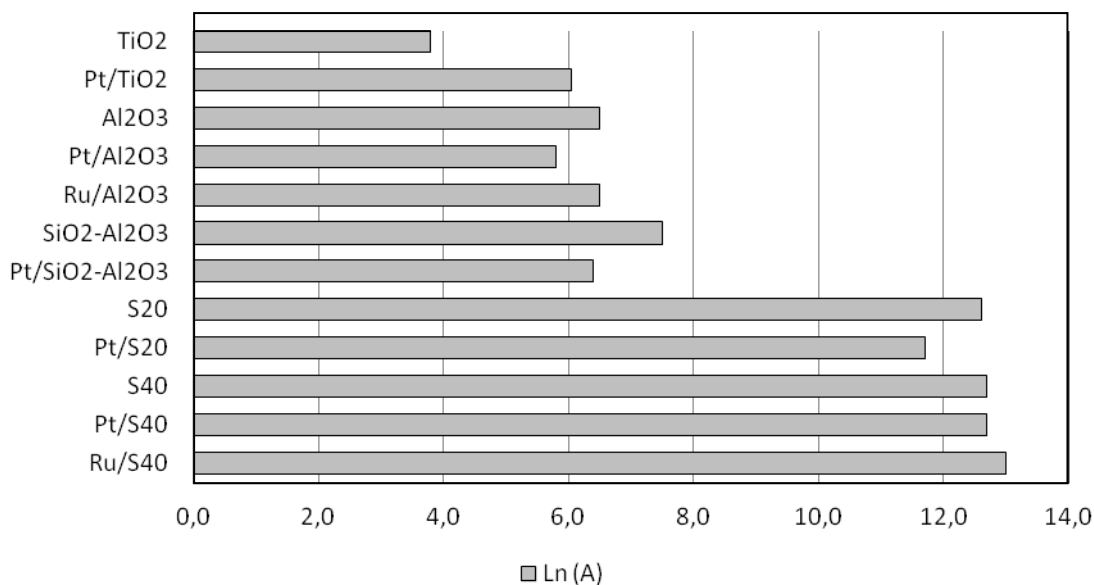


Figure 43 : Classification des acidités de Brønsted des supports et catalyseurs monométalliques, basée sur l'extrapolation de leur activité A en isomérisation du 33DMB1 à 300°C.

III.4 Discussion-Conclusion

Ce chapitre présente l'ensemble des catalyseurs monométalliques et bimétalliques préparés dans cette étude, ainsi que les caractéristiques :

- texturales (surface BET, volume poreux, diamètre des pores),
- de leur fonction métallique (accessibilité métallique, activité pour la réaction modèle de déshydrogénation du cyclohexane, taille moyenne de particules observées par MET couplée à une analyse X, réduction en température programmée),
- de leur fonction acide de Lewis (adsorption de pyridine suivie par infrarouge),
- de leur fonction acide de Brønsted (isomérisation du 3,3-diméthylbut-1-ène).

Des catalyseurs monométalliques à 3% de Pt ou Ru ont été préparés sur différents supports : alumine, alumines-silices (avec 3 teneurs de SiO₂) et dioxyde de titane.

Puis des systèmes bimétalliques Ru-Sn supportés sur alumine-silice (SIRAL 20) et TiO₂ ont été préparés par trois techniques différentes : la co-imprégnation (CI), l'imprégnation successive (IS) et la méthode dite de réduction catalytique (RC).

L'analyse texturale des supports a conduit au classement suivant : SIRAL 40 ($522 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) > SIRAL 20 ($420 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) > $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5,5\%\text{SiO}_2$ ($274 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) > Al_2O_3 ($140 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) > TiO_2 ($55 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Après l'ajout du métal (Pt ou Ru), la surface BET des supports SIRAL chute, ce qui n'est pas le cas avec l'alumine et le dioxyde de titane.

Les catalyseurs à base de Pt déposé sur Al_2O_3 et $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ présentent des accessibilités métalliques élevées comprises entre 59 et 69%. Les valeurs d'accessibilité sont beaucoup plus faibles sur le support TiO_2 (35 ou 27% selon la température de réduction imposée au catalyseur, à savoir 300 et 500°C respectivement). Sur ce dernier échantillon, un phénomène de réduction partielle du support TiO_2 est suspecté entre les deux températures de réduction (300 et 500°C), indiqué par la chute d'accessibilité métallique sans variation notable de la taille moyenne des particules de platine.

Les catalyseurs monométalliques à base de Ru présentent des accessibilités métalliques beaucoup plus faibles (< 10%), avec une distribution de taille de particules assez hétérogène sur les différents supports.

La présence de chlore a été détectée sur tous les échantillons, avec toutefois des teneurs plus importantes sur les catalyseurs supportés sur Al_2O_3 et $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5,5\%\text{SiO}_2$ (de 1,3 à 2,7% contre des valeurs inférieures à 0,6% sur les autres supports).

Dans le cas des catalyseurs au Pt, la différence de taille moyenne des particules métalliques selon la nature du support conduit à des interactions métal-support plus ou moins fortes, engendrant des modifications des propriétés électroniques. Ainsi, sur les supports Al_2O_3 et $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ comparés au support TiO_2 , les interactions sont plus fortes et les particules de platine plus déficitaires en électrons.

La caractérisation des catalyseurs bimétalliques Ru-Sn a montré la présence d'étain au contact ou dans le voisinage proche des particules de ruthénium, quels que soient les modes de préparation (IS, CI, RC) et d'activation (réduction finale à 300°C ou 500°C). Toutefois, sur le support S20 la nature de la phase bimétallique semble différente entre les catalyseurs IS et CI d'une part, et RC d'autre part.

Les sites acides de Lewis sont en plus faibles proportions sur les catalyseurs monométalliques supportés sur TiO_2 comparés aux alumine et aluminés-silices. La majorité des sites présents sont des sites acides faibles. Les sites acides forts sont généralement plus nombreux sur les catalyseurs supportés sur aluminés-silices.

III – Préparation et caractérisation des catalyseurs

Les acidités de Brønsted des catalyseurs supportés sur Al_2O_3 , Al_2O_3 -5,5% SiO_2 et TiO_2 sont quasi similaires et environ deux fois moins importantes que celles observées sur alumines-silices (S20 et S40).

Chapitre IV

Hydrogénolyse du glycérol sur catalyseurs à base de Pt

IV Hydrogénolyse du glycérol sur catalyseurs à base de Pt

IV.1 Introduction

Dans ce chapitre, les différents catalyseurs monométalliques à base de Pt sont testés en hydrogénolyse du glycérol en phase aqueuse sous pression. Les chemins réactionnels préférentiels dépendent de nombreux paramètres comme la nature de la phase métallique et du support, les conditions de réaction (température, pression).

L'objectif de ce travail est d'étudier l'influence des supports (Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ et TiO_2) sur les performances des catalyseurs à base de platine sous deux atmosphères gazeuses différentes (N_2 et H_2). Les expériences ont été réalisées à 210°C sous 60 bar de pression, en présence de catalyseurs pré-réduits et immergés en solution aqueuse sans exposition à l'air avant introduction dans l'autoclave.

Les produits majoritaires obtenus en phase liquide (identifiés par CLHP) sont les suivants :

- produits en C_3 issus de réactions de ruptures sélectives de liaisons C-O [propane-1,2-diol (1,2-PD), propane-1,3-diol (1,3-PD), propan-1-ol (1P), propan-2-ol (2P), acétol (ou hydroxyacétone), propanal, acroléine] et le glycéraldéhyde, produit issu d'une déshydrogénation du glycérol,
- produits en C_2 ou C_1 issus d'une ou deux ruptures C-C [éthylène glycol (EG), éthanol (EtOH), méthanol (MeOH), acide acétique].

En phase gazeuse (par identification CPG), ont été détectés :

- des hydrocarbures en C_3 (propane et propène),
- des hydrocarbures en C_2 et C_1 (éthane, éthène et méthane),
- du dioxyde de carbone (CO_2),
- du dihydrogène (H_2).

En accord avec la bibliographie³⁵, un schéma réactionnel est proposé qui rend compte de la formation de tous ces composés à partir du glycérol (Figure 44).

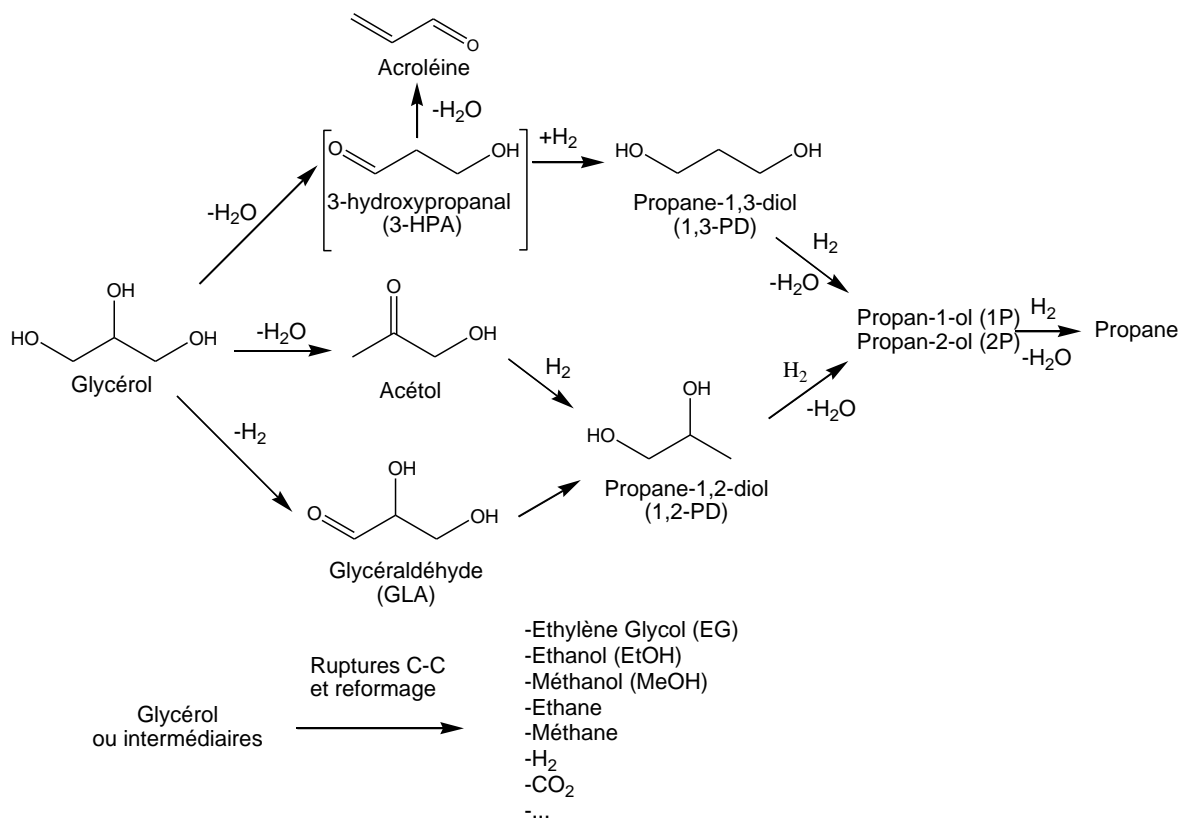


Figure 44 : Schéma réactionnel de transformation du glycérol en phase aqueuse.

Généralement, les étapes de déshydratation sont associées à une catalyse dite acide, alors que les réactions d'hydrogénation/déshydrogénation nécessitent une fonction métallique.

Selon la Figure 44, le glycérol peut se déshydrater en acétol puis, par hydrogénation, former le 1,2-PD. Ce dernier peut subir ensuite une nouvelle déshydratation conduisant à l'acétone ou au propanal, lesquels après hydrogénation mènent aux propanols (1P et 2P).

La formation de 1,3-PD ne peut s'expliquer que par l'hydrogénation de l'intermédiaire 3-hydroxypropanal (3-HPA), issu de la déshydratation du glycérol éliminant cette fois-ci le groupement hydroxyle en position 2. Toutefois, l'intermédiaire 3-HPA n'a jamais été observé au cours de notre étude. De même, aucune référence ne mentionne la détection de ce composé dans la littérature. **Gandarias *et al.***³⁵ expliquent ce phénomène par des stabilités des deux produits de déshydratation du glycérol, acétol et 3-HPA, très différentes : l'acétol très stable en solution peut être détecté, alors que l'aldéhyde 3-HPA est quasi instantanément converti en produits secondaires (1,3-PD puis 1P ou 2P). De plus, le 3-HPA conduit à l'acroléine par déshydratation.

Parallèlement à ces voies primaires de déshydratation, le glycérol peut se déshydrogéner en glycéraldéhyde.

Dans les conditions opératoires utilisées, les réactions de rupture C-C et les réactions de reformage conduisent à différents produits en C₂ et C₁ et au dihydrogène, comme indiqué sur la Figure 44.

IV.2 *Etude préliminaire de stabilité des catalyseurs*

IV.2.1 Effet du milieu aqueux

Une étude préliminaire de stabilité des catalyseurs à base de Pt en phase aqueuse, sous pression atmosphérique et température ambiante, a été réalisée afin d'évaluer l'effet du solvant de la réaction sur les catalyseurs.

Le Tableau 21 compare les valeurs d'accessibilités métalliques et diamètres moyens des particules métalliques avant et après passage en solution aqueuse à 25°C, sous bullage de N₂ pendant 45 minutes. Après passage à l'eau, les échantillons sont séchés à 100°C sous H₂ (60 mL.min⁻¹) pendant une nuit avant d'être réduits de nouveau à 500°C (ou 300°C) pendant 2 h (2°C.min⁻¹). Il faut préciser qu'aucun lessivage notable du platine n'a été observé au cours de ce traitement. Les caractéristiques observées en chimisorption de H₂ montrent que le passage en phase aqueuse altère notablement la phase métallique des différents catalyseurs testés. En effet, pour tous les catalyseurs un grossissement des particules est observé suite au contact avec le solvant H₂O. Sur les trois supports testés (Al₂O₃, Al₂O₃-5,5%SiO₂, TiO₂ suivi d'une réduction à 300°C), même si les particules au départ sur les catalyseurs frais ne présentent pas les mêmes tailles moyennes (entre 1,4 et 2,4 nm), les phases métalliques après passage dans l'eau évoluent toutes vers une taille moyenne comparable (entre 3,0 et 3,2 nm). Dans le cas du support TiO₂ après réduction à 500°C, l'accessibilité métallique chute plus fortement. Ce phénomène est lié à la présence de l'effet SMSI en plus du frittage provoqué par l'eau. Ces premières observations permettent de montrer que les catalyseurs, au cours de la réaction de transformation du glycérol, vont subir des phénomènes de frittage des particules métalliques simplement du fait que cette réaction ait lieu en milieu aqueux.

Tableau 21 : Evolution de l'accessibilité métallique des catalyseurs supportés à base de Pt (3%) avant et après passage en solution aqueuse (aq.).

Catalyseurs	Pt _s /Pt _T * (%)	d* (nm)
Pt/Al ₂ O ₃	69	1,2
Pt/Al ₂ O ₃ aq.	27	3,2
Pt/Al ₂ O ₃ -5,5%SiO ₂	59	1,4
Pt/Al ₂ O ₃ -5,5%SiO ₂ aq.	27	3,1
Pt/TiO ₂ (300)	35	2,2
Pt/TiO ₂ (300) aq.	28	3,0
Pt/TiO ₂ (500)	27	3,1
Pt/TiO ₂ (500) aq.	11	7,4**

* déterminé par chimisorption de H₂.

** ne tient pas compte de l'effet SMSI.

Afin de contrôler leur fonction métallique, les catalyseurs après passage en milieu aqueux ont été testés avec la réaction modèle de déshydrogénation du cyclohexane (Figure 45).

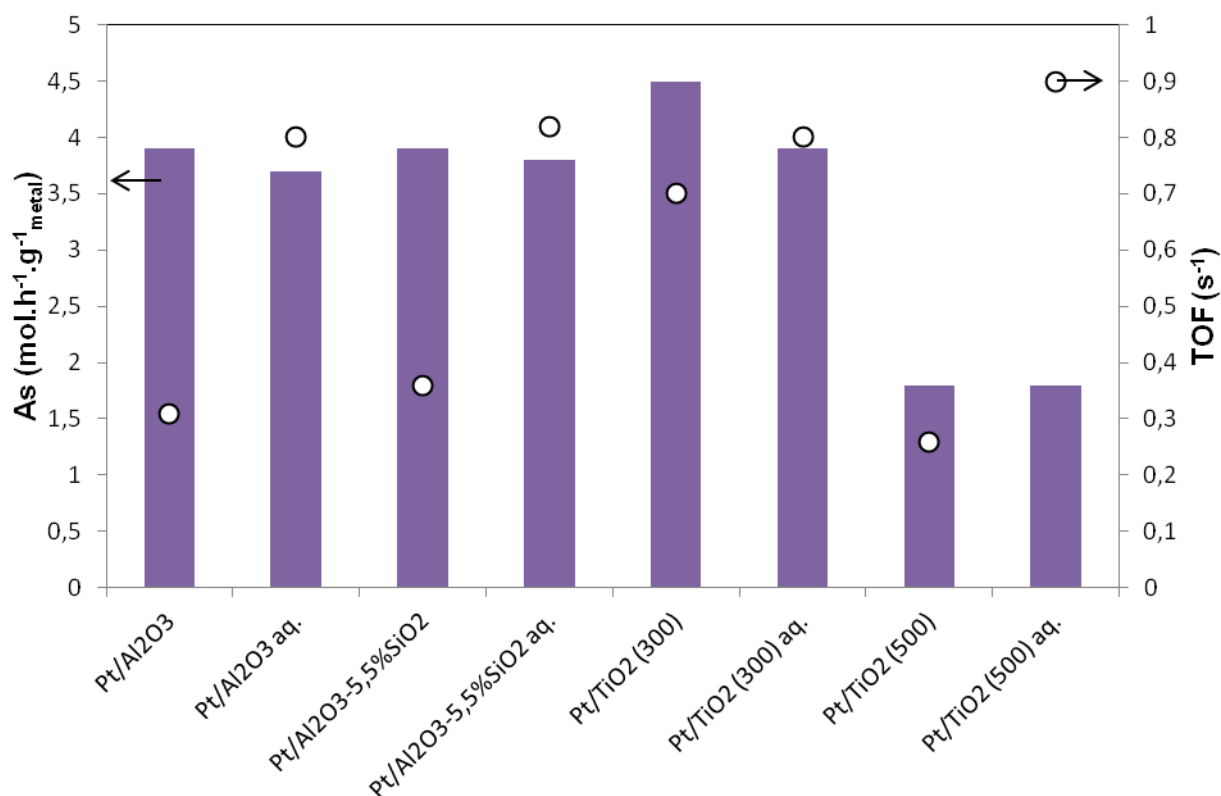


Figure 45 : Activité spécifique A_s et intrinsèque TOF en déshydrogénation du cyclohexane à 270°C des catalyseurs monométalliques supportés à base de Pt avant et après passage en solution aqueuse (aq.).

Comme vues dans le chapitre précédent, les activités spécifiques (A_S) et intrinsèques (TOF) mesurées avec les catalyseurs frais sont comprises entre 1,8 et 4,5 mol.h⁻¹.g⁻¹_{métal} et 0,3 et 0,7 s⁻¹ respectivement. Les écarts observés suivant la nature du support ont été expliqués par des propriétés électroniques de la phase métallique différentes suivant les interactions métal-support mises en jeu. Après passage dans l'eau, les catalyseurs présentent des activités peu touchées par rapport aux échantillons frais. En revanche, du fait du frittage des particules métalliques après traitement en milieu aqueux, une augmentation du TOF est alors observée.

Ces résultats tendent à montrer que l'immersion des catalyseurs dans l'eau modifie les interactions métal-support, d'où des valeurs de TOF différentes entre les échantillons frais et traités en solution aqueuse. Ces interactions doivent a priori être affaiblies après passage des catalyseurs dans l'eau, et rendre alors les particules de platine moins déficitaires en électrons, donc plus réactives pour la désorption du benzène (produit de la réaction de déshydrogénation du cyclohexane). Finalement, après immersion en solution aqueuse, aucune différence notable des propriétés déshydrogénantes et donc des propriétés électroniques de la fonction métallique n'est observée sur les catalyseurs au Pt suivant la nature du support (et même suivant la température de réduction dans le cas du TiO₂).

Les catalyseurs supportés sur alumine et alumine-silice ont également été caractérisés après passage dans l'eau par réduction en température programmée (Figure 46). Comme déjà observés au chapitre précédent, les profils de réduction des catalyseurs frais sont situés dans le domaine de températures allant de 50 à 300°C. En revanche, les catalyseurs traités en milieu aqueux ont des pics de réduction dans des domaines de températures bien plus faibles, à partir de 50°C jusqu'à 175°C pour les deux catalyseurs, synonymes de particules de platine plus grosses et donc plus faciles à réduire que sur celles des catalyseurs frais. Ces domaines de températures de réduction se rapprochent alors de ceux obtenus sur les catalyseurs Pt/TiO₂ frais (voir Figure 32, Chapitre III) qui présentent des accessibilités métalliques similaires aux catalyseurs supportés sur Al₂O₃ et Al₂O₃-5,5%SiO₂ après traitement en milieu aqueux. Cela va dans le même sens que les résultats observés auparavant pour la réaction modèle de déshydrogénation du cyclohexane, à savoir des phases métalliques de nature comparable pour les différents catalyseurs, après traitement en milieu aqueux quel que soit le support.

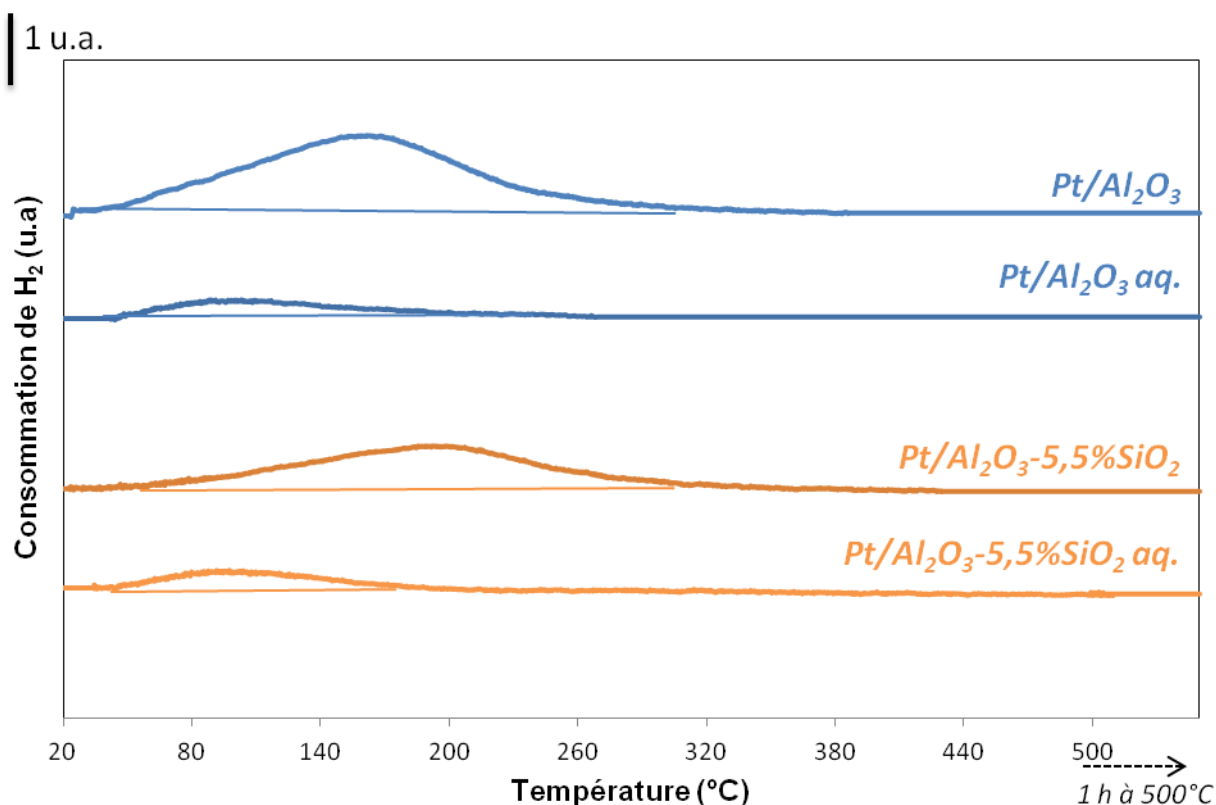


Figure 46 : Profils RTP des catalyseurs à base de Pt frais et après passage en solution aqueuse (aq.) (protocole : 1 h O₂ 450°C - 15 min Ar T_{amb} - 1% H₂/Ar 500°C 5°C.min⁻¹ - 1 h à 500°C).

Le Tableau 22 donne les consommations de dihydrogène déduites des profils RTP des deux catalyseurs à base de Pt. La consommation de H₂ de chaque catalyseur est fortement diminuée après passage en milieu aqueux. Ceci traduit une oxydation moins à cœur des particules de platine sur les échantillons traités en milieu aqueux comparés aux mêmes systèmes frais, à l'issue du traitement oxydant précédant la réduction en température programmée (rapports H₂/Pt largement inférieurs à 1 sur les échantillons "aq."). Ce résultat est tout à fait en accord avec la présence de plus grosses particules de Pt sur les catalyseurs après traitement aqueux (de même, les rapports H₂/Pt obtenus sur les échantillons Pt/TiO₂ frais étaient de l'ordre de 0,5).

Tableau 22 : Résultats de l'analyse par réduction en température programmée des catalyseurs à base de Pt frais et après passage en solution aqueuse (aq.).

Catalyseurs	Consommation de H ₂ ($\mu\text{mol.g}^{-1}_{\text{cata}}$)	H ₂ /Pt
Pt/Al ₂ O ₃	287	1,9
Pt/Al ₂ O ₃ aq.	63	0,4
Pt/Al ₂ O ₃ -5,5%SiO ₂	206	1,3
Pt/Al ₂ O ₃ -5,5%SiO ₂ aq.	107	0,7

A l'issue de cette première étude, le milieu aqueux apparaît donc déjà comme un élément clé entraînant des modifications des catalyseurs utilisés, notamment un phénomène de frittage des particules métalliques et cela même à température ambiante. L'étude de la stabilité des supports et des catalyseurs s'est ensuite poursuivie par des caractérisations d'échantillons récupérés après le test de transformation du glycérol (échantillons dits "usés"), pour évaluer l'impact du milieu réactionnel (*i.e.* eau + glycérol à 4,5% en masse au départ + produits de réactions) dans les conditions de réaction ($T = 210^{\circ}\text{C}$; $P = 60$ bar ; atmosphère N_2 ou H_2).

IV.2.2 Effet du milieu réactionnel

IV.2.2.1 Propriétés structurales des supports usés

Une étude par DRX des supports après test catalytique a été réalisée afin d'observer d'éventuels changements structuraux.

Les diffractogrammes des supports sont réalisés avant et après l'hydrogénolyse du glycérol sous atmosphère N_2 (Figure 47). Pour le support TiO_2 (Figure 47a et 47e), des pics correspondant à la structure anatase sont localisés à $25,3$, $37,8$, $48,1$ et $54,0^{\circ}$. Des pics de plus faible intensité associés à la phase rutile sont observés à $27,4$, $36,1$ et $54,3^{\circ}$. Sur les deux diffractogrammes, les résultats montrent un mélange de phases rutile et anatase avec de légères différences sur les intensités respectives entre les supports frais et usés. Ces résultats sont en accord avec la stabilité de ce support en phase aqueuse¹⁵³.

Avant test catalytique, le support $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Figure 47b) présente un diffractogramme avec deux pics localisés à $45,8$ et $67,0^{\circ}$ correspondant respectivement aux plans cristallins (400) et (440) de la structure $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ⁹⁶. Après test catalytique, les pics principaux observés correspondent à la phase boehmite (Figure 47f), *i.e.* $14,5$, $28,2$, $38,3$ et $49,0^{\circ}$ associés respectivement aux plans cristallins (020), (120), (140, 031) et (051)⁹⁶. Sur ce type de support, la formation de cette phase $\text{AlO}(\text{OH})$ issue d'une hydratation de l'alumine dans des conditions hydrothermales a déjà été reportée dans la littérature^{92,98,154}. Contrairement à une étude récente⁹⁸, aucune formation évidente de boehmite n'est observée après test catalytique sur les supports alumines-silices (S20 et S40, Figures 47c-47g et 47d-47h respectivement), ce qui montre que la présence de SiO_2 tend à stabiliser la phase Al_2O_3 dans ces supports. La réponse par DRX de ces supports $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ reste toutefois assez faible, due à un manque global de structures cristallines sur ces supports mixtes.

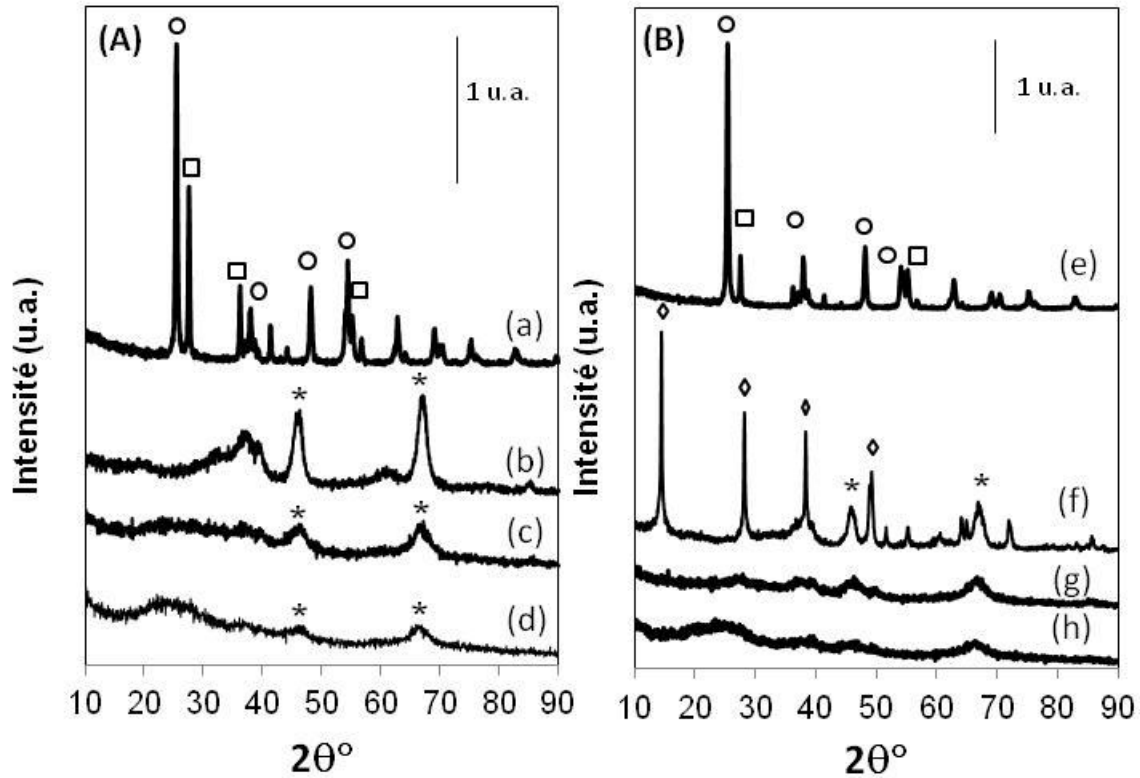


Figure 47 : Diffractogrammes des supports frais (A) et usés (B) (obtenus après hydrogénolyse du glycérol à 210°C, sous 60 bar de pression totale, sous atmosphère N₂).

(a et e) TiO₂ ; (b et f) γ -Al₂O₃ ; (c et g) S20 ; (d et h) S40.

Légende : (○) TiO₂ anatase ; (□) TiO₂ rutile ; (*) γ -Al₂O₃ ; (◇) AlO(OH).

Ainsi, l'immersion des supports dans l'eau à 210°C sous 60 bar de pression, en présence de glycérol (composé organique majoritaire en solution sachant qu'une conversion du glycérol inférieure à 10% est observée en fin de réaction en présence des supports seuls dans l'autoclave), conduit à des modifications structurales principalement dans le cas du support Al₂O₃. Dans la littérature, il a été toutefois montré que le support γ -Al₂O₃ pouvait réagir différemment sous conditions hydrothermales en présence d'une solution aqueuse de glycérol (ou sorbitol) ou uniquement en présence d'eau ultra-pure⁹⁶. Les auteurs attribuent ces différences à la présence de dépôts carbonés à la surface du catalyseur générés au cours de la transformation du polyol.

IV.2.2.2 Propriétés des catalyseurs supportés usés

Les propriétés texturales (surface spécifique et volume poreux) et de la phase métallique (accessibilité métallique) ont été mesurées pour chaque catalyseur avant (frais) et après (usé) transformation du glycérol sous les deux atmosphères (N₂ ou H₂) utilisées lors des tests en autoclave (Tableau 23). Après réaction, l'analyse élémentaire des catalyseurs usés n'a pas montré de perte notable de platine par rapport aux échantillons frais.

Tableau 23 : Propriétés des catalyseurs à base de Pt avant (frais) et après (usés) transformation du glycérol en phase aqueuse à 210°C sous 60 bar de pression totale.

Catalyseurs	S_{sp}^a ($m^2 \cdot g^{-1}$)			V_p^a ($cm^3 \cdot g^{-1}$)			Pt_s/Pt_T^b (%)		
	Frais	Usés		Frais	Usés		Frais	Usés	
		N ₂	H ₂		N ₂	H ₂		N ₂	H ₂
Pt/TiO ₂ 300	52	50	44	0,32	0,25	0,23	35	12	38
Pt/TiO ₂ 500	50	36	38	0,27	0,24	0,24	27	18	42
Pt/Al ₂ O ₃	140	78	72	0,42	0,24	0,23	69	21	32
Pt/Al ₂ O ₃ -5,5%SiO ₂	248	262	253	0,49	0,49	0,48	59	21	49
Pt/S20	314	338	336	0,46	0,56	0,56	68	21	21
Pt/S40	373	335	326	0,69	0,76	0,76	61	19	45

^a surface spécifique (S_{sp}) et volume poreux (V_p) déterminés par mesure BET

^b déterminé par chimisorption de H₂

Après la transformation du glycérol sous atmosphère N₂ ou H₂, les surfaces BET n'évoluent pas ou peu [chute légère (< 15%)] sur les supports Al₂O₃-SiO₂ et TiO₂. Une plus forte diminution est observée sur le catalyseur à base de Pt supporté sur Al₂O₃ quelle que soit l'atmosphère utilisée pendant le test, puisqu'une chute d'environ 45% de la surface BET initiale est relevée. Cette diminution peut être attribuée à la destruction de la structure initiale de l'alumine, et au phénomène d'hydratation conduisant à la formation de boehmite comme observé précédemment par DRX. De plus, la diminution de la surface BET est associée à une chute marquée du volume poreux du support alumine. Quelle que soit la nature du support, une diminution importante de l'accessibilité métallique (> 35%) a lieu pendant le test catalytique sous atmosphère N₂. Pour la majorité des catalyseurs, cette chute est plus importante que lors des tests de stabilité dans l'eau à température ambiante sous bullage de N₂ (Tableau 21). Le phénomène de frittage des particules de Pt généré par la seule présence d'eau est donc accentué par les conditions du test catalytique réalisé à 210°C et sous 60 bar. Ce frittage de la phase métallique des catalyseurs au Pt a déjà été observé par plusieurs auteurs lors de la transformation de polyols en phase aqueuse^{95,96,155}. Sous atmosphère H₂, l'accessibilité à l'hydrogène du platine n'évolue pas, voire augmente par rapport aux catalyseurs frais dans le cas du support TiO₂, et diminue dans une moindre proportion que celle observée sous N₂ dans les cas des supports Al₂O₃, Al₂O₃-5,5%SiO₂ et SIRAL 40. Pour le support SIRAL 20, la même évolution est observée entre les catalyseurs frais et usés sous les deux atmosphères.

Il faut préciser que l'analyse élémentaire des catalyseurs usés ne révèle pas la présence d'une quantité notable de carbone (< 0,2% en masse), indiquant l'absence de dépôt de coke lors de la transformation du glycérol. Ainsi, aucun empoisonnement de la phase métallique ne peut expliquer la chute d'accessibilité métallique observée.

Les différents comportements de la phase métallique en fonction de l'atmosphère utilisée durant la transformation du glycérol doivent être liés à des compositions du mélange réactionnel non identiques.

Par ailleurs, une diminution de pH est observée au cours du test, passant de 7 (solution aqueuse de glycérol) jusqu'à approximativement une valeur de 3, quels que soient les catalyseurs et l'atmosphère gazeuse dans l'autoclave. Cette acidité générée dans le milieu doit contribuer à accentuer le phénomène de frittage de la phase métallique par rapport à une solution ne contenant que de l'eau à pH neutre, comme vu précédemment.

IV.3 Influence du support sur les performances des catalyseurs au Pt en hydrogénolyse du glycérol

La transformation du glycérol en phase aqueuse a été réalisée en autoclave à 210°C sous pression totale de 60 bar (sous atmosphère N₂ ou H₂), pendant 6 h avec une solution aqueuse de glycérol à 4,5% en masse.

Comme évoqués précédemment, des tests préliminaires en présence uniquement des différents supports ont été réalisés : la conversion du glycérol reste systématiquement inférieure à 10% et le produit majoritaire observé est l'acétol, produit primaire obtenu par déshydratation. Ceci confirme que les sites acides du support sont impliqués dans les réactions initiales de déshydratation³⁶, et que l'absence de sites métalliques empêche les réactions secondaires d'hydrogénation conduisant aux diols, de se produire.

Les conversions du glycérol obtenues en présence des différents catalyseurs au Pt frais sont présentées en fonction du temps de réaction, pour les deux atmosphères gazeuses N₂ (Figure 48) et H₂ (Figure 49). Dans le cas du support TiO₂, seul l'échantillon réduit à 300°C est présenté pour l'instant pour s'affranchir des éventuels effets liés à la réductibilité partielle du support, et pour étudier tout d'abord l'influence de la nature même de cet oxyde.

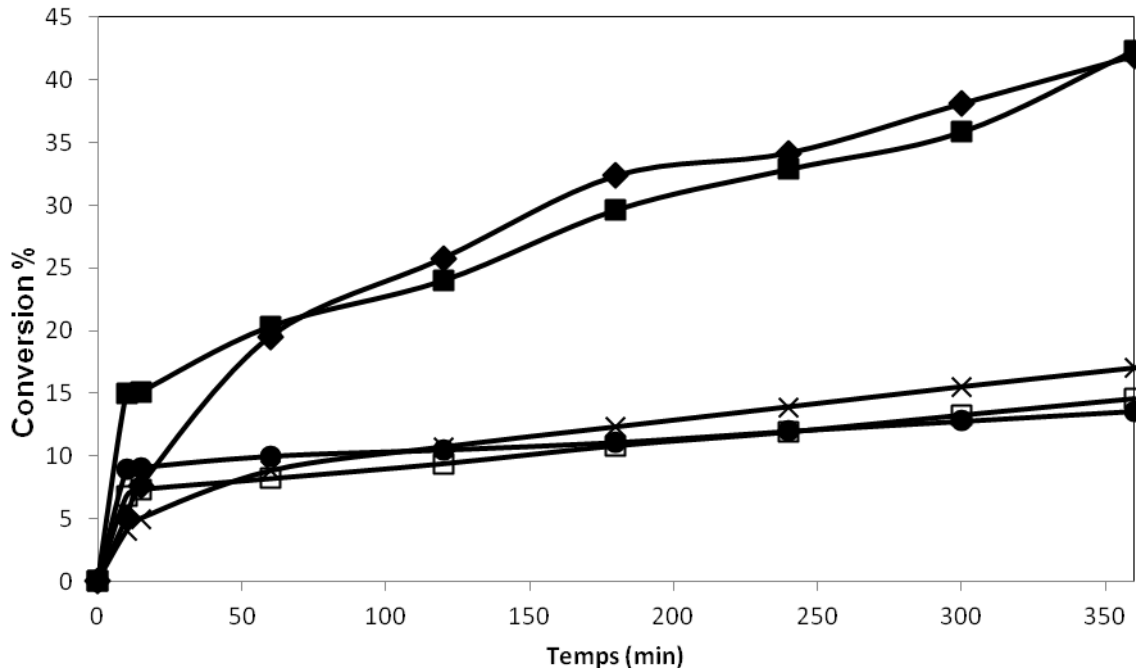


Figure 48 : Conversion du glycérol en fonction du temps pour les catalyseurs à base de Pt sous atmosphère N₂. [■ : Pt/TiO₂ (300); ● : Pt/Al₂O₃ ; ◆ : Pt/Al₂O₃-5,5%SiO₂ ; □ : Pt/S20 ; × : Pt/S40].

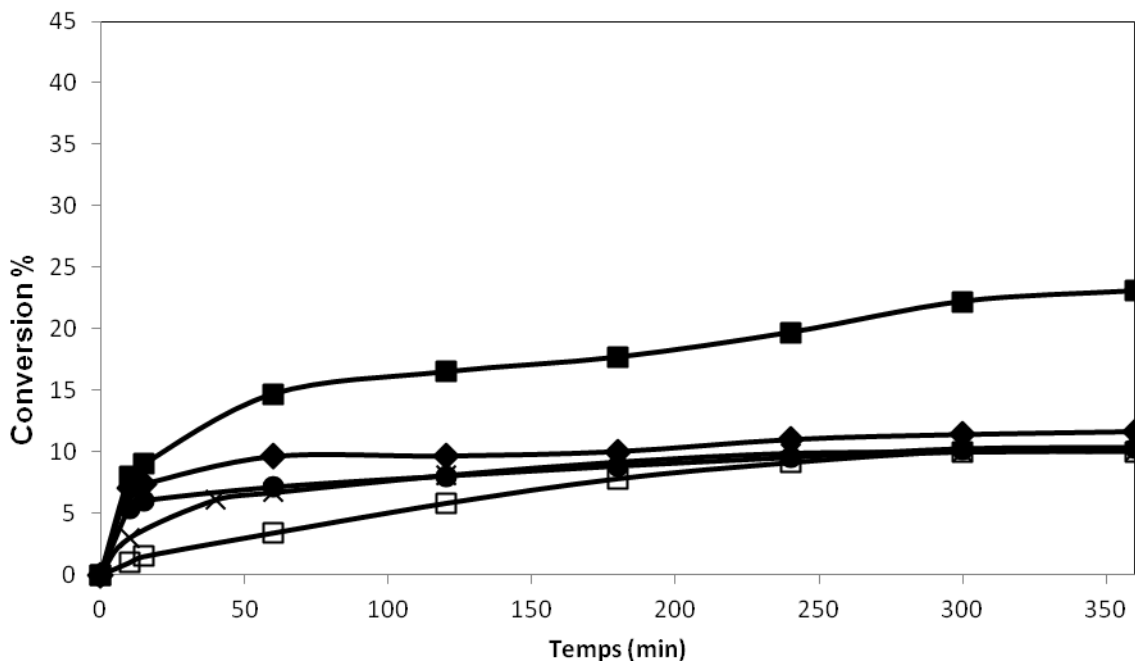


Figure 49 : Conversion du glycérol en fonction du temps pour les catalyseurs à base de Pt sous atmosphère H₂. [■ : Pt/TiO₂ (300); ● : Pt/Al₂O₃ ; ◆ : Pt/Al₂O₃-5,5%SiO₂ ; □ : Pt/S20 ; × : Pt/S40].

Pour tous les catalyseurs, la conversion est plus importante sous N₂ que sous H₂, suggérant ainsi un effet inhibiteur de l'hydrogène. Ce phénomène a été décrit dans la littérature comme un blocage des sites en surface par des atomes d'hydrogène adsorbés, entraînant une

diminution des concentrations de surface des intermédiaires réactifs^{14,73}. Sous atmosphère H₂, la conversion observée sur le catalyseur platine supporté sur TiO₂ réduit à 300°C est plus élevée que celles observées avec les catalyseurs supportés sur alumine et alumines-silices. Sous atmosphère N₂, les échantillons Pt/Al₂O₃, Pt/S20 et Pt/S40 restent également peu actifs : une conversion du glycérol à peine supérieure à 10% est atteinte en fin de réaction. Toutefois, contrairement à l'expérience réalisée sous atmosphère H₂, le support Al₂O₃-5,5%SiO₂ se démarque ici, et conduit à un catalyseur plus actif, assez proche du système Pt/TiO₂ (300). Ceci montre à la fois l'importance de la nature du support et des conditions opératoires sur les performances catalytiques des échantillons testés. Le comportement du support TiO₂ est notamment intéressant, ce support étant peu utilisé jusqu'alors dans les études portant sur la transformation des polyols en phase aqueuse sur catalyseurs métalliques^{14,98}. Dans l'étude préliminaire (paragraphe IV. 2), ce support conduisait au catalyseur présentant la phase métallique la plus stable au cours du test de transformation du glycérol sous H₂.

Pour l'hydrogénolyse sélective du glycérol en phase aqueuse, beaucoup de catalyseurs métalliques ont été utilisés auparavant. Parmi eux, les catalyseurs à base de Pt ont été largement étudiés, sur divers supports (charbon actif, SiO₂, Al₂O₃, Al₂O₃-SiO₂), et testés dans différentes conditions expérimentales (type de réaction : autoclave ou dynamique ; température ; pression totale ; concentration du réactif ; masse de catalyseur)^{35,54,59,62,103}. Les différentes conditions expérimentales utilisées dans ces études rendent difficiles les comparaisons des performances catalytiques obtenues. Sur des catalyseurs 1%Pt/Al₂O₃-SiO₂ testés en autoclave avec une solution de glycérol de concentration initiale 20% (en masse), une pression de 45 bar, 166 mg de catalyseur/mg de glycérol, **Gandarias et al.** ont obtenu une conversion de 20% à 220°C au bout de 24 h de réaction³⁵. Dans l'étude de **Maris et al.**, sous d'autres conditions (une solution de glycérol de concentration 1% en masse, une pression de 40 bar, 200°C, un rapport glycérol/surface de platine ≈ 700), des catalyseurs 3%Pt/C conduisent à une conversion de 13% après 5 h de réaction⁵⁴. A notre connaissance, aucun catalyseur à base de Pt supporté sur TiO₂ n'a été étudié jusqu'à maintenant en transformation du glycérol, hormis **Gong et al.**¹⁵⁶ qui ont récemment testé des systèmes complexes à base de de Pt/WO₃/TiO₂ déposé sur silice, pour lesquels la présence des espèces TiO₂ s'est montrée être bénéfique pour la dispersion du platine.

Par ailleurs, il faut noter la présence d'un phénomène de désactivation des catalyseurs au cours du test, qui est notamment important sur les supports alumine et alumines-silices. Les

pourcentages de dépôt carboné mesurés sur les catalyseurs après tests sont relativement faibles ($< 0,2\%$ en masse) et ne peuvent donc pas expliquer à eux seuls cette désactivation. La présence d'hydrogène, autogénéré au cours de la transformation du glycérol ou introduit dans l'atmosphère de l'autoclave, doit limiter la formation de composés insaturés, précurseurs de coke à la surface des catalyseurs¹⁵⁶.

Maris *et al.* ont évalué les propriétés de systèmes monométalliques et bimétalliques à base de Pt, Ru et Au supportés sur du carbone, pour l'hydrogénolyse du glycérol (solution de 1% en masse) à 200°C, 40 bar de H₂ et pendant 300 minutes⁵⁴. Sur le catalyseur Pt/C, ces auteurs ont observé la même tendance que sur nos systèmes catalytiques au Pt, *i.e.* une désactivation significative des échantillons après environ 20 minutes sous les conditions réactionnelles. Selon ces auteurs, ce phénomène est dû à un frittage des particules de Pt causé par le procédé en phase aqueuse, ce frittage étant confirmé par ailleurs par des analyses MET et EXAFS.

Sous atmosphère H₂, les performances des quatre catalyseurs testés dans cette étude en terme de conversion du glycérol peuvent être classées comme suit : Pt/TiO₂ (300) \gg Pt/Al₂O₃-5,5%SiO₂ $>$ Pt/Al₂O₃ \approx Pt/S40 $>$ Pt/S20. Ce classement est en fait similaire aux résultats obtenus sur échantillons frais en réaction modèle de déshydrogénation du cyclohexane, avec un TOF pour le système Pt/TiO₂ trois fois plus important que celui du catalyseur Pt/S20, et environ deux fois plus grand que ceux des échantillons Pt/Al₂O₃-5,5%SiO₂, Pt/Al₂O₃ et Pt/S40. Néanmoins, la comparaison entre les propriétés catalytiques observées pour la réaction modèle et pour la transformation du glycérol doit être faite avec précaution car les conditions de réaction restent très différentes (réaction en phase gazeuse dans un réacteur à lit fixe pour la première, réaction en phase liquide réalisée en autoclave pour la seconde).

Le Tableau 24 présente la sélectivité en produits obtenus lors de l'hydrogénolyse du glycérol sur ces catalyseurs au Pt à isoconversion (10%). Pour les échantillons conduisant à une conversion nettement supérieure à 10%, les sélectivités sont aussi reportées en fin de réaction soit après 6 h (cas des catalyseurs Pt/TiO₂ (300) sous les deux atmosphères et Pt/Al₂O₃-5,5%SiO₂ sous atmosphère N₂).

Tableau 24 : Sélectivités en produits obtenus lors de l'hydrogénolyse du glycérol en présence de catalyseurs à base de Pt à isoconversion (10%) et rendement en H₂ après 6 h de réaction.

Catalyseurs	Atm ^a .	Sélectivité (%)											Rdt H ₂ (%mol)
		Acétol	GLA	1,2-PD	1,3-PD	1P+2P	EG	EtOH	MeOH	CO ₂	HC ^b	Autres ^c	
Pt/TiO ₂	N ₂	32,3	0,3	25,0	-	-	31,1	3,9	-	0,4	1,0	6,0	16,9
		8,7 ^d	-	49,0 ^d	-	2,8 ^d	10,8 ^d	10,4 ^d	-	5,5 ^d	8,8 ^d	4,0 ^d	
Pt/Al ₂ O ₃	N ₂	13,8	13,7	21,0	-	-	32,3	5,6	-	7,8	5,8	-	31,4
Pt/Al ₂ O ₃ -5,5%SiO ₂	N ₂	13,7	2,6	31,0	-	0,5	28,4	5,1	-	10,6	5,0	3,1	21,4
		6,5 ^e	0,7 ^e	58,0 ^e	-	0,8 ^e	12,4 ^e	9,7 ^e	-	6,9 ^e	1,9 ^e	3,1 ^e	
Pt/S20	N ₂	10,0	2,2	20,0	-	0,6	8,0	3,8	43,5	2,8	6,3	2,8	16,2
Pt/S40	N ₂	21,1	4,1	22,9	-	2,1	21,9	14,4	4,4	1,5	3,1	4,5	19,5
Pt/TiO ₂	H ₂	9,0	0,9	68,0	-	1,0	14,5	1,5	-	0,5	1,6	3,0	-
		1,7 ^f	3,9 ^f	61,8 ^f	-	6,2 ^f	14,7 ^f	6,5 ^f	-	1,5 ^f	3,0 ^f	0,7 ^f	-
Pt/Al ₂ O ₃	H ₂	2,4	2,6	33,8	12,1	2,6	36,0	4,3	-	3,1	2,0	1,1	-
Pt/Al ₂ O ₃ -5,5%SiO ₂	H ₂	0,3	0,2	36,3	-	0,5	39,1	19,8	-	1,1	0,4	2,3	-
Pt/S20	H ₂	1,6	2,3	21,5	5,5	4,0	23,3	5,5	29,4	1,6	1,4	3,9	-
Pt/S40	H ₂	2,2	4,1	30,2	5,5	5,9	25,4	8,4	8,5	2,2	3,7	3,9	-

^a Atmosphère gazeuse N₂ or H₂ introduite dans l'autoclave

^b HC: hydrocarbures gazeux saturés

^c Autres : éthylène, propène, acroléine, propanal, acide acétique, acétone

^d Après 360 min de réaction (43% de conversion)

^e Après 360 min de réaction (42% de conversion)

^f Après 360 min de réaction (23% de conversion)

L'acétol, produit primaire de déshydratation, est formé en plus grande proportion sous atmosphère N₂. Sous H₂, ce produit insaturé est facilement hydrogéné vers les diols (1,2-PD, 1,3-PD), eux-mêmes conduisant par la même suite de réactions aux mono-alcools en C₃, principalement le propan-1-ol mais englobé avec le propan-2-ol dans le Tableau 24 (1P+2P). Avec l'augmentation du temps de réaction, l'intermédiaire acétol est facilement transformé, et voit sa proportion diminuer (cas des catalyseurs Pt/TiO₂ (300) et Pt/Al₂O₃-5,5%SiO₂). Le propane-1,3-diol (1,3-PD) est formé seulement sous H₂ et est issu de l'hydrogénation du 3-hydroxypropanal (3-HPA) : cet aldéhyde est facilement hydrogéné et n'a jamais été observé dans les conditions opératoires utilisées. Une quantité notable de H₂ est formée sous atmosphère neutre, provenant de réactions de reformage en phase aqueuse du glycérol sur les sites métalliques (principe APR)⁷⁵. Les molécules de H₂ ainsi formées peuvent réagir facilement avec les intermédiaires adsorbés au voisinage des sites de Pt ou, après "spill-over", avec les intermédiaires adsorbés sur les sites acides du support. Sous atmosphère H₂, il n'est pas possible de quantifier précisément la part de H₂ produit. Toutefois, la voie APR ne doit pas être thermodynamiquement favorisée en présence de dihydrogène dans le milieu.

Le glycéraldéhyde (GLA), produit par la déshydrogénation du glycérol, est formé en quantité significative en présence de Pt/Al₂O₃ sous atmosphère N₂, ce catalyseur montrant également le meilleur rendement en H₂. Ce catalyseur présente donc de meilleures propriétés déshydrogénantes que les autres catalyseurs dans ces conditions opératoires.

Les sélectivités en diols et mono-alcools en C₃ (1,2-PD, 1,3-PD, 1P, 2P) sont systématiquement plus importantes sous H₂ pour tous les catalyseurs. Toutefois, après 6 h de réaction, les sélectivités en 1,2-PD obtenues avec les catalyseurs Pt/TiO₂ et Pt/Al₂O₃-5,5%SiO₂ testés sous atmosphère N₂ sont finalement plus élevées que celles associées aux systèmes Pt/Al₂O₃, Pt/S20 et Pt/S40 sous atmosphère H₂. A 10% de conversion sous N₂, les alcools présents en plus grosse quantité en phase aqueuse sont les composés en C₂ (éthylène glycol et éthanol), et le méthanol dans le cas des deux supports SIRAL. Cette formation particulière de méthanol peut être due à la présence d'une grande quantité de sites acides sur ces oxydes comparés aux autres. En effet, les caractérisations précédentes (Chapitre III) ont montré que ces supports possédaient à la fois la plus forte acidité de Lewis (comparable à l'Al₂O₃) et la plus importante acidité de Brønsted (deux fois plus importante que sur les autres supports). La présence d'une telle concentration de sites acides peut promouvoir les ruptures de liaisons C-C par un mécanisme de craquage acide.

Sous les deux atmosphères, la formation de CO₂ est également observée en phase gaz issue des ruptures de liaisons C-C via des réactions de décarbonylation et/ou décarboxylation, et/ou de procédés de reformage associés à la réaction de Water Gas Shift. Il n'est pas à exclure qu'une partie du gaz CO₂ soit dissoute dans la phase aqueuse, cette quantité n'a pas pu être quantifiée du fait d'une perte notable liée à la procédure de prélèvement et d'analyse des échantillons liquides (diminution en température, filtration).

De plus, une production d'hydrocarbures saturés (HC) est obtenue sur tous les catalyseurs en plus ou moins grande quantité en fonction du support et de l'atmosphère utilisés. A 10% de conversion, la sélectivité maximale en HC est obtenue pour les catalyseurs Pt/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃-5,5%SiO₂ et Pt/S20 testés sous atmosphère N₂, mais cette valeur reste plutôt faible (5-6%). Après 6 h de réaction, la production d'hydrocarbures saturés est finalement la plus élevée sur le catalyseur Pt/TiO₂ (300) sous atmosphère N₂ (S_{HC} ≈ 9% pour une conversion de glycérol de 43%). Il peut être ajouté que d'autres produits sont détectés dans des quantités restant limitées et variables suivant les catalyseurs (nommés "Autres" dans le Tableau 24), à savoir de l'éthylène, du propène, de l'acroléine, du propanal et de l'acide acétique.

IV – Hydrogénolyse du glycérol sur catalyseurs à base de Pt

Par ailleurs, il faut préciser que le bilan carbone (analyse COT) ne boucle pas toujours : sur un test normal, le bilan carbone se situe entre 80 et 100%. Cette perte de carbone dans le bilan est probablement due à une somme de pertes à l'échantillonnage et d'erreurs analytiques (notamment problème du CO₂ dissous discuté auparavant). En analyse CLHP, quelques produits minoritaires restent également à ce jour non identifiés.

Les performances catalytiques des différents systèmes catalytiques obtenues en fin de réaction (après 6 h) sont présentées sur la Figure 50, avec les sélectivités détaillées pour les différents produits en C₃, issus de ruptures sélectives des liaisons C-O (1,2-PD et 1,3-PD, 1P+2P, Propane et Autres C₃).

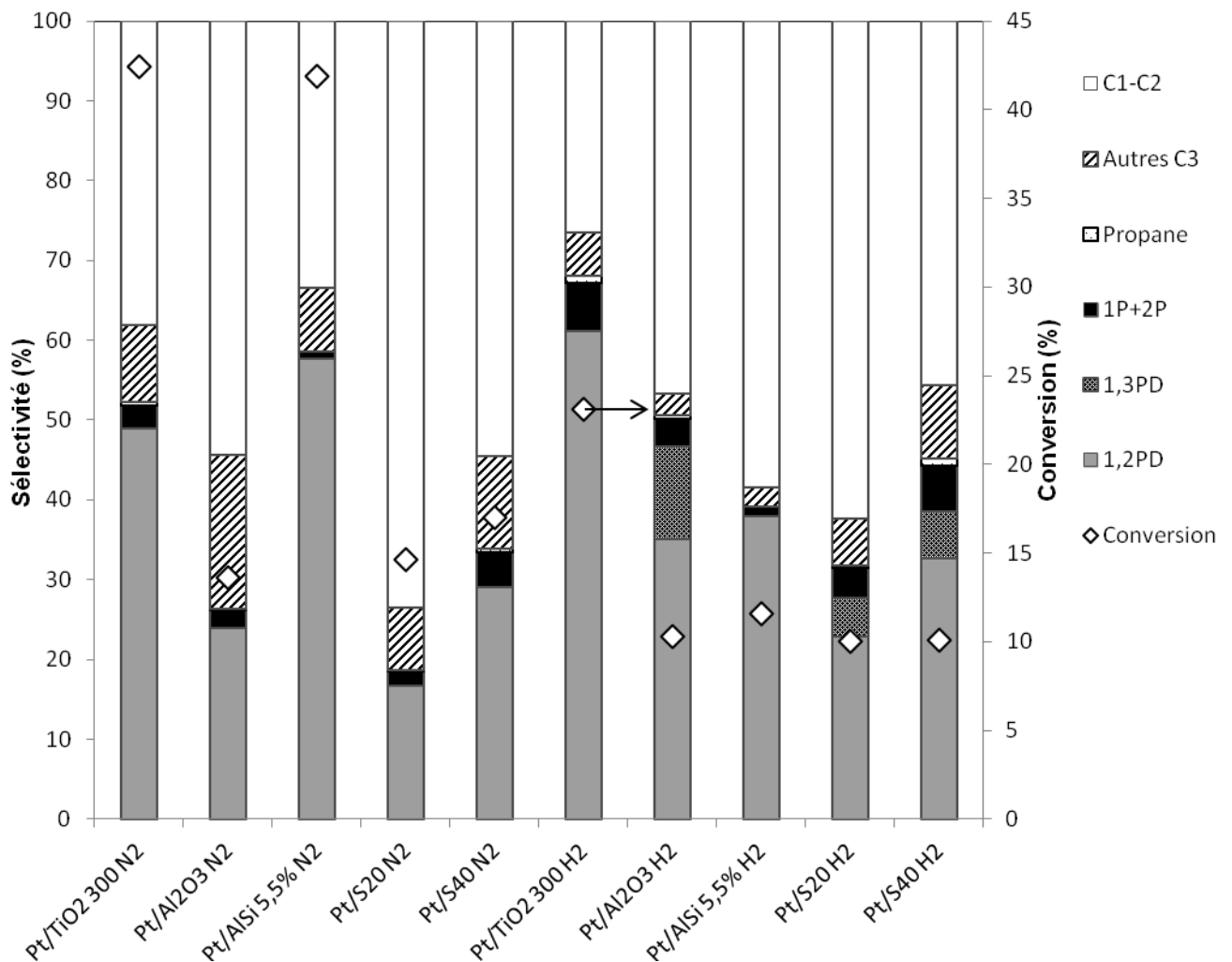


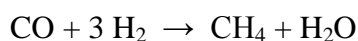
Figure 50 : Performances catalytiques des catalyseurs à base de Pt obtenus après 6 h de réaction lors de la transformation du glycérol sous N₂ et H₂.

Pour les catalyseurs supportés sur lesquels la conversion du glycérol excède tout juste les 10% en fin de réaction, les résultats donnés en Figure 50 sont sensiblement similaires aux

données précédentes présentées dans le Tableau 24. Après 6 h de réaction, les catalyseurs Pt/TiO₂ (300) et Pt/Al₂O₃-5,5%SiO₂ sont les systèmes les plus sélectifs en produits de type C₃, avec une sélectivité dépassant les 62% et atteignant un maximum de 73% dans le cas du support TiO₂ testé sous atmosphère H₂. Toutefois, la conversion du glycérol étant plus faible dans ce dernier cas, les performances en terme de rendement en composés C₃ en fin de réaction sont donc les meilleures pour les deux catalyseurs Pt/TiO₂ (300) et Pt/Al₂O₃-5,5%SiO₂ testés sous atmosphère N₂.

Ces produits en C₃ sont principalement constitués de 1,2-PD (sélectivité ≥ 49%). La sélectivité en propanols (1P+2P) reste faible (< 6%), comme sur les autres catalyseurs, ainsi que celle en propane (de l'ordre de 1%).

En effet, la quantité d'hydrocarbures saturés produite lors de la réaction d'hydrogénolyse du glycérol est assez limitée comme vue précédemment (Tableau 24), et est constituée d'un mélange de propane, éthane et méthane. La Figure 51 montre la distribution de ces hydrocarbures saturés obtenus avec les différents catalyseurs à 6 h de réaction. Sous atmosphère N₂, le méthane est le principal hydrocarbure formé quelle que soit la nature du catalyseur, alors que la formation d'éthane et surtout de propane reste très limitée. Cette distribution largement en faveur du méthane pourrait s'expliquer par des réactions d'hydrogénolyses multiples convertissant les alcanes en C₃ en alcanes en C₂ puis en méthane. Le platine n'est toutefois pas connu pour posséder un fort pouvoir hydrogénolysant. Un mécanisme de méthanation du CO, produit par la voie APR ou par décarbonylation du glycérol ou des intermédiaires réactionnels, est également possible selon la réaction :



Sous atmosphère H₂, la proportion de méthane diminue au profit du propane et de l'éthane, notamment pour le catalyseur Pt/S40, mais surtout sur le système Pt/TiO₂ (300).

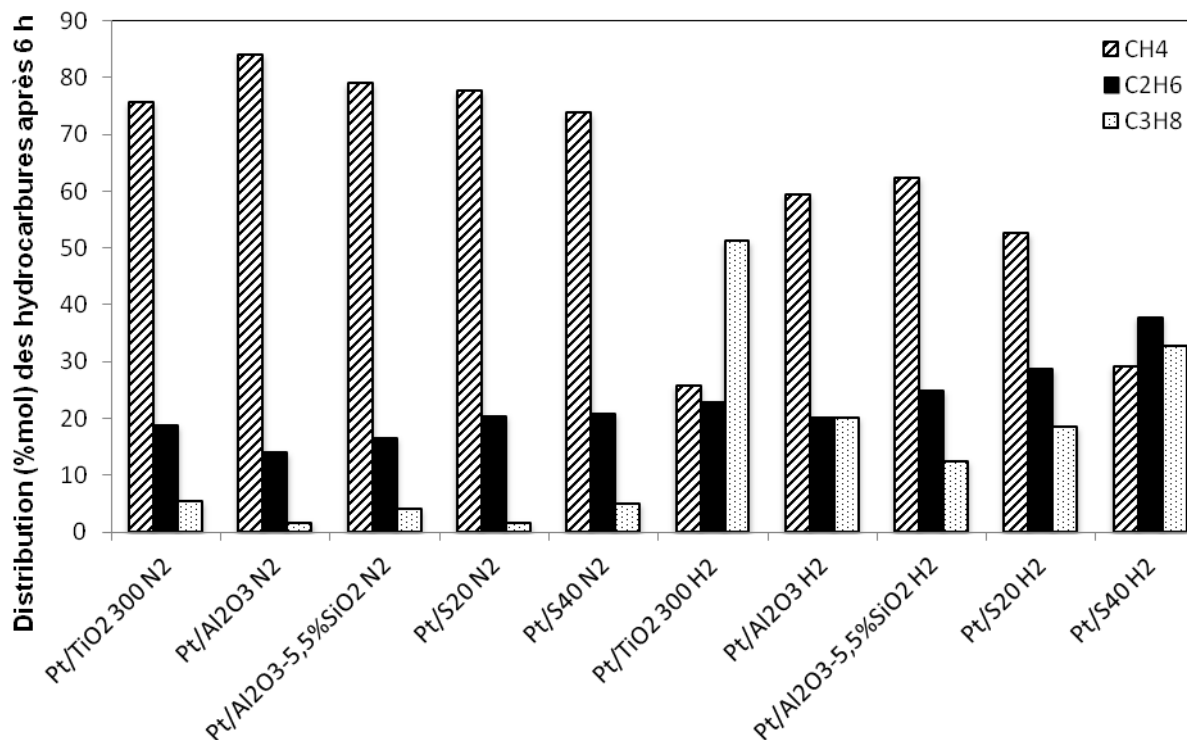


Figure 51 : Distribution (%mol) des hydrocarbures saturés après 6 h de réaction obtenue sur les catalyseurs à base de Pt lors de la transformation du glycérol sous N₂ ou H₂.

Finalement, les performances des catalyseurs à base de Pt en transformation du glycérol en phase aqueuse sont liées à la nature du support utilisé qui module la dispersion de la phase métallique, les interactions métal-support, les propriétés électroniques des particules métalliques et les propriétés acides du catalyseur. Parmi les différents supports étudiés, le dioxyde de titane conduit à un catalyseur à base de Pt à la fois le plus sélectif en propanediol et propanol, et également le plus apte à maintenir la chaîne carbonée sans ruptures de liaisons C-C jusqu'à la formation du propane, et cela en travaillant sous atmosphère H₂. Ainsi, les réactions successives de déshydratation/hydrogénation entraînant les ruptures sélectives des liaisons C-O semblent favorisées sur le système Pt/TiO₂. Seules les performances du catalyseur Pt/TiO₂ (300) ont été décrites précédemment, l'influence d'une augmentation de température de réduction jusqu'à 500°C dans le cas de ce support aux propriétés réductibles faisant l'objet du prochain paragraphe.

IV.4 Effet de la température de réduction sur les performances des catalyseurs Pt/TiO₂

La température de réduction du catalyseur Pt/TiO₂ a un impact direct sur la conversion du glycérol. En effet, les conversions sont nettement meilleures lorsque le catalyseur est activé à une température de réduction plus importante (500°C) passant alors après 6 h de réaction de 43 à 95% sous N₂ et de 23 à 55% sous H₂ (Figure 52).

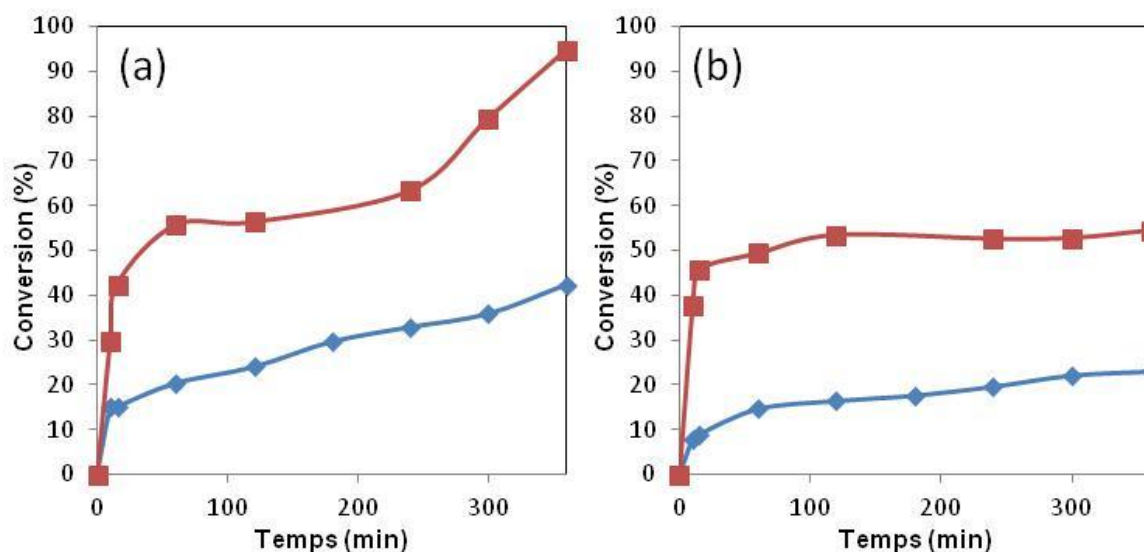
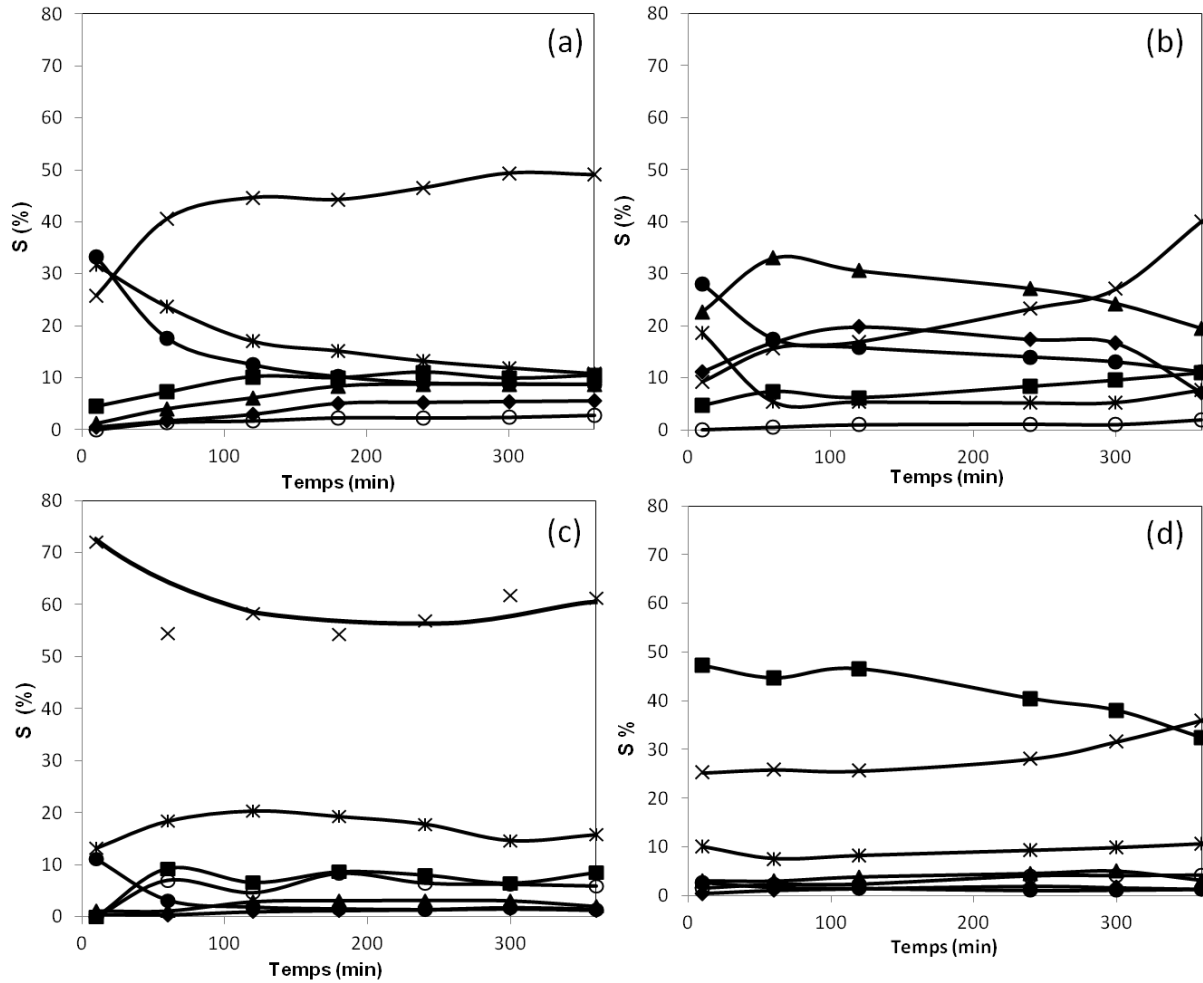


Figure 52 : Conversion du glycérol en fonction du temps pour les catalyseurs Pt/TiO₂ sous atmosphère (a) N₂ et (b) H₂. Légende : température de réduction à ♦ 300°C, ■ 500°C.

Ce comportement pourrait être lié aux propriétés réductibles du support TiO₂, et à la présence d'espèces de support partiellement réduites TiO_x (x < 2) capables d'activer la molécule de glycérol et les intermédiaires réactionnels. Par ailleurs, l'étude préliminaire a montré que le catalyseur Pt/TiO₂ (500) présentait une bonne stabilité de sa phase métallique au cours du test de transformation du glycérol, encore meilleure que celle du système Pt/TiO₂ (300) (Tableau 23).

Les sélectivités en produits majoritaires obtenues en fonction du temps de réaction sont présentées sur les Figures 53 sous les deux atmosphères et pour les deux températures de réduction du support TiO₂.



**Figure 53 : Sélectivités S(%) en fonction du temps de réaction lors de l'hydrogénolyse du glycérol sur Pt/TiO₂ (300) (a) N₂ (c) H₂ et sur Pt/TiO₂ (500) (b) N₂ (d) H₂.
 Légende : ● acétol, × 1,2-PD, ○ 1P, * EG, ■ EtOH, ◆ CO₂, ▲ HC saturés.**

Il apparaît que la température de réduction du support TiO₂ a également un effet notable sur la sélectivité.

Sous atmosphère N₂, le propane-1,2-diol, produit majoritaire obtenu avec le Pt/TiO₂ réduit à 300°C, voit sa sélectivité fortement diminuer après la réduction à 500°C même si celle-ci augmente en fin de réaction. La sélectivité en acétol chute au cours du temps pour les deux catalyseurs.

En ce qui concerne les produits de rupture C-C, les sélectivités en éthylène glycol et éthanol sont moyennement affectées par la température de réduction du catalyseur. En revanche, les sélectivités en hydrocarbures saturés, majoritairement composés de méthane, et en CO₂ sont fortement augmentées sur l'échantillon Pt/TiO₂ (500).

Sous atmosphère H_2 après réduction du catalyseur à $500^\circ C$, la sélectivité en propane-1,2-diol est diminuée au profit de la sélectivité en éthanol. Sous cette atmosphère, la formation de composés en C_2 [éthylène glycol et éthanol, surtout sur l'échantillon Pt/TiO₂ (500)] n'est pas accompagnée par une production notable de produits en C_1 (CO₂, CH₄) comme observée sous atmosphère N₂. Ceci confirme que la voie APR, productrice de CO₂, voire de CH₄ par méthanation du CO éventuellement formé, n'est pas favorisée en présence de H₂ introduit dans l'autoclave.

Par ailleurs, ces résultats semblent indiquer que des produits en C_1 , présents en solution aqueuse, n'ont pas pu être identifiés au cours de l'analyse, comme par exemple du CO₂ dissous ou du formaldéhyde.

L'influence de la température de réduction du catalyseur Pt/TiO₂ sur la distribution en hydrocarbures saturés, est présentée sur la Figure 54 après 6 h de réaction, sous les deux atmosphères N₂ et H₂.

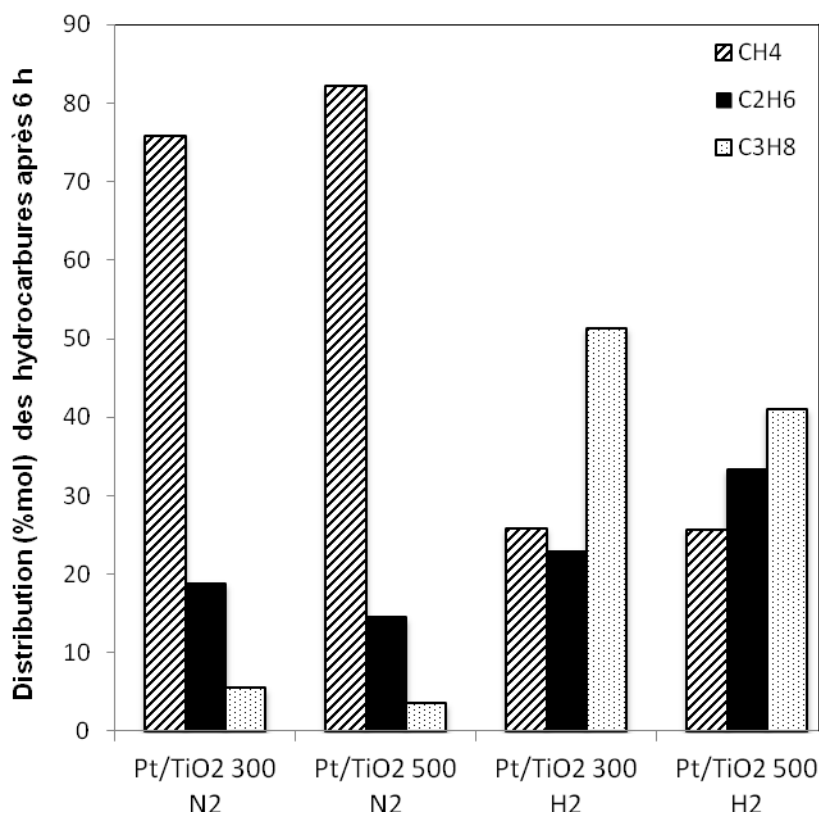


Figure 54 : Distribution (%mol) des hydrocarbures saturés après 6 h de réaction obtenue sur les catalyseurs de Pt/TiO₂ lors de la transformation du glycérol sous N₂ ou H₂.

Sous atmosphère N₂, la proportion du méthane, principal hydrocarbure formé, augmente avec la température de réduction du catalyseur et la formation de propane est diminuée. Une augmentation des réactions de méthanation et/ou d'hydrogénolyses multiples au détriment de la formation d'éthane et propane est donc observée lorsque la température de réduction est augmentée.

Sous atmosphère H₂, la proportion de méthane reste inchangée avec une température de réduction plus importante, mais une diminution de la formation de propane en faveur d'éthane est observée.

Ces observations confirment que l'augmentation de la température de réduction du catalyseur Pt/TiO₂ n'a pas d'effet bénéfique sur la sélectivité en produits en C₃, même si une augmentation de la conversion du glycérol est observée.

Le gain en activité obtenu avec le catalyseur Pt/TiO₂ lorsque sa température de réduction passe de 300 à 500°C, semble donc être plutôt lié à la présence de nouveaux sites actifs pour les réactions de ruptures de liaison C-C. Ces nouveaux sites doivent résulter de la réduction partielle du support TiO₂, et de la formation d'espèces TiO_x (x < 2) à l'interface métal-support.

Toutefois, en terme de rendement en propane-1,2-diol, l'échantillon Pt/TiO₂ (500) est de loin le plus performant de tous les catalyseurs testés, avec des rendements égaux à 38% et 19%, respectivement sous atmosphère N₂ et H₂, après 6 h de réaction. En revanche, le rendement en propane reste toujours très faible, ne dépassant pas les 1%. Sur tous les catalyseurs à base de Pt, le glycérol peut donc subir une première étape de déshydratation/hydrogénation conduisant aux diols en C₃ (majoritairement propane-1,2-diol), puis de façon moindre une seconde étape du même type menant aux mono-alcools en C₃ (majoritairement propan-1-ol), mais la dernière étape sélective formant le propane est quasi-inexistante.

IV.5 *Hydrogénolyse du propane-1,2-diol*

Dans les conditions opératoires choisies, la conversion du glycérol s'avère assez faible, notamment sur les catalyseurs Pt/Al₂O₃ et Pt/Al₂O₃-SiO₂, quelle que soit l'atmosphère utilisée au cours du test.

Afin de comprendre l'origine de cette limitation cinétique, il a été choisi de remplacer la charge de glycérol par un intermédiaire réactionnel formé au cours du test à savoir le propane-1,2-diol. Deux catalyseurs ont été utilisés pour cette étude : Pt/S20, système conduisant à des sélectivités faibles en 1,2-PD, et Pt/TiO₂ (300), catalyseur présentant au contraire des sélectivités élevées en ce produit sous les deux atmosphères (N₂ et H₂) (Figure 50).

L'atmosphère utilisée pour cette étude est H_2 , les conditions de température et pression ne variant pas (210°C, 60 bar de pression totale).

La Figure 55 compare les conversions du propane-1,2-diol et celles du glycérol obtenues sur les deux catalyseurs en fonction du temps. Il peut être observé que le propane-1,2-diol est converti à 49% et 61% après 6 h de réaction en présence respectivement des catalyseurs Pt/TiO₂ (300) et Pt/S20, alors que les conversions du glycérol n'étaient que de 23% et 10% sur ces mêmes catalyseurs. La transformation du glycérol en propane-1,2-diol paraît donc être une étape limitante au cours du procédé d'hydrogénolyse du glycérol en phase aqueuse. L'activation du diol est en effet plus facile que celle du triol.

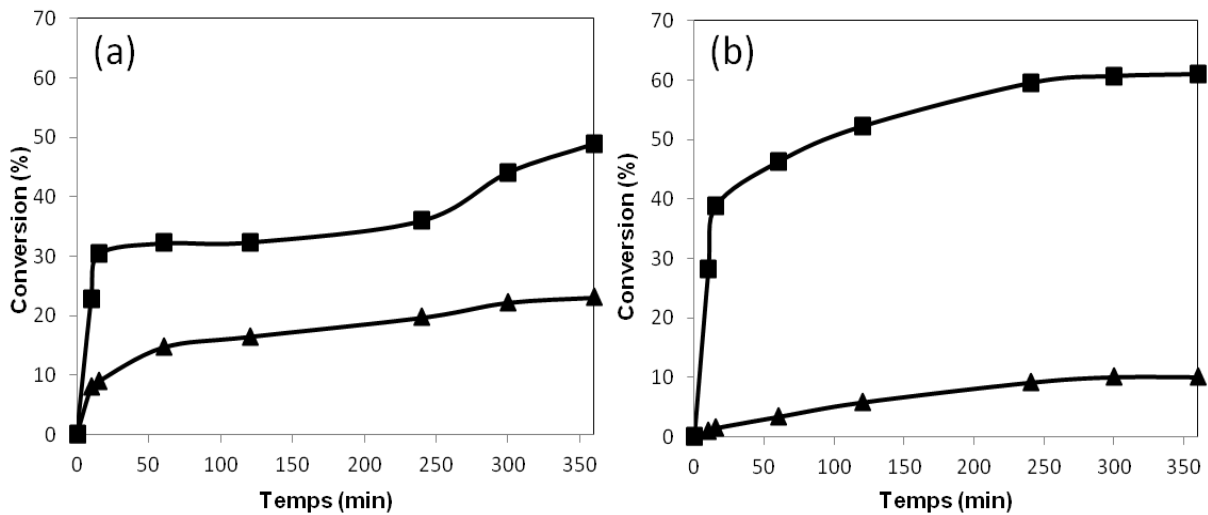


Figure 55 : Conversion du propane-1,2-diol (■) et du glycérol (▲) en fonction du temps pour les catalyseurs (a) Pt/TiO₂ (300) et (b) Pt/S20 sous atmosphère H_2 .

Les Figures 56 présentent les sélectivités en produits principaux obtenues en fonction du temps lors de la transformation du propane-1,2-diol sur les deux catalyseurs. De façon à pouvoir faire des comparaisons, les mêmes courbes sont reportées dans le cas de la charge glycérol. De plus, la Figure 57 donne les distributions des hydrocarbures saturés obtenues dans chaque cas.

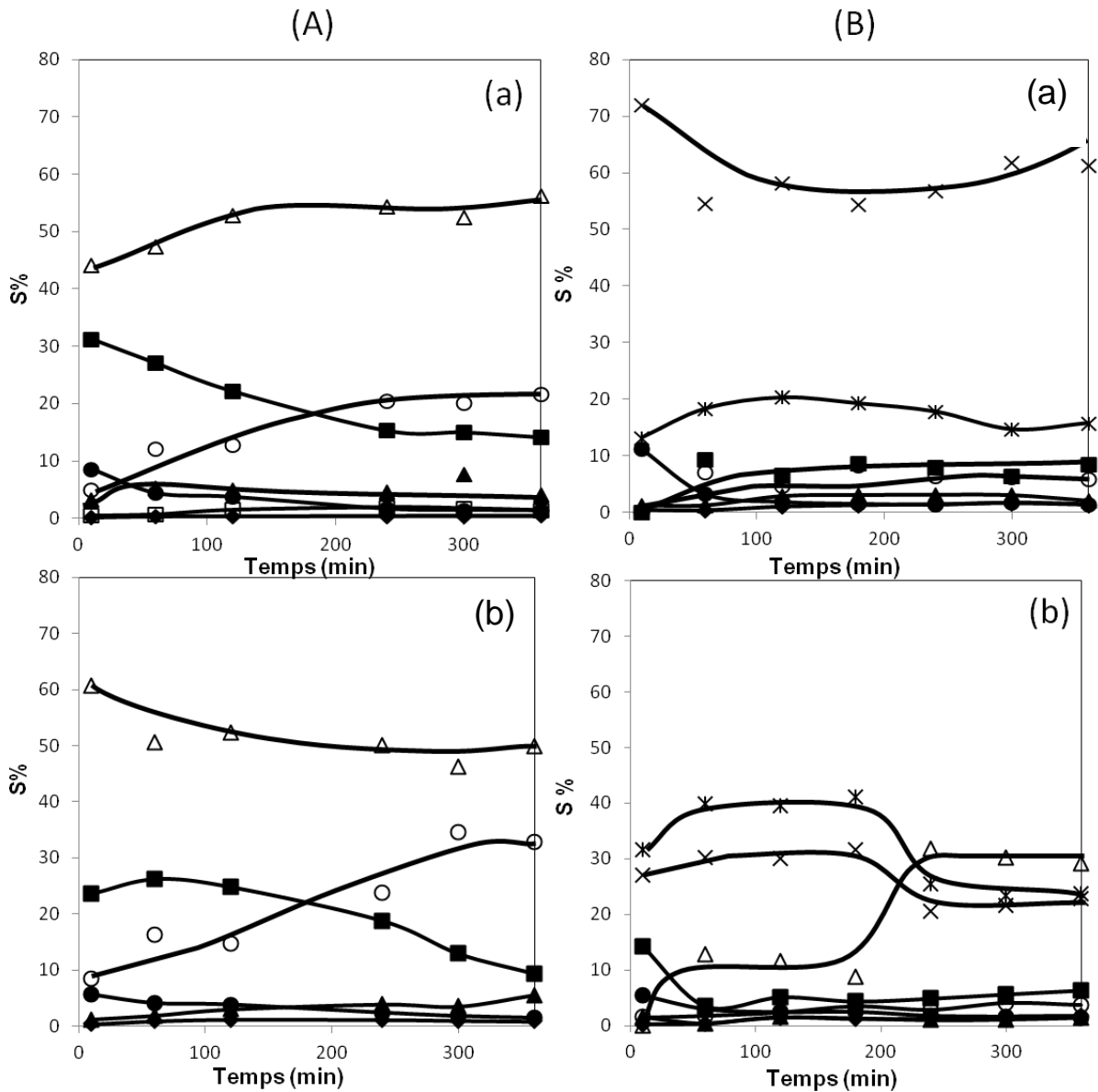


Figure 56 : Sélectivités S% en fonction du temps lors de la transformation du (A) propane-1,2-diol et (B) glycérol avec (a) Pt/TiO₂ (300), (b) Pt/S20.

Légende : ● acétol, × 1,2-PD, ○ 1P, □ 2P, *EG, ■ EtOH, Δ MeOH, ◆ CO₂, ▲ HC saturés.

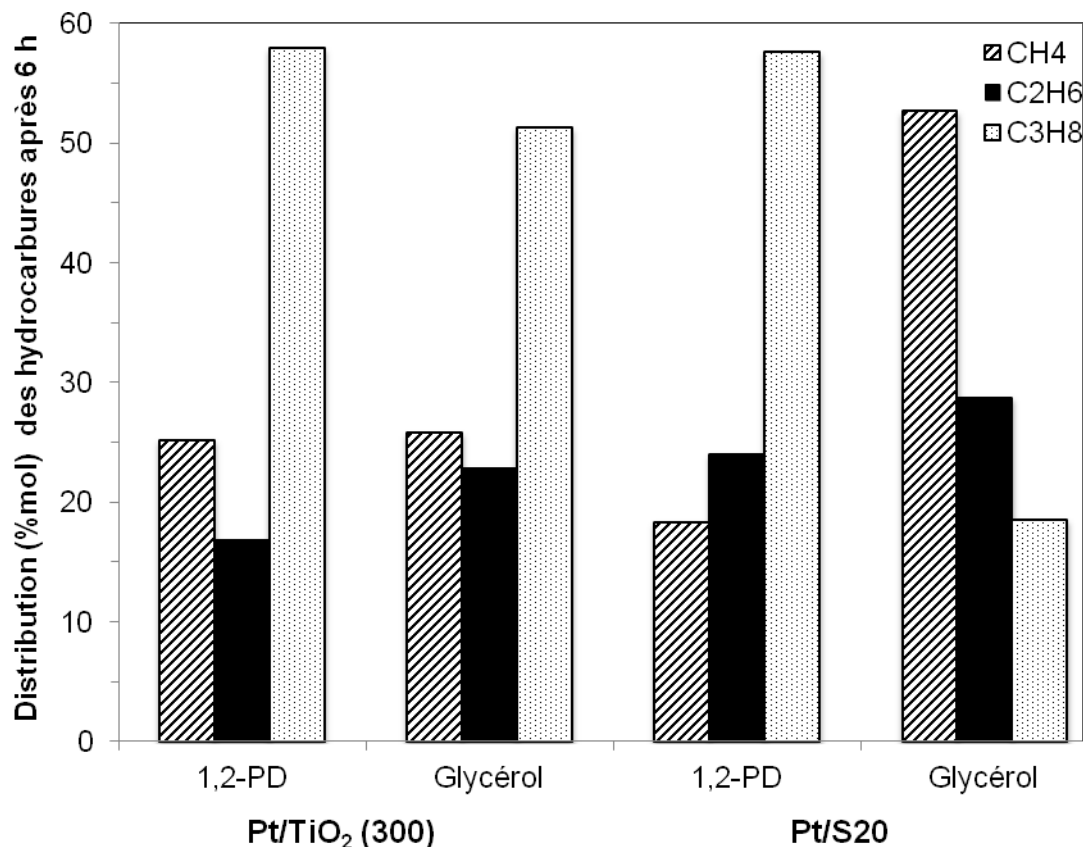


Figure 57 : Distribution (%mol) des hydrocarbures saturés après 6 h de réaction obtenue sur les catalyseurs Pt/TiO₂ et Pt/S20 lors de la transformation du 1,2-PD ou du glycérol sous H₂.

Quel que soit le catalyseur utilisé, la réaction de transformation du propane-1,2-diol en phase aqueuse s'oriente vers des ruptures de liaisons C-C, avec la formation dès le départ de méthanol et d'éthanol principalement, laissant supposer une rupture de liaison entre les deux carbones fonctionnalisés. En parallèle, de l'acétol est également formé initialement en moindre proportion avant d'être consommé peu à peu au cours de la réaction. L'acétol est formé par déshydrogénation du propane-1,2-diol, réaction non favorisée en présence de H₂. Enfin, la formation de mono-alcools en C₃ (propan-1-ol essentiellement) est observée, avec une quantité minoritaire en début de réaction mais qui augmente avec le temps. La production d'hydrocarbures saturés (HC) est quant à elle très limitée sur les deux catalyseurs, avec une distribution toutefois en faveur du propane (Figure 57).

Par comparaison des Figures 56A et 56B, il est possible de tirer quelques informations sur le mécanisme de transformation du glycérol en phase aqueuse :

- sur le catalyseur Pt/TiO₂ (300), la voie majoritaire de transformation du glycérol correspond à la déshydratation/hydrogénation en 1,2-PD. Sur le catalyseur Pt/S20 présentant une plus forte acidité, cette même voie existe mais est en compétition avec un mécanisme de rupture de liaison C-C conduisant à des proportions de composés en C₃ et C₂ assez comparables au départ (Figure 56B).
- la seconde étape de déshydratation/hydrogénation conduisant aux mono-alcools en C₃ n'est pas une voie majoritaire à partir du propane-1,2-diol (comme intermédiaire réactionnel en partant du glycérol comme réactif initial, ou directement introduit comme charge de départ). Le 1,2-PD subit sélectivement une rupture de la liaison C-C située en position 1 et 2, entraînant la formation d'éthanol et de méthanol (sans formation d'éthylène glycol), et cela sur les deux catalyseurs testés (Figure 56A).
- la présence d'éthylène glycol observée lors de la transformation du glycérol est donc issue d'une rupture de liaison C-C du glycérol, et non de l'intermédiaire 1,2-PD.
- l'étape de transformation du 1,2-PD en propan-1-ol (principal mono-alcool en C₃ observé) correspond à une perte du groupement hydroxyle en milieu de chaîne carbonée. La perte du dernier groupement hydroxyle par une ultime étape de déshydratation/hydrogénation conduisant au propane s'avère très minoritaire.

Par ailleurs, il a été observé que les accessibilités métalliques des deux catalyseurs au Pt évoluaient peu après la réaction d'hydrogénolyse du propane-1,2-diol, ce qui n'était pas le cas lors du test en présence de glycérol avec le catalyseur Pt/S20.

L'absence de glycérol dans le milieu, ou d'intermédiaires particuliers comme l'éthylène glycol, pourrait expliquer cette différence. Le pH final des mélanges réactionnels après test de transformation du 1,2-PD est également acide, mais toutefois un peu moins qu'avec le glycérol (autour de 3,6 comparé à 3,0 avec le glycérol).

IV.6 *Conclusion*

Ce chapitre portait sur le comportement des catalyseurs à base de Pt en hydrogénolyse du glycérol.

Une étude préliminaire sur l'effet du milieu aqueux a montré un phénomène de frittage des particules métalliques induit par la présence d'eau dans des conditions normales de température et de pression ($T^{\circ}_{\text{ambiante}}$, P_{atm}).

Après contact avec l'eau, tous les catalyseurs étudiés présentent une taille moyenne de particules de l'ordre de 3,0 nm, quelle que soit la nature du support et donc quel que soit l'état initial de dispersion de la phase métallique (rappel sur catalyseur frais, $Pt_S/Pt_M : Pt/TiO_2 \ll Pt/Al_2O_3 \approx Pt/Al_2O_3-SiO_2$).

Les catalyseurs ont été évalués en transformation du glycérol en phase aqueuse à 210°C et sous 60 bar de pression totale en réacteur fermé (atmosphère N_2 ou H_2).

Un suivi des caractéristiques des catalyseurs avant et après test catalytique a permis de montrer une accentuation du phénomène de frittage des particules métalliques lors des tests sous N_2 . De plus, il a été observé des transformations structurales et texturales notables dans le cas du support alumine (hydratation conduisant à la formation de boehmite).

Aussi, le support TiO_2 a été identifié comme étant celui conduisant à la meilleure stabilité de la phase métallique dans les conditions de réaction utilisées.

Parmi les différents catalyseurs au Pt étudiés, ceux supportés sur TiO_2 et $Al_2O_3-5,5\%SiO_2$, testés sous atmosphère N_2 , sont les systèmes les plus actifs, en conversion du glycérol, avec des conversions atteignant tout juste 40% après 6 h de réaction. La meilleure sélectivité en produits en C_3 (propanediol, propanol) issus d'une ou deux étapes de déshydratation/hydrogénation sur des sites acides et métalliques respectivement est obtenu sur le catalyseur Pt/TiO_2 (300) sous atmosphère H_2 (sélectivité proche de 70%). Ces produits majoritairement constitués de 1,2-PD et 1P peuvent être valorisés en produits chimiques. Ce catalyseur semble aussi le plus efficace pour garder la chaîne carbonée intacte sans rupture de liaisons C-C jusqu'à la formation de propane, formation restant toutefois très limitée.

Le support TiO_2 étant connu pour ses propriétés réductibles, le catalyseur Pt/TiO_2 a été également étudié après réduction à plus haute température (500°C au lieu de 300°C). Lors de la transformation du glycérol, le catalyseur Pt/TiO_2 (500) conduit à une conversion plus importante mais à une sélectivité en produits en C_3 plus faible. La présence de nouveaux sites actifs, probablement générés par la réduction partielle du support (effet SMSI), et impliqués dans les réactions de ruptures de liaison C-C, peut expliquer ce comportement.

Afin de comprendre l'origine de la limitation cinétique lors de l'hydrogénolyse du glycérol, l'hydrogénolyse du propane-1,2-diol a été réalisée en présence des deux catalyseurs Pt/S20 et Pt/TiO₂ (300) sous atmosphère H₂. La conversion de ce diol beaucoup plus importante que celle du glycérol peut laisser penser à une limitation cinétique lors des premières étapes de transformation du glycérol, à savoir sans doute lors de la première déshydratation en acétol, cet intermédiaire étant facilement converti ensuite par hydrogénation en 1,2-PD, surtout lors des tests effectués sous H₂. Toutefois, les coupures de liaisons C-C du propane-1,2-diol sont favorisées avec une formation importante d'éthanol et de méthanol. Une amélioration du procédé de transformation du glycérol sur les catalyseurs au Pt doit donc passer par (i) une amélioration de la première étape de déshydratation puis, (ii) une limitation des réactions de dégradation de l'intermédiaire 1,2-PD formé. Les catalyseurs Pt/TiO₂ semblent notamment prometteurs pour répondre à la première problématique (i), peut-être du fait d'un meilleur équilibre entre phase acide/phase métallique sur ce système.

Chapitre V

Hydrogénolyse du glycérol sur catalyseurs à base de Ru

V Hydrogénolyse du glycérol sur catalyseurs à base de Ru

V.1 Effet du milieu réactionnel sur les catalyseurs à base de Ru

V.1.1 Catalyseurs monométalliques

Les propriétés physico-chimiques (surface spécifique, volume poreux et accessibilité métallique) sont mesurées pour chaque catalyseur avant (frais) et après (usés) transformation du glycérol sous les deux atmosphères (N₂ ou H₂) (Tableau 25). Les conditions opératoires du test en autoclave restent inchangées par rapport au chapitre précédent : charge en glycérol = 4,5% en masse, T = 210°C, P = 60 bar. Entre les échantillons frais et usés, aucun lessivage notable de la phase métallique n'est observé.

Tableau 25 : Propriétés des catalyseurs à base de Ru avant (frais) et après (usés) transformation du glycérol en phase aqueuse à 210°C sous 60 bar de pression totale.

Catalyseurs	S _{sp} ^a (m ² .g ⁻¹)			V _p ^a (cm ³ .g ⁻¹)			Ru _S /Ru _T ^b (%)		
	Frais	Usés		Frais	Usés		Frais	Usés	
		N ₂	H ₂		N ₂	H ₂		N ₂	H ₂
Ru/TiO ₂ 300	48	46	49	0,21	0,24	0,18	5	6	10
Ru/TiO ₂ 500	44	41	42	0,13	0,23	0,22	4	5	5
Ru/Al ₂ O ₃	170	125	40	0,46	0,38	0,14	9	7	3
Ru/Al ₂ O ₃ -5,5%SiO ₂	271	258	261	0,46	0,47	0,49	5	5	6
Ru/S20	303	304	303	0,36	0,47	0,48	7	3	3
Ru/S40	372	325	329	0,66	0,75	0,75	4	4	4

^a surface spécifique (S_{sp}) et volume poreux (V_p) déterminés par mesure BET.

^b accessibilité déterminée par chimisorption de O₂ avec Ru_S : nombre d'atome de Ru de surface et Ru_T : nombre total d'atome de Ru.

Après tests catalytiques sous atmosphère N₂ ou H₂, les surfaces BET restent quasi constantes dans le cas des supports TiO₂ et SIRAL 20, et chutent légèrement (< 15%) pour les autres supports silice-alumine. Cette chute est plus notable dans le cas du support Al₂O₃, surtout sous atmosphère H₂. Ce phénomène déjà mis en évidence sur les catalyseurs à base de Pt est lié à l'influence du milieu réactionnel aqueux sur ce support, qui subit une transformation structurale par formation de boehmite (hydratation de l'alumine).

Comme nous l'avons vu au Chapitre III, tous les catalyseurs frais à base de Ru montrent une accessibilité métallique faible, entre 4 et 9%.

Après test catalytique, les accessibilités métalliques n'ont pas évoluées pour les catalyseurs Ru/Al₂O₃-5,5%SiO₂ et Ru/S40. Des diminutions plus ou moins importantes sont observées sur les catalyseurs supportés sur Al₂O₃ et S20 selon l'atmosphère utilisée au cours du

test. Comme dans le cas du platine, la phase métallique du Ru semble la plus stable sur le support TiO_2 , seul support conduisant à une légère augmentation de l'accessibilité à l'oxygène après le test catalytique, notamment dans le cas de l'atmosphère H_2 .

L'analyse élémentaire révèle une quantité de carbone déposé sur les catalyseurs usés pouvant être plus importantes que sur les systèmes à base de Pt. Les valeurs obtenues sont au maximum égales à 1,6% en masse : un léger empoisonnement de la phase métallique par un dépôt de carbone peut donc expliquer partiellement les diminutions de surfaces accessibles.

Les pH du milieu réactionnel après réaction sont également de l'ordre de 3, ce qui confirme une acidité certaine du milieu comme dans le cas de l'étude des catalyseurs au Pt. Cette acidité légèrement variable suivant les échantillons testés peut expliquer les différents comportements de la phase métallique de Ru selon la nature du support et de l'atmosphère utilisée au cours du test.

V.1.2 Catalyseurs bimétalliques RuSn

Les catalyseurs bimétalliques contenant 3% de Ru et 0,2% de Sn préparés par les trois techniques (IS : imprégnation successive, CI : coimprégnation, RC : réduction catalytique) sur les supports SIRAL 20 et TiO_2 ont également été caractérisés à l'état usé. Les résultats obtenus en termes de surface spécifique et d'accessibilité métallique sont répertoriés dans le Tableau 26.

Pour les deux supports, les surfaces BET et volumes poreux varient peu après le test catalytique sous H_2 et augmentent même légèrement dans certains cas.

Aucune modification structurale notable n'est donc observée pour ces catalyseurs. Les accessibilités métalliques restent plutôt stables après transformation du glycérol, et sont toujours très faibles. Les analyses élémentaires de C montrent la présence de dépôts carbonés entre 1,2 et 2,8% en masse [sauf sur le catalyseur RuSn/S20 CI (500), < 0,1%]: des intermédiaires réactionnels se sont donc déposés d'une manière légèrement plus importante qu'en présence des catalyseurs monométalliques pour lesquels les teneurs en C étaient inférieures à 1,6%.

Les pH des mélanges réactionnels en fin de réaction sont comme pour les autres catalyseurs de l'ordre de 3.

Tableau 26 : Propriétés des catalyseurs monométalliques 3%Ru et bimétalliques 3%Ru-0,2%Sn supportés sur SIRAL 20 et TiO₂ avant (frais) et après (usés) transformation du glycérol en phase aqueuse sous atmosphère H₂ (T = 210°C, P = 60 bar).

Catalyseurs	S _{sp} ^a (m ² .g ⁻¹)		V _p ^a (cm ³ .g ⁻¹)		Ru _s /Ru _T ^b (%)	
	Frais	Usés	Frais	Usés	Frais	Usés
Ru/S20	303	303	0,36	0,48	7	3
Ru-Sn/S20 IS (300)	293	267	0,35	0,41	1	2
Ru-Sn/S20 IS (500)	261	245	0,35	0,40	1	3
Ru-Sn/S20 CI (300)	309	360	0,47	0,70	0,5	0,5
Ru-Sn/S20 CI (500)	324	360	0,54	0,67	4	5
Ru-Sn/S20 RC (300)	255	274	0,35	0,43	2	5
Ru-Sn/S20 RC (500)	n.d.	240	n.d.	0,39	5	4
Ru/TiO ₂ (300)	48	49	0,21	0,18	5	10
Ru-Sn/TiO ₂ IS (300)	36	49	0,23	0,26	9	10
Ru-Sn/TiO ₂ IS (500)	36	46	0,22	0,28	5	5
Ru-Sn/TiO ₂ CI (300)	49	43	0,22	0,23	5	11
Ru-Sn/TiO ₂ CI (500)	35	37	0,21	0,22	3	1
Ru-Sn/TiO ₂ RC (300)	47	48	0,25	0,27	6	5
Ru-Sn/TiO ₂ RC (500)	46	50	0,21	0,31	7	8

^a surface spécifique (S_{sp}) et volume poreux (V_p) déterminés par mesure BET.

^b accessibilité déterminée par chimisorption de O₂ avec Ru_s : nombre d'atome de Ru de surface et Ru_T : nombre total d'atome de Ru.

n.d. : non déterminé.

V.2 Hydrogénolyse du glycérol sur catalyseur à base de Ru

V.2.1 Catalyseurs monométalliques

Les conversions du glycérol en phase aqueuse en fonction du temps sont présentées sur la Figure 58 sous atmosphère N₂, et sur la Figure 59 sous atmosphère H₂. Pour tous les catalyseurs à base de Ru, les meilleures conversions sont obtenues sous atmosphère H₂, ce qui n'était pas le cas avec les systèmes catalytiques à base de Pt supporté pour lesquels l'inverse avait pu être observé. Les mécanismes semblent donc d'ors et déjà différer selon la nature de la phase métallique.

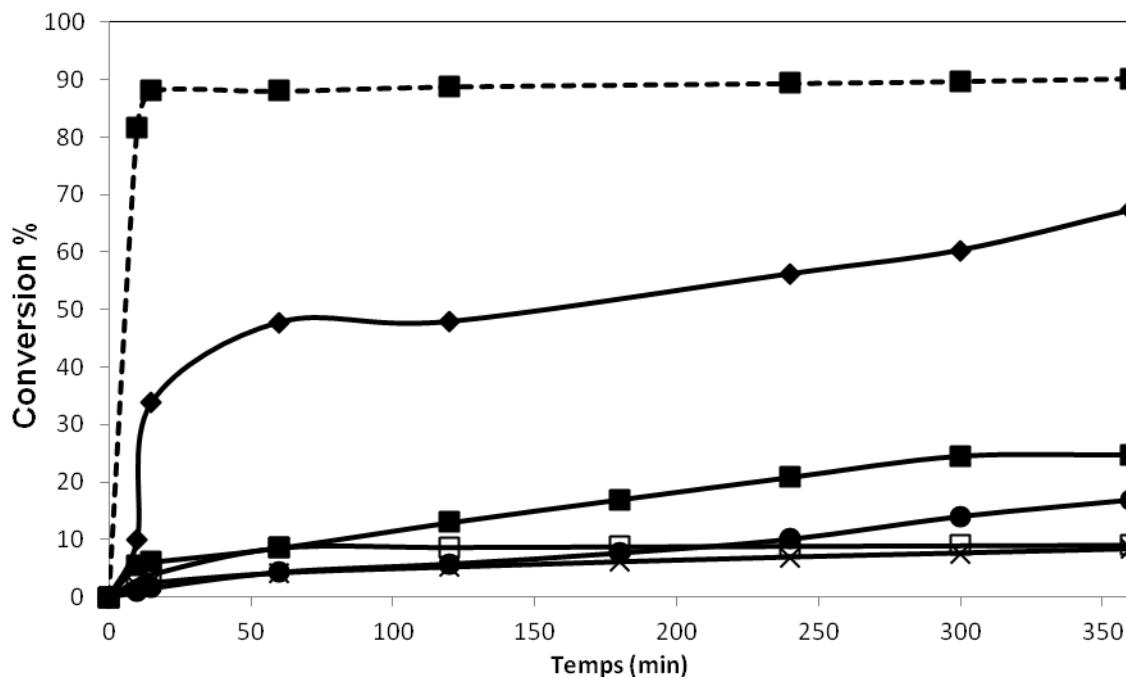


Figure 58 : Conversion du glycérol en fonction du temps pour les catalyseurs à base de Ru sous atmosphère N₂. [■ : Ru/TiO₂ (trait plein : T°_{réduction} 300°C, trait pointillé : T°_{réduction} 500°C) ; ● Ru/Al₂O₃, ◆ Ru/Al₂O₃-5,5%SiO₂, □ Ru/S20, × Ru/S40].

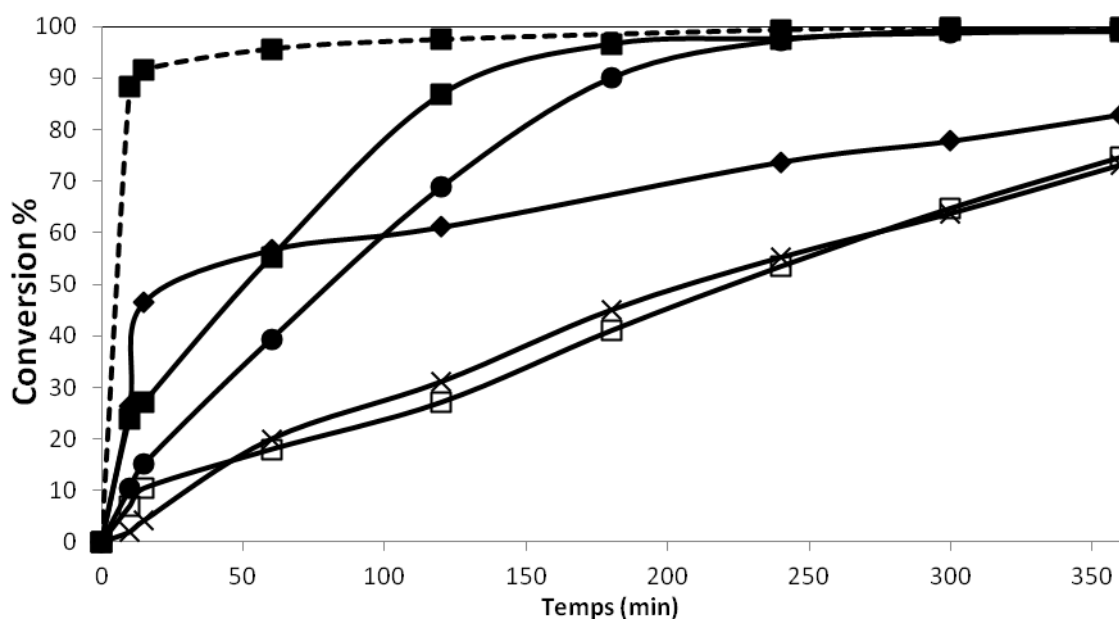


Figure 59 : Conversion du glycérol en fonction du temps pour les catalyseurs à base de Ru sous atmosphère H₂. [■ : Ru/TiO₂ (trait plein : T°_{réduction} 300°C, trait pointillé : T°_{réduction} 500°C) ; ● Ru/Al₂O₃, ◆ Ru/Al₂O₃-5,5%SiO₂, □ Ru/S20, × Ru/S40].

Le catalyseur supporté sur Al₂O₃-5,5%SiO₂ ne se comporte pas de la même manière que les autres catalyseurs supportés sur alumines-silices de type SIRAL : les conversions sont plus importantes avec ce support, ce qui avait été remarqué précédemment dans le cas du Pt sous

atmosphère N_2 (Chapitre IV). Le cas du support Al_2O_3 est également particulier, conduisant à un catalyseur Ru/Al_2O_3 relativement actif mais uniquement sous atmosphère H_2 .

De plus, l'augmentation de la température de réduction pour les catalyseurs Ru supportés sur TiO_2 a le même effet que pour les catalyseurs à base de Pt. En effet, la conversion du glycérol augmente lorsque la température de réduction est plus importante.

Finalement, que la phase métallique soit constituée de Ru ou de Pt, les catalyseurs les plus actifs parmi ceux étudiés, s'avèrent être ceux déposés sur TiO_2 et activés à $500^\circ C$, et les moins actifs systématiquement ceux supportés sur SIRAL 20 et SIRAL 40.

Par ailleurs, le phénomène de désactivation observé sur les catalyseurs Pt/Al_2O_3 et $Pt/Al_2O_3-SiO_2$ se retrouve de nouveau ici, notamment pour l'échantillon $Ru/Al_2O_3-5,5\%SiO_2$. La présence de dépôt de carbone en fin de réaction a été signalée précédemment ($\%C \leq 1,6\%$ en masse), et peut contribuer à ce phénomène.

La différence entre les conversions observées sous les deux atmosphères étant assez importantes, le cas de chaque atmosphère sera par la suite traité séparément.

V.2.1.1 Sous atmosphère N_2

La Figure 60 présente les sélectivités en produits majoritaires obtenues en fonction du temps de réaction sous atmosphère N_2 , avec les différents catalyseurs au Ru.

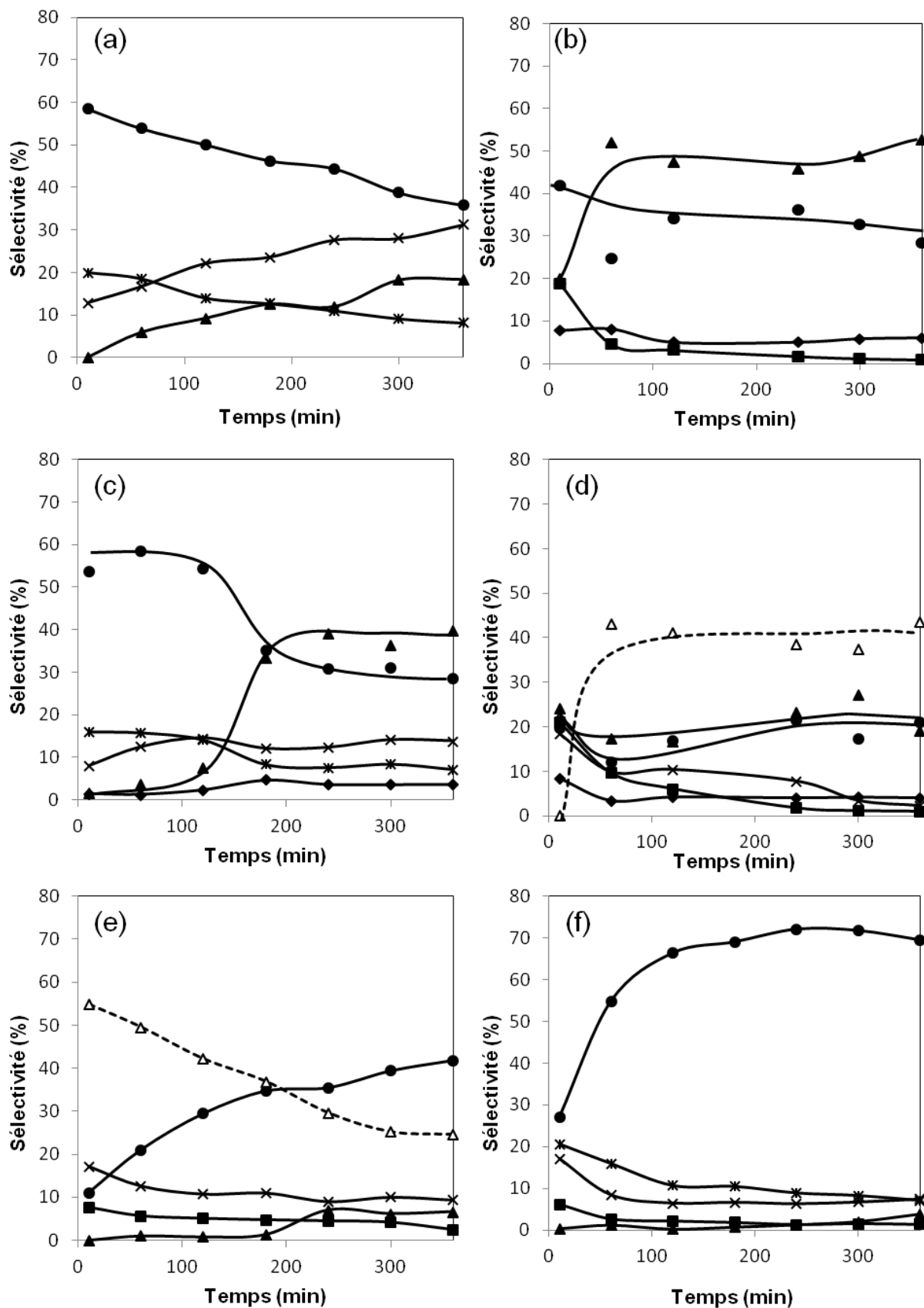


Figure 60 : Sélectivités en fonction du temps de réaction lors de l'hydrogénolyse du glycérol sous atmosphère N₂ sur catalyseurs (a) Ru/TiO₂ (300), (b) Ru/TiO₂ (500), (c) Ru/Al₂O₃, (d) Ru/Al₂O₃-5,5%SiO₂, (e) Ru/S20, (f) Ru/S40.

Légende : ● acétol, × 1,2-PD, * EG, ■ EtOH, Δ MeOH, ◆ CO₂, ▲ CH₄.

La sélectivité en acétol, produit primaire issu d'une déshydratation du glycérol, est variable suivant la nature du catalyseur et donc la conversion. Pour Ru/S20 et Ru/S40 pour lesquels les conversions sont faibles (< 10% après 6 h de réaction), l'acétol est produit au cours du temps, en moindre proportion sur Ru/S20 (sélectivité de 40% contre 70% pour Ru/S40 en fin de réaction) (Figure 60 (e) et (f)). Dans les autres cas où les conversions sont supérieures, l'acétol semble plutôt être consommé au cours du temps.

La sélectivité en glycéraldéhyde (produit primaire issu d'une déshydrogénation du glycérol) reste faible (non représenté sur la Figure 60). Le catalyseur Ru/Al₂O₃-5,5%SiO₂ est celui qui forme la plus grosse proportion de cet aldéhyde (sélectivité maximum de 7% en début de réaction), et c'est aussi celui qui conduit au meilleur rendement en H₂ après 6 h de réaction (Tableau 27).

Tableau 27 : Rendement molaire (%mol) en H₂ après 6 h de réaction lors de l'hydrogénolyse du glycérol.

Catalyseurs	%mol H ₂
Ru/TiO ₂ (300)	2,9
Ru/TiO ₂ (500)	6,1
Ru/Al ₂ O ₃	3,8
Ru/Al ₂ O ₃ -5,5%SiO ₂	7,9
Ru/S20	1,9
Ru/S40	1,1

Il est observé d'une manière générale que la sélectivité en CO₂ (< 8%) et la formation de H₂ (rendements molaires après 6 h inférieurs à 8%) sont limitées sur l'ensemble des catalyseurs, ce qui montre que les réactions de reformage ne sont pas favorisées en présence de Ru. Les rendements en H₂ étaient notamment plus élevés sur les catalyseurs au Pt testés sous atmosphère N₂, avec des valeurs plutôt situées entre 20 et 30% molaire.

L'analyse du comportement de chaque catalyseur (Figure 60) conduit aux tendances suivantes :

- sur Ru/S40 (Figure 60 (f)) : la formation d'acétol est importante, ce qui indique que ce composé s'hydrogène difficilement pour former le propane-1,2-diol (environ 10% de sélectivité). De plus, une quantité notable d'éthylène glycol (produit de dégradation) est observée.
- sur Ru/S20 (Figure 60 (e)) : la sélectivité en méthanol est importante initialement puis diminue au cours du temps, comme précédemment observée avec le système

Pt/S20 mais dans ce cas en fin d'expérience. A l'inverse, la sélectivité en acétol augmente.

- sur Ru/Al₂O₃-5,5%SiO₂ (Figure 60 (d)) : la formation importante de produits en C₁ (méthane et méthanol) est observée dès 60 min de réaction et sans variation de sélectivité au cours du temps. De l'acétol est également présent, en proportion comparable à celle du méthane.

Ces deux précédents catalyseurs montrent donc une sélectivité particulière avec formation importante de méthanol, qui n'est pas observée avec les autres catalyseurs.

- sur Ru/Al₂O₃ (Figure 60 (c)) : comparé aux supports silices-alumines, une plus forte sélectivité en méthane est obtenue en fin de réaction, alors en plus grande proportion que l'acétol. Une part non négligeable d'éthylène glycol est également observée.
- sur Ru/TiO₂ (300) (Figure 60 (a)) : alors que sur tous les catalyseurs précédents, la sélectivité en 1,2-PD ne dépasse pas les 20%, la valeur atteinte est ici de 30% en fin d'expérience. Ce comportement n'est pas dû à un avancement de réaction plus important avec le catalyseur Ru/TiO₂ (300), puisqu'il est à peine plus actif que les systèmes Ru/Al₂O₃ et Ru/SIRAL, et beaucoup moins actif que Ru/Al₂O₃-5,5%SiO₂ (Figure 58). Toutefois, la sélectivité en méthane augmente également au cours du temps avec ce catalyseur, alors que celles en acétol et éthylène glycol diminuent.
- sur Ru/TiO₂ (500) (Figure 60 (b)) : avec le catalyseur réduit à plus haute température, le méthane devient majoritaire dès 60 min de réaction, l'acétol étant le second produit majoritaire.

Les performances catalytiques obtenues sur les catalyseurs monométalliques à base de Ru après 6 h de réaction sont reportées sur la Figure 61, en détaillant les différents produits C₃ formés (issus de ruptures sélectives C-O).

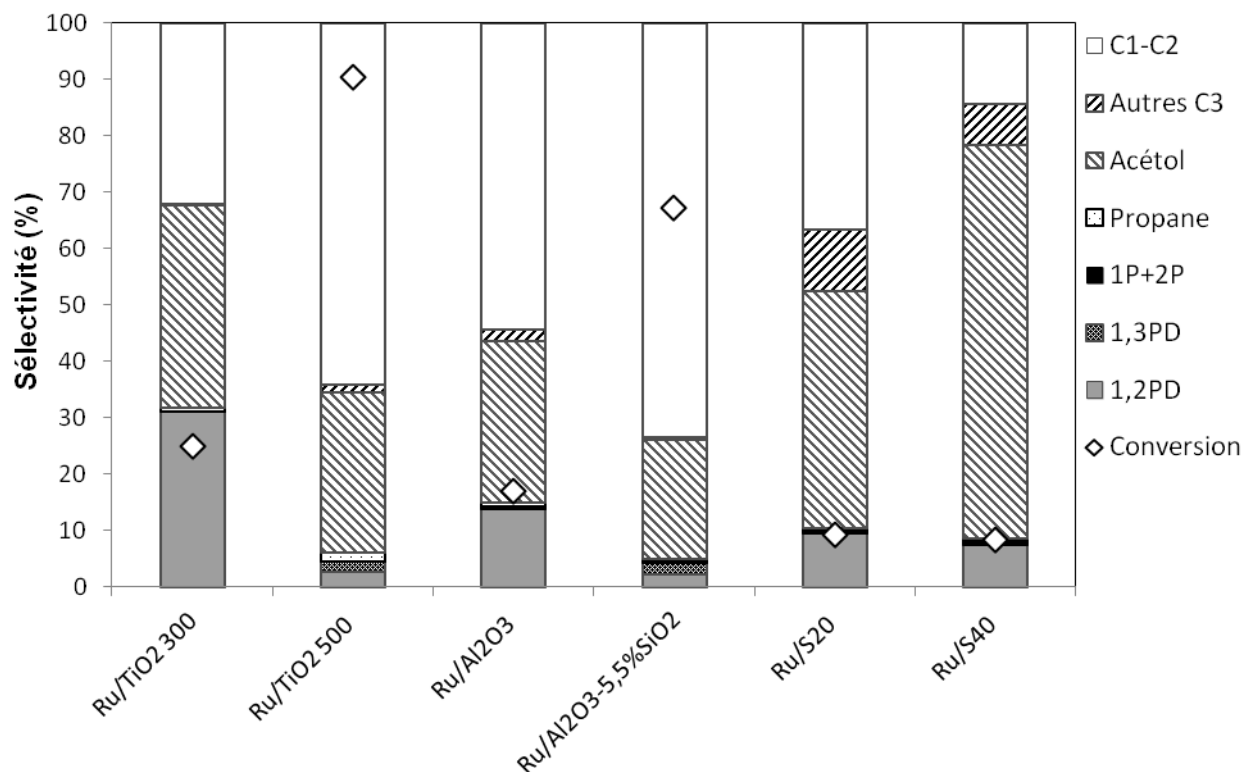


Figure 61 : Performances catalytiques sur les catalyseurs monométalliques à base de Ru après 6 h de réaction lors de la transformation du glycérol sous atmosphère N₂.

La conservation de la chaîne carbonée est observée avec les catalyseurs au Ru supportés sur SIRAL 40, TiO₂ (300) et SIRAL 20 pour lesquels les sélectivités en produits en C₃ en fin de réaction sont respectivement de 86%, 68% et 64%. Le produit C₃ majoritaire obtenu est l'acétol, produit primaire de déshydratation du glycérol, le second produit en C₃ étant le propane-1,2-diol.

Le catalyseur supporté sur dioxyde de titane présente le même comportement en fonction de la température de réduction que celui observé dans le cas du Pt. En effet, lorsque la température de réduction utilisée lors de son activation passe de 300°C à 500°C, une augmentation nette de la conversion est observée mais au détriment de la conservation de la chaîne carbonée. La sélectivité en C₃ passe ainsi de 68% à 36%. Il aurait été intéressant d'étudier le comportement du catalyseur Ru/TiO₂ après activation à une température de réduction inférieure à 300°C.

Finalement, sur certains catalyseurs à base de Ru, des hydrocarbures saturés sont formés notablement, mais essentiellement constitués de méthane (Figure 62).

Cette distribution largement en faveur du méthane s'explique par le fort pouvoir hydrogénolysant du Ru (mécanisme de multi-coupures C-C), et sans doute aussi comme dans le cas du Pt par des réactions de méthanation.

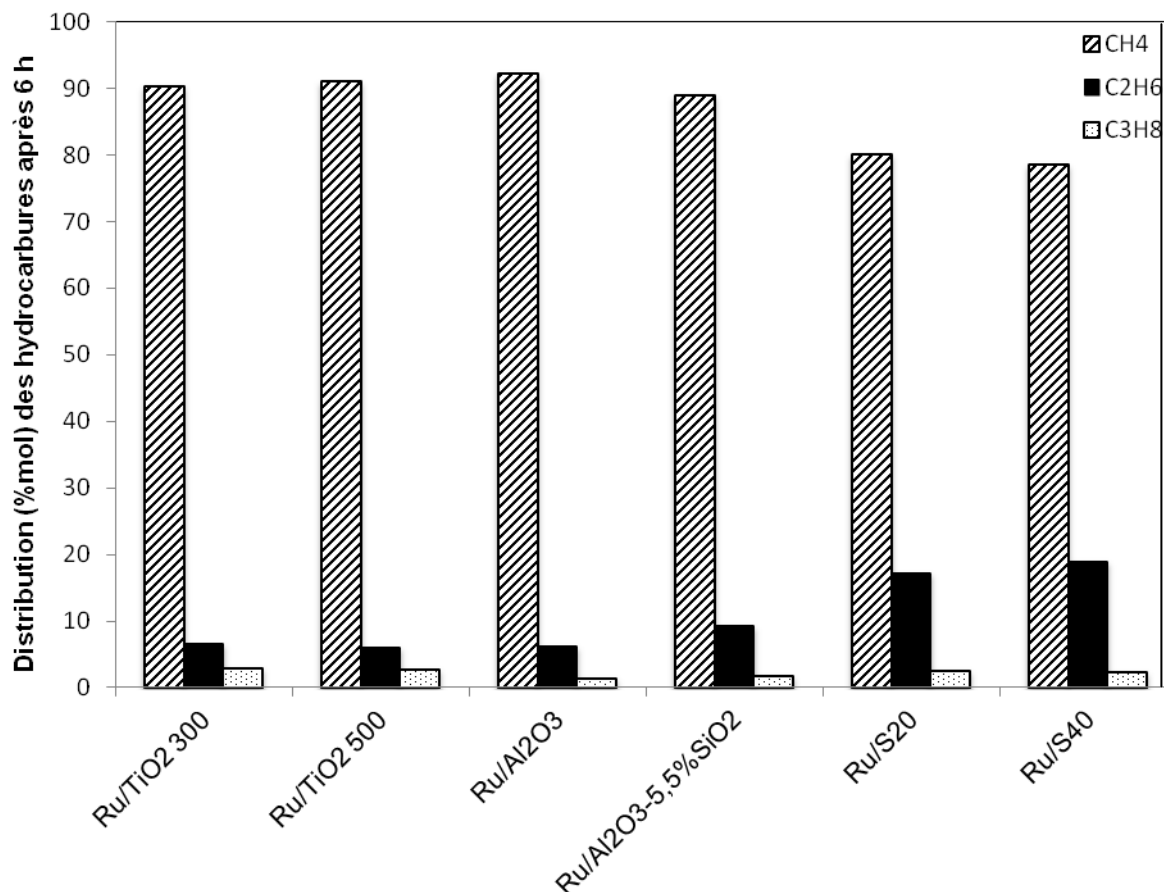


Figure 62 : Distribution (%mol) des hydrocarbures après 6 h de réaction obtenue sur les catalyseurs à base de Ru lors de la transformation du glycérol sous N_2 .

Pour l'ensemble de ces expériences, le carbone initial est retrouvé dans les mélanges réactionnels au cours de la réaction dans la majorité des cas. Les légères différences restent dues à des produits minoritaires qui n'ont pas été identifiés en analyse CLHP.

V.2.1.2 *Sous atmosphère H_2*

Les sélectivités des produits majoritaires formés lors de l'hydrogénolyse du glycérol en phase aqueuse sur les catalyseurs à base de Ru, sous atmosphère H_2 , sont présentées sur la Figure 63.

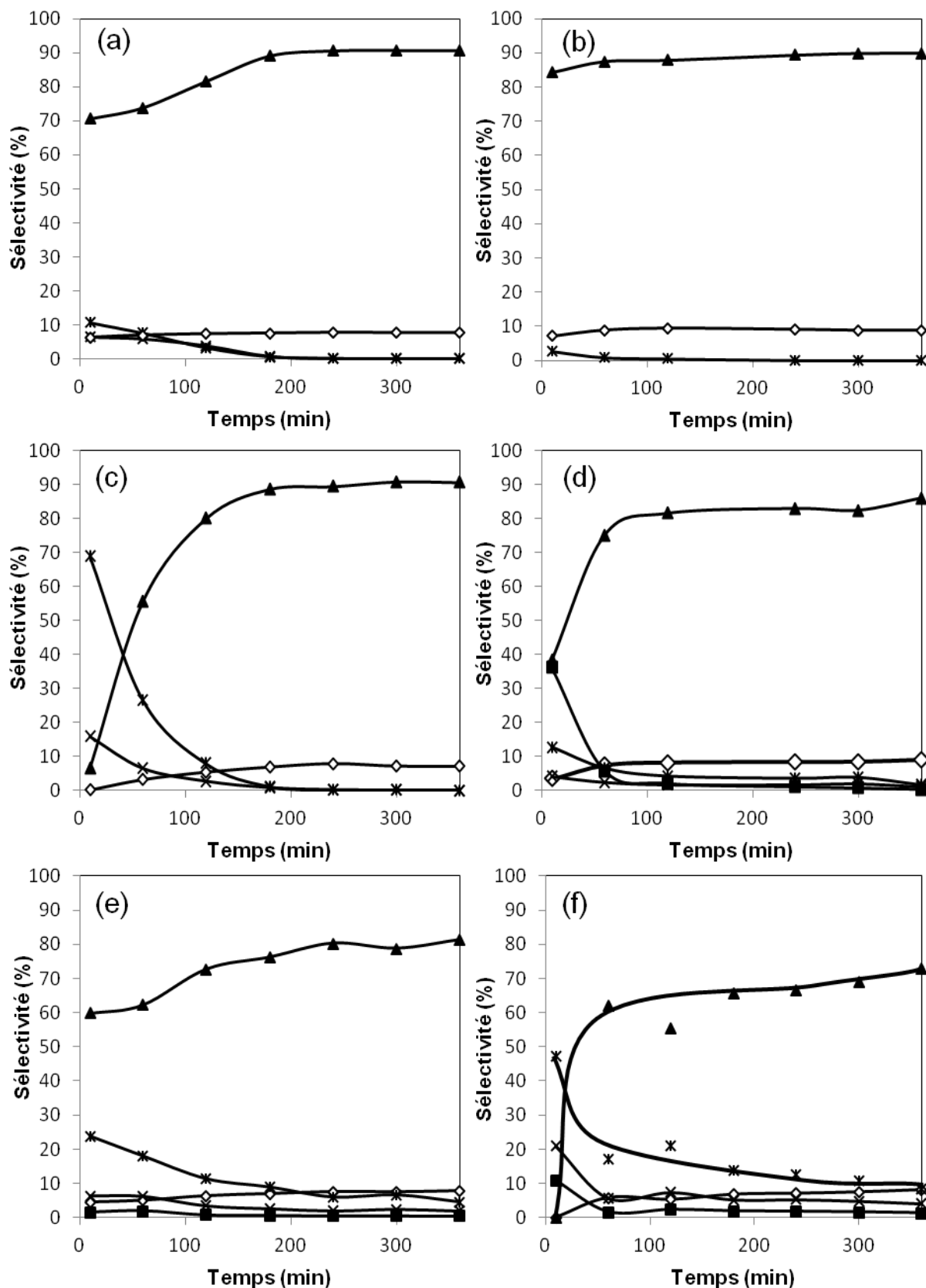


Figure 63 : Sélectivités en fonction du temps de réaction lors de l'hydrogénolyse du glycérol sous atmosphère H₂ sur catalyseurs (a) Ru/TiO₂ (300), (b) Ru/TiO₂ (500), (c) Ru/Al₂O₃, (d) Ru/Al₂O₃-5,5%SiO₂, (e) Ru/S20, (f) Ru/S40.

Légende : x 1,2-PD, * EG, ■ EtOH, ▲ CH₄, ◇ C₂H₆.

Sur tous les catalyseurs, les produits primaires issus d'une déshydratation (acétol) ou d'une déshydrogénation (glycéraldéhyde) sont en très faible proportion (non représentés sur la Figure 63).

De même, aucune trace de CO₂ n'est détectée dans la phase gaz avec tous les échantillons.

Quel que soit le catalyseur, la formation de méthane est toujours majoritaire, avec des sélectivités atteignant 90% sauf dans le cas des catalyseurs supportés sur SIRAL pour lesquels la conversion du glycérol est plus faible. Une sélectivité en éthane aux environs de 10% est également toujours observée. Quelques variations apparaissent en début de réaction et/ou avec les catalyseurs les moins actifs, où de l'éthylène glycol est formé ainsi que de l'éthanol. Le propane-1,2-diol est le seul produit en C₃ observé, mais en moindres proportions.

Sous atmosphère H₂, le caractère hydrogénolysant du Ru est donc très marqué quelle que soit la nature du support sur lequel ce métal est déposé, et favorise la conversion du glycérol en produits de dégradation en C₂ et C₁. Ainsi, ces catalyseurs ne permettent pas de conserver la chaîne carbonée sous atmosphère H₂, alors que sous N₂, une proportion non négligeable de produits en C₃ (acétol et 1,2-PD surtout) avait été observée (sélectivité en C₃ comprises entre 30 et 86%, Figure 61).

Les proportions de propane restent dans tous les cas extrêmement faibles, comme sous atmosphère N₂ (sélectivité à peine de 1%).

Sous atmosphère H₂, bien que la conversion du glycérol soit plus importante que sous atmosphère neutre, les mécanismes privilégiés sur les catalyseurs au Ru sont ceux de multicoupsures C-C et/ou de méthanation, compte tenu de la forte quantité de méthane formée.

Comme sous atmosphère N₂, le bilan carbone présente de légères différences avec la concentration de carbone initial.

Pour la suite de l'étude, la modification de ces catalyseurs monométalliques par ajout d'étain a été réalisée afin si possible de diminuer la formation en hydrocarbures courts et d'améliorer la conservation de la chaîne carbonée.

V.2.2 Catalyseurs bimétalliques Ru-Sn

Les échantillons étudiés sont les catalyseurs bimétalliques 3%Ru-0,2%Sn préparés de trois manières différentes et supportés sur SIRAL 20 (S20) et TiO_2 , testés en hydrogénolyse du glycérol en phase aqueuse et sous atmosphère H_2 . Les méthodes de préparation des catalyseurs bimétalliques sont les suivantes :

- CI : coimprégnation,
- IS : imprégnations successives,
- RC : réduction catalytique.

Dans un premier temps, seront présentés les résultats obtenus avec les catalyseurs bimétalliques supportés sur SIRAL 20, puis dans un second temps, ceux supportés sur TiO_2 . L'influence des différentes méthodes de préparation et de la température de réduction des systèmes bimétalliques (300°C ou 500°C) sera étudiée.

V.2.2.1 *Catalyseurs bimétalliques supportés sur SIRAL 20*

Les conversions du glycérol en fonction du temps sont reportées sur la Figure 64 pour les trois méthodes de préparation CI, IS et RC, et pour les deux températures de réduction appliquées aux catalyseurs bimétalliques à l'issue de leur préparation.

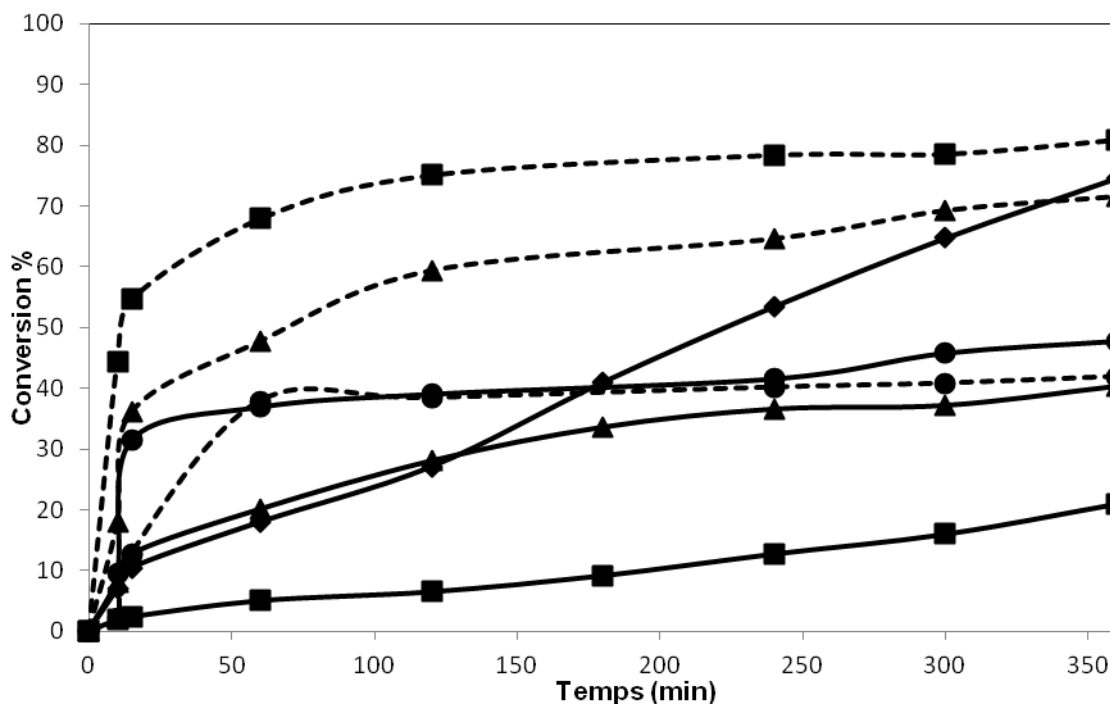


Figure 64 : Conversion du glycérol en fonction du temps pour les catalyseurs monométallique Ru/S20 et bimétalliques RuSn/S20 (réduits à 300°C ou 500°C) sous H_2
 [◆ : Ru/S20, ■ : CI, ▲ : IS, ● : RC ; en trait pointillé : $T^\circ_{\text{réduction}} = 300^\circ\text{C}$, en trait plein : $T^\circ_{\text{réduction}} = 500^\circ\text{C}$].

Seuls les catalyseurs bimétalliques préparés par coimprégnation (CI) ou par imprégnations successives (IS) après réduction à 300°C présentent une meilleure conversion initiale du glycérol que le système monométallique Ru/S20. L'ajout d'étain au ruthénium a donc un effet promoteur sur son activité pour ces deux échantillons.

Les catalyseurs préparés par méthode RC possèdent des profils de conversion quasi similaires pour les deux températures de réduction utilisées. Ces catalyseurs sont assez actifs en début de réaction, mais se désactivent dès 60 min et restent à une conversion d'environ 40%.

Une réduction à plus haute température des catalyseurs IS et CI entraîne une chute notable de la conversion du glycérol. La présence d'espèces étain dans un état plus ou moins réduit selon la température de réduction appliquée pourrait expliquer les différences observées entre 300°C et 500°C pour ces catalyseurs.

Les sélectivités obtenues au cours du temps sont reportées sur la Figure 65.

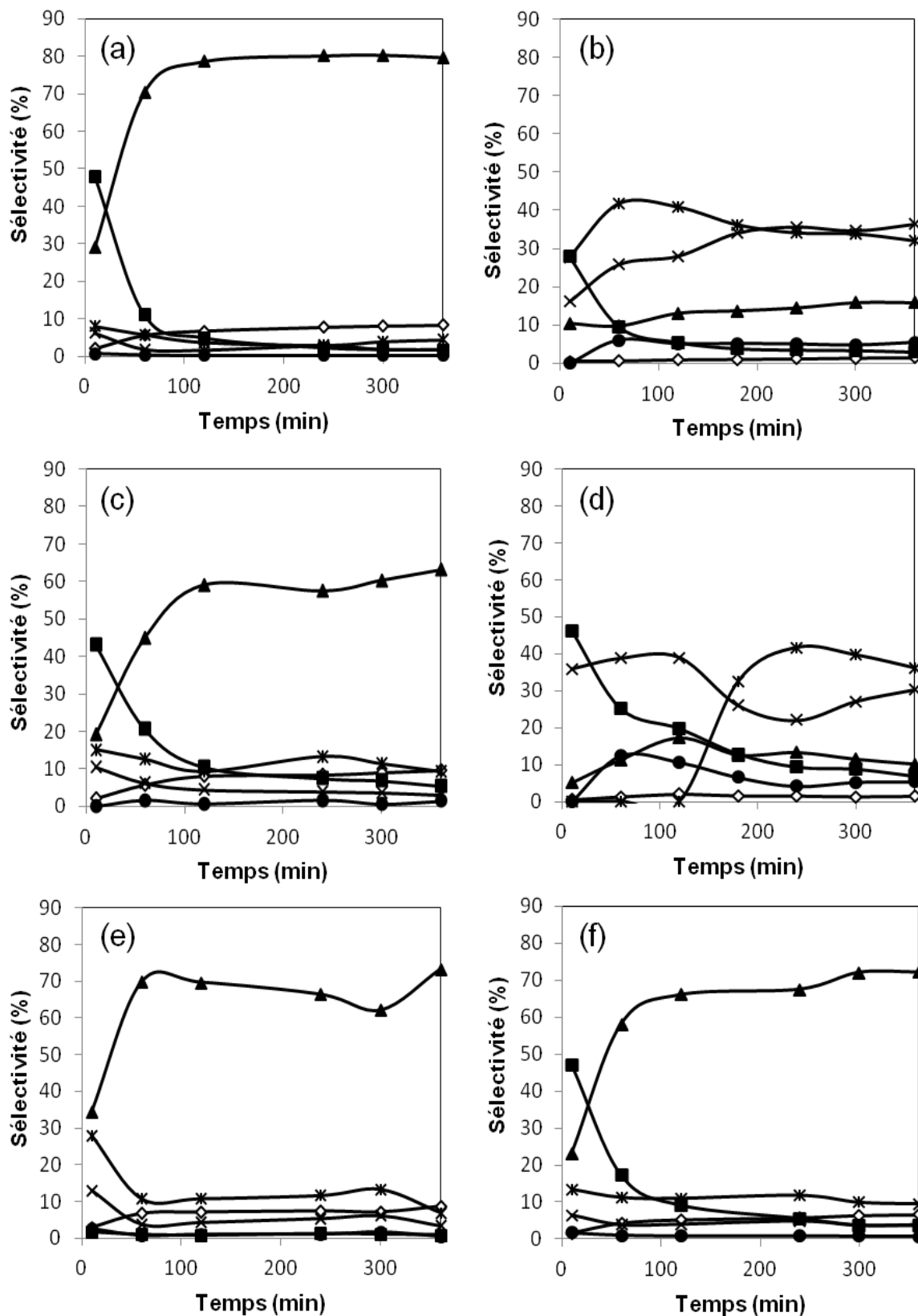


Figure 65 : Sélectivités en fonction du temps de réaction lors de l'hydrogénolyse du glycérol sous atmosphère H₂ sur catalyseurs bimétalliques Ru-Sn/S20 (a) CI (300), (b) CI (500), (c) IS (300), (d) IS (500), (e) RC (300), (f) RC (500).

Légende : × 1,2-PD, • 1,3-PD, * EG, ■ EtOH, ▲ CH₄, ◇ C₂H₆.

Les catalyseurs bimétalliques CI et IS réduits à 300°C, ainsi que les échantillons RC réduits à 300°C ou 500°C (Figure 65 (a), (c), (e) et (f)) présentent des sélectivités peu différentes de celles obtenues avec le catalyseur monométallique supporté sur SIRAL 20 (Figure 63 (e)).

Ces catalyseurs montrent une sélectivité en méthane qui augmente rapidement en début de réaction et devient importante (60% à 80%). L'éthanol et l'éthylène glycol formés initialement voient leur sélectivité diminuer au cours du temps. Les sélectivités en produits en C₃ sont très faibles (inférieures à 10%) avec ces quatre catalyseurs bimétalliques.

Les catalyseurs bimétalliques CI et IS réduits à 500°C (Figure 65 (b) et (d)) présentent des sélectivités assez comparables en EG et en 1,2-PD en fin de réaction, où ces produits sont alors majoritaires. Ces sélectivités sont relativement stables au cours du temps pour le catalyseur CI (500) (Figure 65 (b)). Pour le catalyseur IS (500) (Figure 65 (d)), la sélectivité initiale en EG est nulle et augmente au cours du temps, alors que la sélectivité en éthanol, initialement importante diminue. La formation de méthane sur ces deux catalyseurs est limitée (maximum 15% de sélectivité après 6 h de réaction). Il est à noter la formation de propane-1,3-diol avec ces deux échantillons avec une sélectivité relativement faible, mais toutefois significative comparée à celle obtenue sur l'ensemble des catalyseurs testés jusqu'à présent.

Les performances catalytiques des catalyseurs bimétalliques supportés sur SIRAL 20 après 6 h de réaction sont regroupées sur la Figure 66. Comparés au système monométallique Ru/S20, les catalyseurs bimétalliques présentent tous des sélectivités en composés C₃ plus élevées, et notamment les deux échantillons RuSn/S20 CI et IS réduits à 500°C. Ces derniers catalyseurs sont certes les moins actifs de tous (quoique guère moins que les systèmes RC), mais les plus sélectifs en 1,2-PD et forment même une quantité non négligeable de 1,3-PD. La conservation de la chaîne carbonée initiale est donc favorisée par la présence d'étain au contact du ruthénium, introduit par la méthode IS ou CI suivie d'une réduction à haute température. L'ajout d'étain par la méthode RC n'apporte pas d'amélioration aussi significative quelle que soit la température de réduction utilisée.

Les caractérisations préalables des catalyseurs bimétalliques avaient notamment montré des profils RTP différents entre les échantillons IS et CI d'une part, et RC d'autre part (Chapitre III), indiquant la présence de particules bimétalliques différentes selon le mode de préparation. Ces différences se retrouvent donc au niveau des performances catalytiques, notamment au niveau des sélectivités en C₃ après réduction à 500°C.

La formation de propane reste toujours très limitée, avec des sélectivités au mieux de 2% atteintes en fin de réaction sur les catalyseurs bimétalliques RuSn/S20 réduits à 300°C.

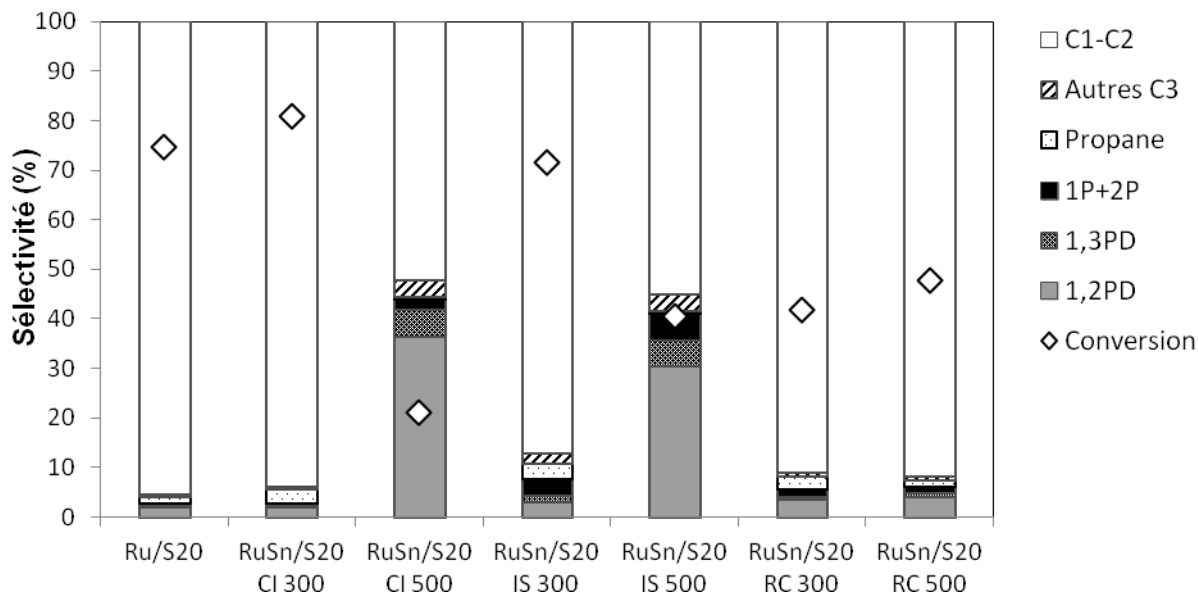


Figure 66 : Performances catalytiques sur le catalyseur monométallique Ru/S20 et les catalyseurs bimétalliques RuSn/S20 après 6 h de réaction lors de la transformation du glycérol sous atmosphère H₂.

V.2.2.2 Catalyseurs bimétalliques supportés sur TiO₂

La Figure 67 présente la conversion du glycérol en fonction du temps de réaction pour les catalyseurs bimétalliques à base de Ru et de Sn supportés sur TiO₂.

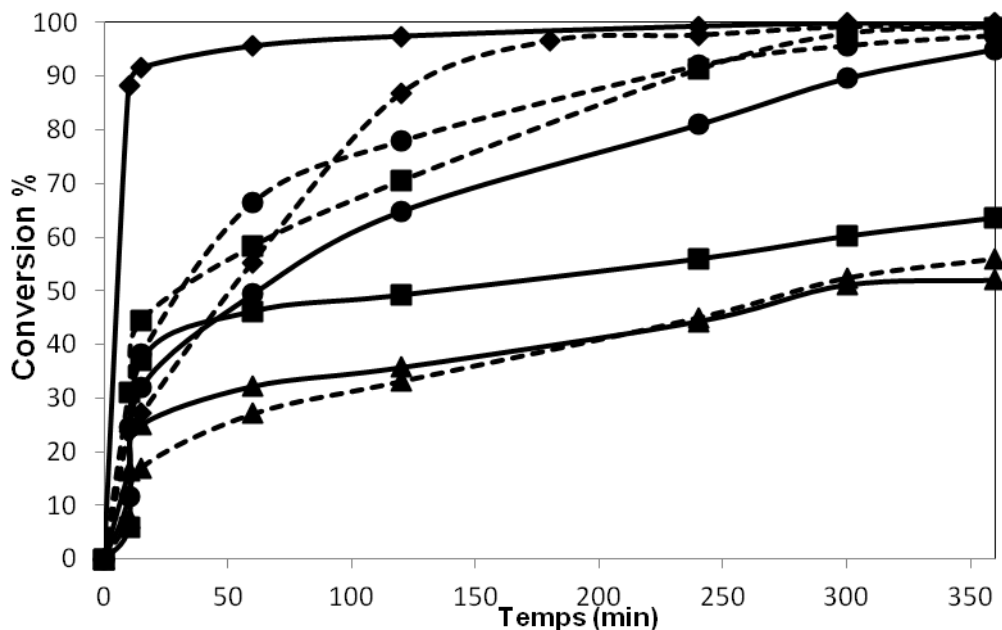


Figure 67 : Conversion du glycérol en fonction du temps pour les catalyseurs monométalliques Ru/TiO₂ et bimétalliques RuSn/TiO₂ (réduits à 300°C ou 500°C) sous H₂ [♦ : Ru/TiO₂, ■ : CI, ▲ : IS, ● : RC ; en trait pointillé : T°_{réduction} = 300°C, en trait plein : T°_{réduction} = 500°C].

Quelle que soit la méthode de préparation des catalyseurs bimétalliques, les conversions du glycérol sont toutes inférieures à celles des catalyseurs monométalliques Ru/TiO₂ (300) et (500), qui présentaient une conversion quasi-totale après 180 min et 60 minutes de réaction respectivement.

Les catalyseurs RuSn/TiO₂ réduits à 300°C possèdent une conversion supérieure (ou comparables dans le cas de la méthode IS) à celle de leurs homologues réduits à 500°C. Ce comportement rejoint celui déjà observé dans le cas du support S20.

Les catalyseurs préparés par RC et CI réduits à 300°C s'avèrent les plus actifs des systèmes bimétalliques RuSn/TiO₂, avec des conversions supérieures à 90% après 240 min de réaction. D'un point de vue général, pour une température donnée, la conversion augmente dans l'ordre : IS < CI ≤ RC, les catalyseurs préparés par imprégnations successives réduits à 300°C ou à 500°C présentant les conversions les plus faibles.

Les sélectivités en fonction du temps de réaction sont présentées sur la Figure 68.

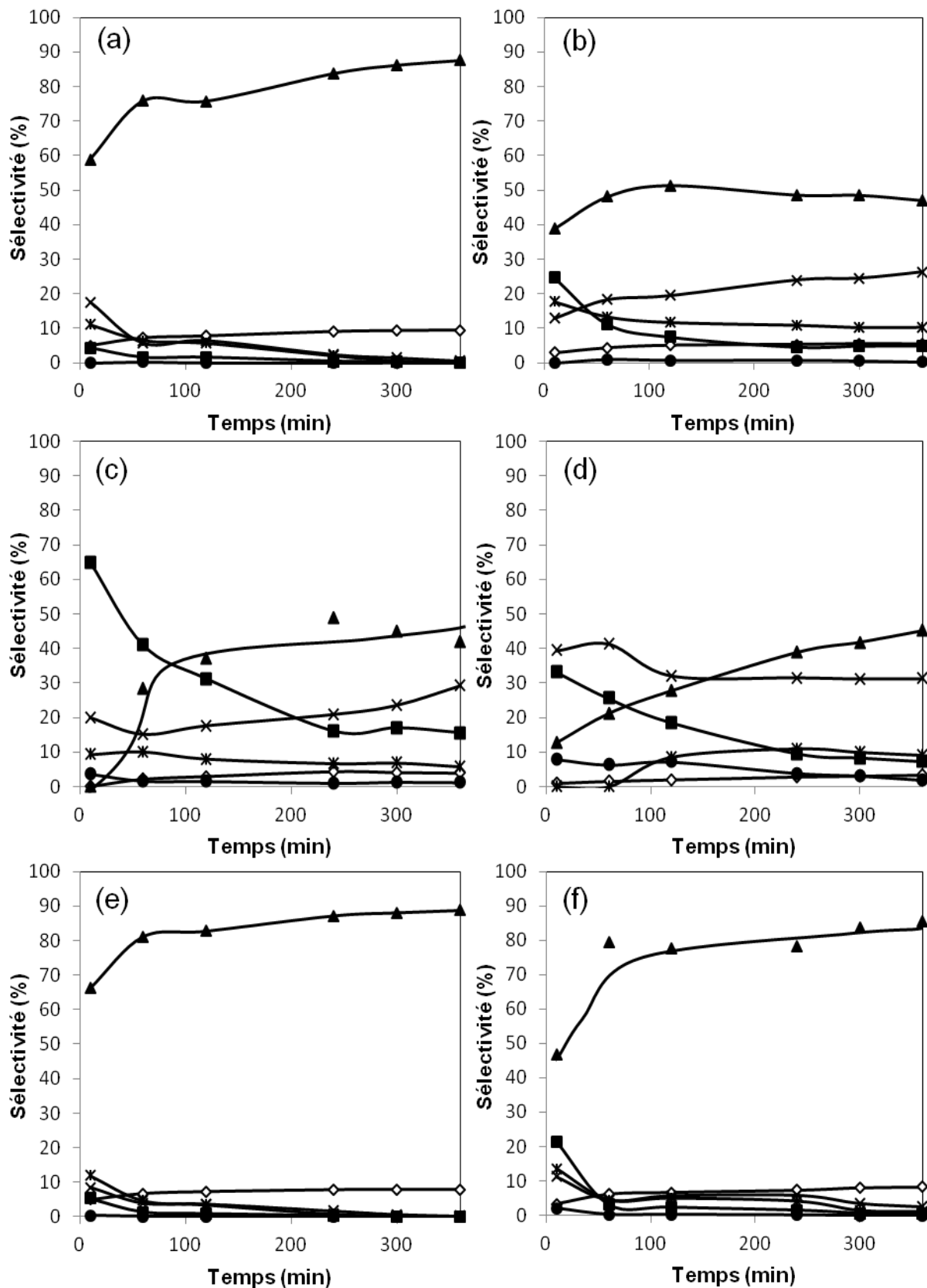


Figure 68 : Sélectivités en fonction du temps de réaction lors de l'hydrogénolyse du glycérol sous atmosphère H₂ sur catalyseurs bimétalliques Ru-Sn/TiO₂ (a) CI (300), (b) CI (500), (c) IS (300), (d) IS (500), (e) RC (300), (f) RC (500).

Légende : × 1,2-PD, • 1,3-PD, * EG, ■ EtOH, ▲ CH₄, ◇ C₂H₆.

Les catalyseurs bimétalliques CI réduits à 300°C et RC réduits à 300°C ou 500°C (Figure 68 (a), (e) et (f)) présentent des sélectivités peu différentes de celles observées avec le catalyseur monométallique Ru/TiO₂ (300) ou (500) (Figure 63 (a) et (b)). Ces catalyseurs conduisent en effet à une sélectivité en méthane importante (supérieure à 80% en fin de réaction). De l'éthane est formé avec environ 10% de sélectivité. Des produits oxygénés sont observés mais avec des sélectivités très faibles (inférieures à 5%). Sur ces catalyseurs, l'ajout d'étain sur le ruthénium a donc peu d'effet, aussi bien sur la conversion du glycérol que sur les sélectivités.

Le catalyseur préparé par coimprégnation et réduit à 500°C (Figure 68 (b)) présente une sélectivité importante en méthane (environ 50%), mais moins élevée que dans le cas de ce même catalyseur réduit à 300°C. Du propane-1,2-diol est formé avec une sélectivité croissante jusqu'à 25% en fin de réaction. L'éthanol et l'éthylène glycol, produits en C₂, présentent des sélectivités voisines de 10%.

Les catalyseurs bimétalliques préparés par méthode IS et réduits à 300°C et à 500°C (Figure 68 (c) et (d)) montrent des sélectivités comparables. Au cours du temps de réaction, sont observés :

- une augmentation de la sélectivité en méthane,
- une diminution de la sélectivité en éthanol,
- la formation de propane-1,2-diol plutôt stable avec des sélectivités finales autour de 30%.

Les performances catalytiques après 6 h de réaction des catalyseurs bimétalliques supportés sur TiO₂ sont regroupées sur la Figure 69

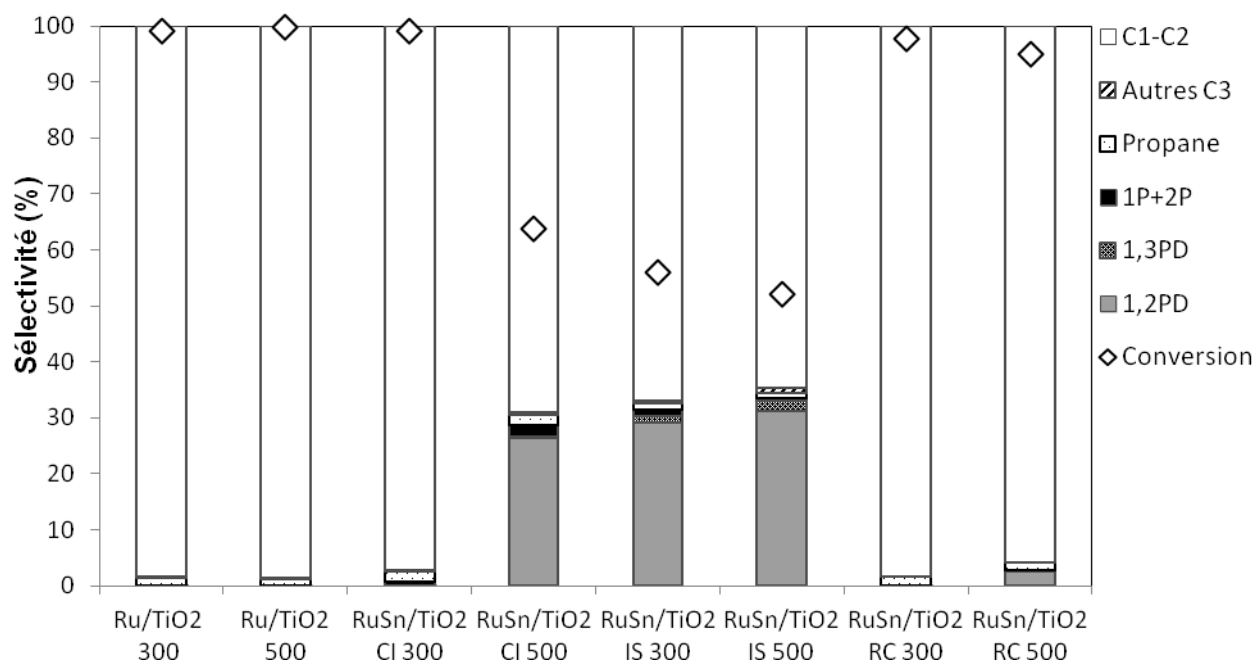


Figure 69 : Performances catalytiques sur les catalyseurs monométalliques Ru/TiO₂ et bimétalliques RuSn/TiO₂ après 6 h de réaction lors de la transformation du glycérol sous atmosphère H₂.

Après 6 h de réaction, les catalyseurs préparés par imprégnations successives présentent une meilleure sélectivité en produits en C₃ et permettent donc de mieux conserver la chaîne carbonée, avec toutefois des conversions de glycérol plus faibles.

De plus, l'augmentation de la température de réduction lors de l'activation des catalyseurs préparés par coimprégnation montre un effet bénéfique sur la sélectivité en composés en C₃. Les sélectivités en propane sont toujours aussi faibles sur l'ensemble de ces catalyseurs bimétalliques RuSn/TiO₂.

V.2.2.3 *Comparaison des catalyseurs bimétalliques RuSn supportés*

La Figure 70 compare les performances catalytiques en fin de réaction de l'ensemble des catalyseurs bimétalliques RuSn précédents, supportés respectivement sur SIRAL 20 et TiO₂. Avec tous ces échantillons, le pH du milieu réactionnel en fin de réaction se situe toujours autour de 3.

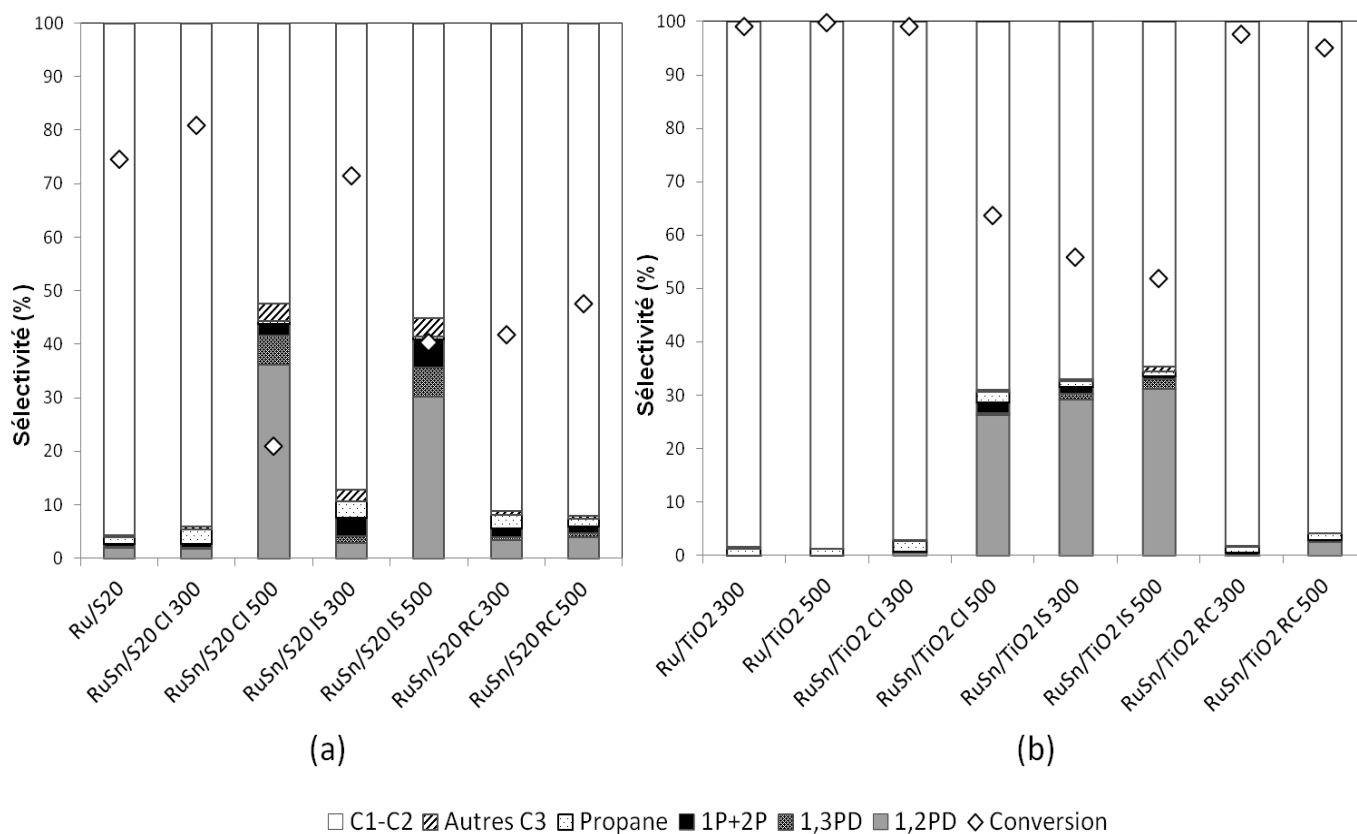


Figure 70 : Comparaison des performances catalytiques des catalyseurs bimétalliques RuSn supportés sur (a) SIRAL 20 et (b) TiO₂, après 6 h de réaction lors de la transformation du glycérol sous atmosphère H₂.

L'ajout d'étain au ruthénium n'entraîne pas les mêmes modifications selon la méthode de préparation (IS, CI et RC) et d'activation (300°C et 500°C), et également selon la nature du support.

La synthèse des systèmes bimétalliques par réduction catalytique conduit, quels que soient le support et la température de réduction, à des performances peu différentes (notamment en terme de sélectivité) de celles des catalyseurs monométalliques à base de Ru supporté. Cette technique de préparation connue pour favoriser les interactions métal de base-ajout ne permet donc pas de modifier suffisamment les propriétés du Ru dans le cas présent.

La synthèse des catalyseurs bimétalliques par coimprégnation entraîne des modifications notables des performances des systèmes monométalliques de base, essentiellement après une réduction à 500°C. La température de réduction joue également un rôle déterminant dans le cas des échantillons bimétalliques préparés par imprégnations successives et supportés sur SIRAL 20, mais ce rôle est beaucoup plus limité sur support TiO₂.

Sur l'ensemble des catalyseurs bimétalliques RuSn, les caractérisations par chimisorption de O₂, réduction en température programmée et réaction modèle de déshydrogénation du cyclohexane avaient montré l'existence d'interactions bimétalliques entre les deux métaux. Notamment, aucune réduction d'espèces étain isolées sur le support n'avait été détectée par analyse RTP.

Au vu des résultats catalytiques, il semblerait donc que le dépôt d'étain se localise sur des sites préférentiels des particules de ruthénium selon la méthode de préparation mise en œuvre. Les sites touchés par les techniques CI et IS permettent après réduction à 500°C d'atténuer notablement le pouvoir hydrogénolysant du Ru, rendant les catalyseurs bimétalliques ainsi obtenus plus sélectifs en 1,2-PD que le système à base de Ru seul. Ce comportement est d'autant plus vrai sur le support SIRAL 20, sur lequel les sélectivités en produits C₃ sont les plus élevées (proches de 50%), avec notamment une formation de 1,3-PD remarquée. La température de réduction de 500°C doit conduire à un état plus réduit des espèces étain au contact du ruthénium, et/ou à une meilleure interaction bimétallique modifiant davantage les propriétés du ruthénium, notamment au niveau électronique.

Les différences observées entre les catalyseurs bimétalliques Ru-Sn préparés par une même méthode de synthèse mais sur supports différents doivent s'expliquer par des rapports sites métalliques-sites acides variables.

V.3 *Conclusion*

Dans ce chapitre, les performances des catalyseurs monométalliques et bimétalliques à base de Ru en hydrogénolyse du glycérol ont été présentées.

Les catalyseurs monométalliques montrent des conversions élevées comparées à celles obtenues dans le chapitre précédent dans le cas du Pt, et cela notamment sous atmosphère H₂ pendant le test. Cette forte activité est associée à une formation massive de méthane, produit non valorisable. Sous atmosphère N₂, les conversions sont plus faibles. L'intermédiaire acétol (produit primaire obtenu par déshydratation du glycérol) est difficilement transformé dans le cas des supports les plus acides (S20 et S40). Sur les autres supports, la formation de produits de dégradation (méthanol, méthane) est observée. Seul le catalyseur Ru/TiO₂ (300) testé sous atmosphère N₂ conduit à une sélectivité en 1,2-PD (produit oxygéné en C₃ valorisable) plus importante que celle des produits de dégradation, mais cette sélectivité reste moindre par

rapport à celle présentée par l'échantillon Pt/TiO₂ (300) étudié auparavant (30% contre 70% en fin de réaction, respectivement).

Afin de limiter le pouvoir hydrogénolysant (ruptures C-C) du Ru, ce métal a ensuite été modifié par ajout d'étain par différentes méthodes de préparation : coimpregnation, imprégnations successives et réduction catalytique. Les supports S20 et TiO₂ ont été retenus pour cette étude, et les tests de transformation du glycérol en phase aqueuse ont été réalisés sous atmosphère H₂.

Sur support SIRAL 20, les méthodes IS et CI conduisent à des systèmes bimétalliques 3%Ru-0,2%Sn présentant des résultats assez proches en terme de sélectivité tandis que la méthode RC entraîne peu de modifications par rapport au catalyseur monométallique Ru/S20 (présence de nombreuses coupures C-C et formation importante de méthane).

Les performances des catalyseurs bimétalliques IS et CI s'avèrent intéressantes dans le cas où les échantillons sont réduits à 500°C. En effet, l'augmentation de la température de réduction des catalyseurs diminue certes la conversion du glycérol, mais diminue aussi la sélectivité en produits de coupures C-C. La formation de produits en C₃ (1,2-PD surtout, mais également 1,3-PD) se retrouve alors favorisée par rapport à ce qui est observé sur le catalyseur Ru/S20.

Sur support TiO₂, les mêmes tendances sont obtenues selon les méthodes de préparation et d'activation : les catalyseurs préparés par IS et CI réduits à 500°C conduisent à de meilleures sélectivités en produits en C₃ (1,2-PD surtout) que les systèmes monométalliques Ru/TiO₂ (300) et (500). Le catalyseur Ru-Sn/TiO₂ préparé par IS, réduit à 300°C, présente également une bonne sélectivité en 1,2-PD.

L'ajout d'étain aux catalyseurs monométalliques à base de Ru peut donc permettre de limiter les réactions d'hydrogénolyse des liaisons C-C du glycérol. Cet effet positif est obtenu en utilisant les techniques de préparation classiques des catalyseurs bimétalliques, à savoir les méthodes IS et CI. L'étain déposé par ces deux méthodes doit empoisonner des sites préférentiels du ruthénium, responsables des hydrogénolyses C-C. Par la technique redox de surface plus originale (RC), une interaction Ru-Sn semble également exister au sein des catalyseurs bimétalliques, mais la localisation des sites de dépôt est probablement différente.

Pour les deux supports utilisés, les catalyseurs bimétalliques préparés par IS et CI et réduits à 500°C sont finalement un peu plus sélectifs en propanediol (1,2+1,3) que le système monométallique Ru/TiO₂ (300) testé sous atmosphère N₂ (une sélectivité en propanediol d'un

peu plus de 40% étant atteinte sur le catalyseur Ru-Sn/S20 CI (500)). Toutefois, en terme de rendement en PD (1,2+1,3) après 6 h de réaction, les catalyseurs bimétalliques Ru-Sn/TiO₂ CI réduits à 500°C, et IS réduits à 300°C ou 500°C, sont les plus performants. Comme dans le cas des catalyseurs au Pt, le support TiO₂ permet donc de générer des systèmes bifonctionnels présentant un meilleur compromis entre activités des fonctions acides et métalliques comparés aux autres supports étudiés.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était de réaliser l'hydrogénolyse sélective en phase aqueuse d'une molécule modèle, le glycérol (triol en C₃), sur des catalyseurs métalliques bifonctionnels supportés en vue de maximiser le rendement en hydrocarbures saturés en C₃ ou en produits à haute valeur ajoutée (propane-1,2-diol essentiellement).

La phase métallique des catalyseurs monométalliques étudiés (à 3% en masse) était constituée soit de platine (Pt), métal très utilisé dans la littérature de la transformation des polyols en phase aqueuse, soit de ruthénium (Ru), connu pour son fort pouvoir hydrogénolysant. La phase acide a été modulée par l'utilisation de divers supports oxydes : alumine, alumine-silice (avec trois rapports différents SiO₂/Al₂O₃) et dioxyde de titane. Ces supports présentent des surfaces spécifiques classées comme suit : Al₂O₃-40%SiO₂ (SIRAL 40, S40) > Al₂O₃-20%SiO₂ (SIRAL 20, S20) > Al₂O₃-5,5%SiO₂ > Al₂O₃ > TiO₂. De plus, des systèmes bimétalliques Ru-Sn supportés sur SIRAL 20 et TiO₂ ont été préparés par trois méthodes différentes : la coimprégnation (CI), l'imprégnation successive (IS) et la réduction catalytique (RC).

Les catalyseurs monométalliques au Pt présentent tous des valeurs d'accessibilité métallique bien plus importantes que celles des systèmes au Ru (entre 59 et 69% contre des valeurs inférieures à 10%, respectivement). Dans le cas du support TiO₂ connu pour ses propriétés réductibles, la présence de l'effet SMSI (Strong Metal-Support Interaction) est suspectée (notamment sur l'échantillon Pt/TiO₂) après réduction à haute température (500°C comparée à 300°C), du fait d'une chute d'accessibilité métallique sans variation notable de la taille moyenne des particules de Pt par analyse par MET. Hormis cet effet SMSI, les interactions Pt-support sont variables aussi selon la nature du support utilisé. Les interactions sont plus fortes sur les supports Al₂O₃ et Al₂O₃-SiO₂ comparés au support TiO₂, entraînant une déficience électronique au sein des particules de Pt déposées sur ces premiers, comme cela a été mis en évidence par réduction en température programmée (RTP) et par la réaction modèle de déshydrogénation du cyclohexane catalysée uniquement par la fonction métallique.

Sur les catalyseurs bimétalliques, l'analyse par RTP a montré que l'étain se déposait au contact du ruthénium quels que soient la méthode de préparation et le support utilisés, aucune espèce Sn isolée sur le support n'ayant été observée.

Les sites acides de Lewis déterminés par adsorption de pyridine suivie par infrarouge, sont moins présents sur les catalyseurs monométalliques supportés sur TiO_2 que sur Al_2O_3 et $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Concernant l'acidité de Brønsted, mesurée par la réaction modèle d'isomérisation du 3,3-diméthylbut-1-ène (33DMB1), elle est deux fois plus importante sur SIRAL 20 et SIRAL 40 que sur Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-5,5\%SiO}_2$ et TiO_2 .

Une étude préliminaire a permis de montrer que dans des conditions normales de température et de pression (T°_{amb} , P_{atm}), le contact des catalyseurs avec l'eau entraîne un phénomène de frittage de leurs particules métalliques. Après immersion dans l'eau, les catalyseurs au Pt présentent alors des tailles moyennes de particules comparables (environ 3,0 nm) quel que soit le support, et donc quel que soit l'état de dispersion initial de la phase métallique.

La transformation du glycérol en phase aqueuse a été réalisée en réacteur fermé, à 210°C sous une pression totale de 60 bar sous atmosphère N_2 ou H_2 pendant 6 heures.

Sous atmosphère N_2 , l'analyse des catalyseurs usés a montré que le phénomène de frittage des particules métalliques de Pt est accentué. De plus, des transformations structurales et texturales importantes ont pu être décelées après test sur le support alumine (formation de boehmite par hydratation). Sous atmosphère H_2 , les phases métalliques sont plus stables, déposées sur le support TiO_2 .

Les systèmes catalytiques à base de Pt les plus actifs en conversion du glycérol sont ceux supportés sur TiO_2 et $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-5,5\%SiO}_2$ testés sous atmosphère N_2 .

La meilleure sélectivité en produits en C_3 (issus de réactions d'hydrogénolyse sélective des liaisons C-O) est obtenue pour le catalyseur Pt/ TiO_2 (300), sous atmosphère H_2 , avec une sélectivité proche de 70%. Ces produits sont majoritairement composés de propane-1,2-diol (1,2-PD) et de propanol, qui peuvent être valorisés en produits chimiques. Ce système catalytique semble aussi le plus performant pour conserver la chaîne carbonée initiale intacte, en vue de former du propane, mais la quantité de cet hydrocarbure reste néanmoins très limitée.

La réduction du catalyseur Pt/ TiO_2 à plus haute température (500°C) conduit à une conversion du glycérol plus importante mais à une chute de la sélectivité en produits en C_3 . Ce phénomène a été expliqué par la présence de nouveaux sites actifs, probablement générés par la réduction partielle du support (effet SMSI), et impliqués dans les ruptures de liaison C-C.

Afin de comprendre l'origine de la limitation cinétique observée lors de l'hydrogénolyse du glycérol sur les catalyseurs au Pt, l'hydrogénolyse du propane-1,2-diol, intermédiaire obtenu par déshydratation/hydrogénation du glycérol, a été réalisée dans les mêmes conditions sous atmosphère H_2 sur les catalyseurs monométalliques supportés sur SIRAL 20 et TiO_2 . La conversion du diol étant beaucoup plus importante que celle du glycérol, une limitation cinétique lors de la première étape de transformation du glycérol (*i.e.* déshydratation en acétol) est suspectée. Toutefois, les coupures de liaison C-C du propane-1,2-diol sont favorisées avec la formation importante de produits de dégradation, éthanol et méthanol.

Ces résultats permettent de proposer un schéma réactionnel de transformation du glycérol sur les catalyseurs à base de Pt étudiés, présenté sur la Figure 71. Les produits soulignés sont obtenus majoritairement en partant soit du glycérol, soit du 1,2-PD.

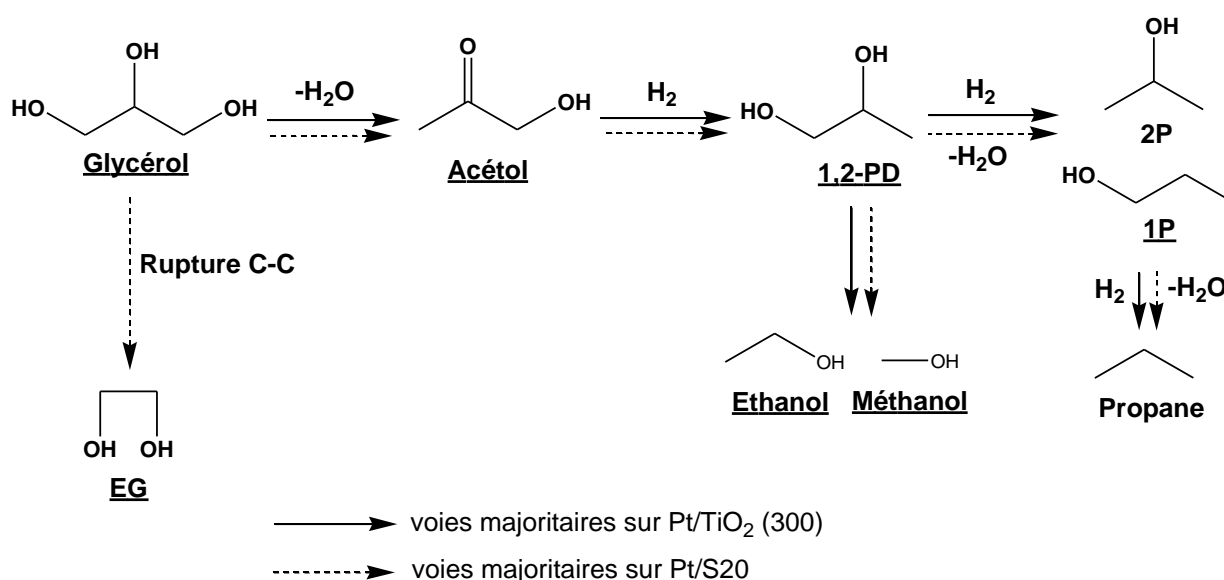


Figure 71 : Principales voies réactionnelles lors de la transformation du glycérol en présence de catalyseurs à base de Pt supportés sur TiO_2 ou $Al_2O_3-SiO_2$ (SIRAL 20).

La voie majoritaire de transformation observée en présence de Pt/ TiO_2 (300) correspond à la déshydratation/hydrogénation en 1,2-PD. Mais l'utilisation du catalyseur Pt/S20 présentant une plus grande acidité montre que cette voie est en compétition directe avec un mécanisme de rupture C-C conduisant ainsi à des proportions de composés en C_3 et C_2 assez comparables en début de réaction.

La transformation du 1,2-PD peut conduire à une autre étape de déshydratation/hydrogénation menant aux mono-alcools en C_3 (propan-1-ol surtout). Mais cette

voie n'est pas la plus favorisée, le 1,2-PD ayant plutôt tendance à subir des réactions de rupture de liaison C-C entraînant la formation d'éthanol et de méthanol (sans formation d'éthylène glycol). L'éthylène glycol est donc un produit de dégradation issu directement d'une rupture de liaison C-C du glycérol.

Dans les conditions opératoires retenues, les systèmes monométalliques à base de Ru sont très actifs en conversion du glycérol, beaucoup plus que ceux à base de Pt, notamment sous atmosphère H₂. Les réactions de reformage ne sont pas favorisées en présence de Ru, les quantités de H₂ et CO₂ formées restant très limitées sur tous les échantillons testés.

Sous atmosphère N₂, les catalyseurs monométalliques supportés sur TiO₂ (500) et Al₂O₃-5,5%SiO₂ sont également très actifs avec des conversions de 90% et 67% respectivement en fin de réaction. Sous cette atmosphère, les sélectivités varient en fonction du support utilisé. Pour les catalyseurs présentant la plus forte acidité, Ru/S20 et Ru/S40, l'acétol obtenu par déshydratation du glycérol est difficilement hydrogéné en propane-1,2-diol. Sur les autres supports d'acidité moindre, des produits de dégradation en C₁ sont formés du fait du caractère hydrogénéolysant de la fonction métallique à base de Ru. Seul le catalyseur Ru/TiO₂ (300) montre une sélectivité plus importante en 1,2-PD qu'en produits de dégradation.

Sous atmosphère H₂, la formation de méthane est toujours majoritaire, accompagnée d'une faible formation d'éthane (S ≈ 10%). Le caractère hydrogénéolysant du Ru (coupures multiples des liaisons C-C) est donc très marqué sous atmosphère H₂.

L'ajout d'étain (0,2% en masse) aux catalyseurs monométalliques Ru/S20 et Ru/TiO₂ (300) a permis de diminuer la sélectivité en produits de dégradation dans le cas des deux méthodes de préparation CI et IS, et d'une réduction à 500°C.

Ce comportement a été expliqué par un empoisonnement sélectif des sites de Ru responsables des réactions d'hydrogénéolyse C-C, par l'ajout d'étain introduit par CI ou IS. La même quantité d'étain déposée par la technique de réduction catalytique ne doit alors pas touchée les mêmes sites préférentiels, les catalyseurs bimétalliques préparés par RC restant aussi hydrogénéolysants au niveau des liaisons C-C que le ruthénium seul. La température de réduction des systèmes bimétalliques (à savoir 300°C ou 500°C) peut aussi avoir une influence sur les performances catalytiques, en modulant l'état de réduction des espèces étain.

Finalement, les catalyseurs bimétalliques Ru-Sn préparés par CI ou IS, supportés sur TiO₂ et réduits à 500°C, conduisent à de meilleurs rendements en propanediol (1,2-PD

majoritairement, la présence de 1,3-PD ayant été aussi observée) que ceux obtenus avec les systèmes monométalliques Ru/TiO₂ (300) ou (500).

Sur tous les catalyseurs à base de Ru, la formation de propane reste limitée.

En conclusion, l'amélioration du procédé de transformation du glycérol en vue de former des composés valorisables en C₃ sur les catalyseurs à base de Pt doit passer par :

- une amélioration de la première étape de déshydratation conduisant à l'acétol,
- une limitation des réactions de dégradation de l'intermédiaire 1,2-PD formé.

Les catalyseurs Pt/TiO₂ semblent prometteurs pour améliorer le premier point, peut être du fait d'un meilleur équilibre entre phase acide/phase métallique sur ce système, et d'une meilleure stabilité de la phase métallique sur le support TiO₂ en phase aqueuse.

Pour les catalyseurs à base de Ru, la modification de la phase métallique par des ajouts (tel que l'étain) s'avère nécessaire pour limiter le fort pouvoir hydrogénolysant de ce métal (réactions d'hydrogénolyses multiples C-C importantes).

Les propriétés des systèmes bimétalliques sont modulées par la méthode de préparation et d'activation, ainsi que par la nature du support. Le support TiO₂ semble là encore conduire au meilleur équilibre entre sites acides et sites métalliques. Toutefois, une amélioration des performances des catalyseurs bimétalliques Ru-Sn supportés peut être liée à une optimisation de la teneur en ajout (une seule teneur de 0,2%Sn ayant été étudiée dans ce travail).

A l'issue de ce travail, il s'avère que l'ensemble des catalyseurs testés permettent difficilement de transformer le glycérol sélectivement jusqu'en propane. A partir des différentes phases métalliques (Pt, Ru, Ru-Sn) et acides (Al₂O₃, Al₂O₃-SiO₂ de teneurs variables en silices, TiO₂) combinées, certains systèmes catalytiques se dégagent comme étant plus sélectifs que les autres en produits en C₃ valorisables, produits majoritairement constitués de propane-1,2-diol, et dans une moindre mesure de propane-1,3-diol, propanols et en très faible quantité de propane. Le procédé mis en jeu permet par ailleurs de générer du dihydrogène par réactions de reformage et Water Gas Shift, mais cet apport semble souvent insuffisant pour assurer à lui-seul les étapes d'hydrogénation intervenant dans les mécanismes de transformation des polyols. Le choix du support repose sur le principe qu'il doit apporter l'acidité nécessaire aux étapes de rupture de liaison C-O par déshydratation, mais permettre également une bonne stabilité de la phase métallique en milieu aqueux dans les conditions réactionnelles. A côté des supports

alumine et alumine-silice très couramment utilisés dans les travaux dédiés à la transformation de polyols en phase aqueuse, le dioxyde de titane semble alors un support à prendre davantage en considération. Son acidité plus modérée doit en effet contribuer à limiter les réactions de dégradation par coupures C-C, conduisant à des sous-produits pour la plupart peu valorisables (éthylène glycol, éthanol, éthane, méthanol, méthane).

Le glycérol constituait une molécule modèle dans ce travail, en vue de comprendre les mécanismes réactionnels engagés lors de la transformation de polyols en phase aqueuse sur catalyseurs bifonctionnels. Certaines limitations ont été identifiées sur ce polyol en C₃, toutefois il reste à étendre l'étude à un polyol caractéristique de la biomasse lignocellulosique (par exemple le sorbitol, polyol en C₆) pour promouvoir notamment la production d'hydrocarbures "verts" incorporables au pool carburant.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- ¹ G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.*, 106 (2006) 4044
- ² J. C. Serrano-Ruiz, R. Luque, A. Sepúlveda-Escribano, *Chem. Soc. Rev.*, 40 (2011) 5266
- ³ T. A. Hsu, M. R. Ladisch, G. T. Tsao, *Chem. Technol.*, 10 (1980) 315
- ⁴ E. Tronconi, N. Ferlazzo, P. Forzatti, I. Pasquon, B. Casale, L. Marini, *Chem. Eng. Sci.*, 47 (1992) 2451
- ⁵ M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi, C. D. Pina, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46 (2007) 4434
- ⁶ S. Fernando, S. Adhikari, C. Chandrapal, N. Murali, *Energy Fuels*, 20 (2006) 1727
- ⁷ M. Pagliaro, M. Rossi, *Future of glycerol, new usages for a versatile raw material*, ISBN : 9780854041244 (2008) Chapter 1
- ⁸ A. B. Leoneti, V. Aragão-Leoneti, S. Valle Walter Borges de Oliveira, *Renew. Energ.*, 45 (2012) 138
- ⁹ J. Chowdury, K. Fouky, *Chem. Eng.*, 100 (1993) 35
- ¹⁰ Z. Z. J. Wang, J. Zhuge, H. Fang, B. A. Prior, *Biotechnol. Adv.*, 19-3 (2001) 201
- ¹¹ L. Bournay, D. Casanave, B. Delgort, G. Hillion, J. A. Chodorge, *Catal. Today*, 106 (2005) 190
- ¹² C. W. Chiu, M. J. Goff, G. J. Suppes, *AIChE*, 51-4 (2005) 1274
- ¹³ A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.*, 107 (2007) 2411
- ¹⁴ C. H. C. Zhou, J. N. Beltramini, Y. X. Fan, G. Q. M. Lu, *Chem. Soc. Rev.*, 37 (2007) 527
- ¹⁵ A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski, F. Lindner, *Green Chem.*, 10 (2008) 13
- ¹⁶ T. Miyazawa, S. Koso, K. Kunimori, K. Tomishige, *Appl. Catal. A*, 318 (2007) 244
- ¹⁷ E. Tsukuda, S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, *Catal. Commun.*, 8 (2007) 1349
- ¹⁸ E. Taarning, S. Saravanamurugan, M. S. Holm, J. Xiong, R. M. West, C. H. Christensen, *ChemSusChem*, 2 (2009) 625
- ¹⁹ D. Giraud, Thèse de l'Université de Poitiers (1986)
- ²⁰ C. Montassier, D. Giraud, J. Barbier, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 41 (Eds.: M. Guisnet, J. Barrault), Elsevier (1988) 165
- ²¹ C. Montassier, D. Giraud, J. Barbier, J. P. Boitiaux, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2 (1989) 148
- ²² J. D. Moukolo, Thèse de l'Université de Poitiers (1989)
- ²³ L. C. Hoang, Thèse de l'Université de Poitiers (1990)
- ²⁴ L. C. Hoang, J. C. Menezos, C. Montassier, J. Barbier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 128 (1991) 491
- ²⁵ C. Montassier, J. C. Menezos, J. Moukolo, J. Naja, L. C. Hoang, J. Barbier, J. P. Boitiaux, *J. Mol. Catal.*, 70 (1991) 65
- ²⁶ C. Montassier, J. C. Menezos, L. C. Hoang, C. Renaud, J. Barbier, *J. Mol. Catal.*, 70 (1991) 99
- ²⁷ P. Granger, Thèse de l'Université de Poitiers (1992)

-
- ²⁸ J. C. Menezo, L. C. Hoang, C. Montassier, J. Barbier, *React.Kinet.Catal.Lett.*, 46 (1992) 1
- ²⁹ J. Naja, Thèse de l'Université de Poitiers (1992)
- ³⁰ P. Benedetti, Thèse de l'Université de Poitiers (1994)
- ³¹ C. Montassier, J. M. Dumas, P. Granger, J. Barbier, *Appl. Catal. A* 121 (1995) 231
- ³² F. Pepe, C. Angeletti, S. De Rossi, M. Lo Jacono, *J. Catal.*, 91 (1985) 69
- ³³ S. R. Schmidt, S. K. Tanielyan, N. Marin, G. Alvez, R. L. Augustine, *Top. Catal.*, 53 (2010) 1214.
- ³⁴ E. P. Maris, R. J. Davis, *J. Catal.*, 249 (2007) 328
- ³⁵ I. Gandarias, P. L. Arias, J. Requies, M. B. Güemez, J. L. G. Fierro, *Appl. Catal. B*, 97 (2010) 248
- ³⁶ G. M. Kramer, G. B. McVicker, J. J. Ziemiak, *J. Catal.*, 92 (1985) 355
- ³⁷ T. Miyazawa, Y. Kusunoki, K. Kunimori, K. Tomishige, *J. Catal.*, 240 (2006) 213
- ³⁸ E. van Ryneveld, A. S. Mahomed, P. S. van Heerden, H. B. Friedrich, *Catal. Lett.*, 141 (2011) 958
- ³⁹ M. Balaraju, V. Rekha, P. S. Sai Prasad, B. L. A. Prabhavathi Devi, R. B. N. Prasad, N. Lingaiah, *Appl. Catal., A*, 354 (2009) 82
- ⁴⁰ R. Rodrigues, N. Isoda, M. Gonçalves, F. C. A. Figueiredo, D. Mandelli, W. A. Carvalho, *Chem. Eng. J.*, 198 (2012) 457
- ⁴¹ L. Liu, Y. Zhang, A. Wang, T. Zhang, *Chin. J. Catal.*, 33 (2012) 1257
- ⁴² S. Zhu, Y. Qiu, Y. Zhu, S. Hao, H. Zheng, Y. Li, *Catal. Today* (2012), *in press*
- ⁴³ E. S. Vasiliadou, E. Heracleous, I. A. Vasalos, A. A. Lemonidou, *Appl. Catal. B*, 92 (2009) 90
- ⁴⁴ T. Narita, H. Miura, K. Sugiyama, T. Matsuda, R. D. , Gonzalez, *J. Catal.*, 103 (1987) 492
- ⁴⁵ B. Bachiller-Baeza, A. Guererro-Ruíz, I. Rodríguez-Ramos, *J. Catal.*, 229 (2005) 439
- ⁴⁶ J. Feng, H. Fu, J. Wang, R. Li, H. Chen, X. Li, *Catal. Commun.*, 9 (2008) 1458
- ⁴⁷ D. G. Lahr, B. H. Shanks, *J. Catal.*, 232 (2005) 386
- ⁴⁸ R. Burch, A. R. Flambard, *J. Catal.*, 78 (1982) 389
- ⁴⁹ K. Foger, *J. Catal.*, 78 (1982) 406
- ⁵⁰ D. E. Resasco, G. L. Haller, *J. Catal.*, 82 (1983) 279
- ⁵¹ R. Burch, A. R. Flambard, *J. Catal.*, 85 (1984) 16
- ⁵² T. Miyazawa, S. Koso, K. Kunimori, K. Tomishige, *Appl. Catal. A*, 329 (2007) 30
- ⁵³ Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Catal. Sci. Technol.*, 1 (2011) 179
- ⁵⁴ E. P. Maris, W. C. Ketchie, M. Murayama, R. J. Davis, *J. Catal.*, 251 (2007) 281
- ⁵⁵ M. C. Schoenmaker-Stolk, J. W. Verwijs, J. J. F. Scholten, *Appl. Catal.*, 30 (1987) 339
- ⁵⁶ Y. J. Kuo, B. J. Tatarchuk, *J. Catal.*, 112 (1988) 229
- ⁵⁷ P. Marecot, S. Peyrovi, J. Barbier, *C. R. Acad. Sci.*, 307 (1988) 1509
- ⁵⁸ M. Dubeck, US Patent 4 430 253 (1984)

-
- ⁵⁹ D. Roy, B. Subramaniam, R. V. Chaudhari, *Catal. Today*, 156 (2010) 31
- ⁶⁰ D. A. Simonetti, E. L. Kunkes, J. A. Dumesic, *J. Catal.*, 247 (2007) 298
- ⁶¹ R. R. Soares, D. A. Simonetti, J. A. Dumesic, *Angew. Chem. Int.*, 45 (2006) 3982
- ⁶² O. M. Daniel, A. DeLaRiva, E. L. Kunkes, A. K. Datye, J. A. Dumesic, R. J. Davis, *ChemCatChem*, 2 (2010) 1107
- ⁶³ Y. Nakagawa, Y. Shinmi, S. Koso, K. Tomishige, *J. Catal.*, 272 (2010) 191
- ⁶⁴ Y. Amada, Y. Shinmi, S. Koso, T. Kubota, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Appl. Catal. B*, 105 (2011) 117
- ⁶⁵ Y. Nakagawa, X. Ning, Y. Amada, K. Tomishige, *Appl. Catal. A*, 433 (2012) 128
- ⁶⁶ L. Ma, D. He, Z. Li, *Catal. Commun.*, 9 (2008) 2489
- ⁶⁷ L. Ma, D. He, *Catal. Today*, 149 (2010) 148
- ⁶⁸ W. Yu, J. Zhao, H. Ma, H. Miao, Q. Song, J. Xu, *Appl. Catal. A*, 383 (2010) 73
- ⁶⁹ R. D. Cortright, R. R. Davda, J. A. Dumesic, *Nature*, 418 (2002) 964
- ⁷⁰ R. R. Davda, J. A. Dumesic, *Angew. Chem. Int., Ed.*, 42 (2003) 4068
- ⁷¹ R. R. Davda, J. W. Shabaker, G. W. Huber, R. D. Cortright, J. A. Dumesic, *Appl. Catal. B*, 43 (2003) 13
- ⁷² G. W. Huber, J. W. Shabaker, J. A. Dumesic, *Science*, 300 (2003) 2075
- ⁷³ J. W. Shabaker, R. R. Davda, G. W. Huber, R. D. Cortright, J. A. Dumesic, *J. Catal.*, 215 (2003) 344
- ⁷⁴ J. W. Shabaker, G. W. Huber, R. R. Davda, R. D. Cortright, J. A. Dumesic, *Catal. Lett.*, 88 (2003) 1
- ⁷⁵ G. W. Huber, R. D. Cortright, J. A. Dumesic, *Angew. Chem. Int., Ed.* 43 (2004) 1549
- ⁷⁶ J. W. Shabaker, J. A. Dumesic, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43 (2004) 3105
- ⁷⁷ J. W. Shabaker, G. W. Huber, J. A. Dumesic, *J. Catal.*, 222 (2004) 180
- ⁷⁸ R. R. Davda, J. W. Shabaker, G. W. Huber, R. D. Cortright, J. A. Dumesic, *Appl. Catal. B*, 56 (2005) 171
- ⁷⁹ J. W. Shabaker, D. A. Simonetti, R. D. Cortright, J. A. Dumesic, *J. Catal.*, 231 (2005) 67
- ⁸⁰ G. W. Huber, J. N. Chheda, C. J. Barrett, J. A. Dumesic, *Science*, 308 (2005) 1446
- ⁸¹ G. W. Huber, J. A. Dumesic, *Catal. Today*, 111 (2006) 119
- ⁸² G. W. Huber, J. W. Shabaker, S. T. Evans, J. A. Dumesic, *Appl. Catal. B*, 62 (2006) 226
- ⁸³ R. M. West, D. J. Braden, J. A. Dumesic, *J. Catal.*, 262 (2009) 134
- ⁸⁴ S. Czernic, R. French, S. Feik, E. Chornet, *Ind. Eng. Res.* 41 (2002) 4209
- ⁸⁵ R. R. Davda, J. A. Dumesic, *Chem. Commun.* 1 (2004) 36
- ⁸⁶ D. A. Simonetti, J. A. Dumesic, *Catal. Rev.- Sci. And Eng.*, 51 (3) (2009) 441
- ⁸⁷ R. M. West, E. L. Kunkes, D. A. Simonetti, J. A. Dumesic, *Catal. Today*, 147 (2009) 115
- ⁸⁸ R. Alcala, M. Mavrikakis, J. A. Dumesic, *J. Catal.*, 215 (2003) 178
- ⁸⁹ V. Pallassana, M. Neurock, *J. Catal.*, 209 (2002) 289

-
- ⁹⁰ E. L. Kunkes, D. A. Simonetti, J. A. Dumesic, W. D. Pyrz, L. E. Murillo, J. G. Chen, D. J. Buttrey, *J. Catal.*, 260 (2008) 164
- ⁹¹ K. Lehnert, P. Claus, *Catal. Commun.*, 9 (2008) 2543
- ⁹² W. C. Ketchie, E. P. Maris, R. J. Davis, *Chem. Mater.*, 19 (2007) 3406
- ⁹³ N. Luo, X. Fu, F. Cao, T. Xiao, P. P. Edwards, *Fuel*, 87 (2008) 3483
- ⁹⁴ Y. Zhou, H. Fu, X. Zheng, R. Li, H. Chen, X. Li, *Catal. Commun.*, 11 (2009) 137
- ⁹⁵ R. M. Ravenelle, J. R. Copeland, W. G. Kim, J. C. Crittenden, C. Sievers, *ACS Catal.* 1 (2011) 552
- ⁹⁶ R. M. Ravenelle, J. R. Copeland, A. H. Van Pelt, J. C. Crittenden, C. Sievers, *Top. Catal.*, 55 (2012) 162
- ⁹⁷ R. M. Ravenelle, F. Z. Diallo, J. C. Crittenden, C. Sievers, *ChemCatChem*, 4 (2012) 492
- ⁹⁸ A. Ciftci, B. Peng, A. Jentys, J. A. Lercher, E. J. M. Hensen, *Appl. Catal. A*, 431 (2012) 113
- ⁹⁹ R. M. West, M. H. Tucker, D. J. Braden, J. A. Dumesic, *Catal. Commun.*, 10 (2009) 1743
- ¹⁰⁰ M. Anstrom, N. -Y. Topsøe, J. A. Dumesic, *J. Catal.*, 213 (2003) 115
- ¹⁰¹ L. Chen, Y. Zhu, H. Zheng, C. Zhang, B. Zhang, Y. Li, *J. Mol. Catal. A*, 351 (2011) 217
- ¹⁰² N. Hamzah, N. M. Nordin, A. H. A. Nadzri, Y. A. Nik, M. B. Kassim, M. A. Yarmo, *Appl. Catal. A*, 419 (2012) 133
- ¹⁰³ A. Wawrzetz, B. Peng, A. Hrabar, A. Jentys, A. A. Lemonidou, J. A. Lercher, *J. Catal.*, 269 (2010) 411
- ¹⁰⁴ E. S. Vasiliadou, A. A. Lemonidou, *Org. Process Dev.*, 15 (2011) 925
- ¹⁰⁵ J. N. Chheda, J. A. Dumesic, *Catal. Today*, 123 (2007) 59
- ¹⁰⁶ R. M. West, Z. Y. Liu, M. Peter, J. A. Dumesic, *ChemSusChem*, 1 (2008) 417
- ¹⁰⁷ E. L. Kunkes, D. A. Simonetti, R. M. West, J. C. Serrano-Ruiz, C. A. Gärtner, J. A. Dumesic, *Science*, 322 (2008) 417
- ¹⁰⁸ M. L. Barbelli, G. F. Santori, N. N. Nichio, *Bioresource Technology*, 111 (2012) 500
- ¹⁰⁹ G. Scacchi, M. Bouchy, J. F. Foucaut, O. Zahraa, "Cinétique et catalyse", *Technique et documentation* (2005) 479
- ¹¹⁰ C. Sivaraj, C. Contescu, J. A. Shwarz, *J. Catal.*, 132 (1991) 422
- ¹¹¹ K. Masuda, T. Sano, F. Mizukami, T. Takezaki, K. Kuno, *Appl. Catal. B*, 4 (1994) 187
- ¹¹² J. P. Brunelle, *Pure & Appl. Chem.*, 50 (1978) 1211
- ¹¹³ J. Barbier, D. Bahloul, P. Marecot, *J. Catal.*, 137 (1992) 377
- ¹¹⁴ D. W. McKee, F. J. Norton, *J. Catal.*, 3 (1964) 252
- ¹¹⁵ G. Del Angel, A. Bonilla, Y. Peña, J. Navarette, J. L. G. Fierro, D. R. Acosta, *J. Catal.*, 219 (2003) 63
- ¹¹⁶ R. L. Garten, J. H. Sinfelt, *J. Catal.*, 62 (1980) 127
- ¹¹⁷ Y. I. Yermakov, B. N. Kuznetsov, *J. Mol. Catal.*, 9 (1980) 13
- ¹¹⁸ K. Fogger, H. Jaeger, *J. Catal.*, 70 (1981) 53

-
- ¹¹⁹ J. C. Menezes, M. F. Denanot, S. Peyrovi, J. Barbier, *Appl. Catal.*, 15 (1985) 353
- ¹²⁰ S. Szabo, F. Nagy, D. Moger, *Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae*, 93-1 (1977) 33
- ¹²¹ J. Barbier, *Advances in Catalyst Preparation, Study Number 4191CP, Catalytica Studies Division, Mountain View* (1992)
- ¹²² J. Barbier, P. Marécot, G. Del Angel, P. Bosch, J. P. Boitiaux, B. Didillon, J. M. Dominguez, I. Schifter, G. Espinosa, *Appl. Catal. A*, 116 (1994) 179
- ¹²³ J. Goodwin Jr., *J. Catal.*, 68 (1981) 227
- ¹²⁴ D. Duprez, P. Pereira, A. Miloudi, R. Maurel, *J. Catal.*, 75 (1982) 151
- ¹²⁵ X. Wu, B. C. Gerstein, T. S. King, *J. Catal.*, 118 (1989) 238
- ¹²⁶ T. R. Hugues, R. H. Houston, R. P. Sieg, 125th Nat. Meeting Am. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem., Preprints 4, C33 (1959)
- ¹²⁷ D. Duprez, *J. Chim. Phys.*, 80 (1983) 487
- ¹²⁸ F. Solymosi, M. Pasztor, *J. Phys. Chem.*, 80 (1983) 487
- ¹²⁹ J. A. Cusumano, G. W. Dembinski, J. H. Sinfelt, *J. Catal.*, 5 (1966) 471
- ¹³⁰ R. W. Maatman, P. Mahaffy, P. Hoekstra, C. Addink, *J. Catal.*, 23 (1971) 105
- ¹³¹ D. W. Blakely, G. A. Somorjai, *J. Catal.*, 42 (1976) 181
- ¹³² I. Rodriguez Ramos, A. Guerrero-Ruiz, *J. Catal.*, 135 (1992) 458
- ¹³³ M. Guisnet, P. Ayrault, J. Datka, *Microporous Mesoporous Mater.*, 20 (1998) 238
- ¹³⁴ C. Kemball, H.F. Leach, B. Skundric, K.C. Taylor, *J. Catal.*, 27 (1972) 416
- ¹³⁵ C.S. John, C. Kemball, R.A. Rajadharsha, *J. Catal.*, 57 (1979) 264
- ¹³⁶ H.J. Pines, *J. Catal.* 78 (1982) 1
- ¹³⁷ D. Martin, D. Duprez, *J. Mol. Catal. A* 118 (1997) 113
- ¹³⁸ F. J. Idrisi, Thèse Université J. Fourier, Grenoble I (1992)
- ¹³⁹ S. Keav, Thèse de l'Université de Poitiers (2010)
- ¹⁴⁰ S. J. Tauster, S. C. Fung, *J. Catal.*, 55 (1978) 29
- ¹⁴¹ G. Lafaye, C. Micheaud-Especel, C. Montassier, P. Marécot, *Appl. Catal. A*, 230 (2002) 19
- ¹⁴² A. Vicente, T. Ekou, G. Lafaye, C. Especel, P. Marécot, C. T. Williams, *Journal of catalysis*, 275(2) (2010) 202
- ¹⁴³ C. Milone, C. Gangemi, R. Ingoglia, G. Neri, S. Galvagno, *Appl. Catal. A*, 184 (1999) 89
- ¹⁴⁴ A. M. Silva, O. A. A. Santos, M. J. Mendes, E. Jordão, M. A. Fraga, *Appl. Catal. A*, 241 (2003) 155
- ¹⁴⁵ P. Betancourt, A. Rives, R. Hubaut, C.E. Scott, J. Goldwasser, *Appl. Catal. A*, 170 (1998) 307
- ¹⁴⁶ R. Lanza, S. G. Järås, P. Canu, *Appl. Catal. A*, 325 (2007) 57
- ¹⁴⁷ L. I. Alia, A. G. A. Alia, S. M. Aboul-Fotouha, A. K. Aboul-Gheit, *Appl. Catal. A*, 177 (1999) 99

-
- ¹⁴⁸ B. E. Niewenhuys, G. A. Somorjai, *J. Catal.*, 118 (1977) 113
- ¹⁴⁹ T. Ekou, Thèse de l'Université de Poitiers (2005)
- ¹⁵⁰ B. Chakraborty, B. Viswanathan, *Catal. Today*, 49 (1999) 253
- ¹⁵¹ J. P. Marques, I. Gener, P. Ayrault, J. C. Bordado, J. M. Lopes, F. Ramôa Ribeiro, M. Guisnet, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 60 (2003) 251
- ¹⁵² F. Epron, C. Carnevillier, P. Marécot, *Appl. Catal. A*, 295 (2005) 157
- ¹⁵³ M. Balaraju, V. Rekha, B. L. A. Prabhavathi Devi, R. B. N. Prasad, P. S. Sai Prasad, N. Lingaiah, *Appl. Catal. A*, 384 (2010) 107
- ¹⁵⁴ S. C. Chen, Q. Chen, P. S. Chow, G. H. Tan, X. T. Zeng, Z. Wang, R. B. H. Tan, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 700
- ¹⁵⁵ L. Vilcocq, A. Cabiac, C. Especel, S. Lacombe, D. Duprez, *Catal. Commun.*, 15 (2011) 18
- ¹⁵⁶ L. Gong, Y. Lu, Y. Ding, R. Lin, J. Li, W. Dong, T. Wang, W. Chen, *Appl. Catal. A*, 390 (2010) 119