



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCHEINTIFIQUE**

UNIVERSITE SAAD DAHLEB BLIDA

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE

MEMOIRE DE MASTER

Spécialité : Génie Chimique

Option : Génie catalytique

Présenté par : DAOUD Nouredine

**Contribution à l'étude de l'oxydation du glycérol
sur des catalyseurs à base de vanadium et de
molybdène supportés sur l'alumine.**

Encadré par :
Professeur : R. ISSAADI

Décembre 2014

Remerciements

Au terme de ce travail, je tiens à exprimer mes remerciements et ma gratitude à mon promoteur Monsieur le Professeur ISSAADI Rachid qui m'a offert la chance de perfectionner mon initiation à la recherche dans le domaine du génie chimique. J'ai été très sensible à la qualité de son accueil et à sa confiance. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance et de mon estime.

J'exprime mes vifs remerciements au président et aux examinateurs pour l'honneur qu'ils me font de participer à mon jury.

Enfin, j'exprime mes remerciements à tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

Résumé

Ce présent travail a pour objectif de comparer les performances catalytiques d'une série de catalyseurs différents (20% $V_2O_5/\gamma Al_2O_3$, 15% $MoO_3/\gamma Al_2O_3$, 20% $V_2O_5+5\% MoO_3/\gamma Al_2O_3$, 20% $V_2O_5+10\% MoO_3/\gamma Al_2O_3$ et 20% $V_2O_5+15\% MoO_3/\gamma Al_2O_3$) dans la réaction d'oxydation du glycérol par le peroxyde d'hydrogène en phase liquide dans les mêmes conditions opératoires. La réaction s'est déroulée à 70 °C pendant 170 heures.

Les catalyseurs utilisés sont de taille micrométrique et présentent une surface spécifique comprise entre 34.8 m²/g et 37.7 m²/g. Le milieu réactionnel est de caractère acide. Les valeurs des pH obtenues sont comprises entre 1,84 et 2,69.

L'oxydation du glycérol par le peroxyde d'hydrogène en présence du catalyseur à 20% $V_2O_5/\gamma Al_2O_3$ a permis d'obtenir le dihydroxyacétone et le diglycérol. En présence du catalyseur simple à 15% $MoO_3/\gamma Al_2O_3$ et du catalyseur mixte 20% $V_2O_5+15\% MoO_3/\gamma Al_2O_3$, la réaction produit le dihydroxyacétone et le glycaldéhyde. L'oxydation du glycérol par le peroxyde d'hydrogène en présence du catalyseur mixte à 20% $V_2O_5+10\% MoO_3/\gamma Al_2O_3$ et du catalyseur mixte à 20% $V_2O_5+5\% MoO_3/\gamma Al_2O_3$ n'a pas permis la synthèse de produit. Ces résultats montrent que l'oxydation catalytique du glycérol, en présence du peroxyde d'oxygène et des catalyseurs à base de vanadium et /ou molybdène, conduite dans des conditions expérimentales modérées et dans un réacteur simple, permet la formation de produits à haute valeur économique.

Mots clés : glycérol, oxydation, peroxyde d'hydrogène, oxyde de vanadium, oxyde de molybdène.

Abstract

The present work aims to compare the catalytic performance of a series of different catalysts (20% $V_2O_5/\gamma Al_2O_3$, 15% $MoO_3/\gamma Al_2O_3$, 20% $V_2O_5 + 5\% MoO_3/\gamma Al_2O_3$, 20% $V_2O_5 + 10\% MoO_3/\gamma Al_2O_3$ and 20% $V_2O_5 + 15\% MoO_3/\gamma Al_2O_3$) in the oxidation reaction of glycerol with hydrogen peroxide in the liquid phase under the same operating conditions. The reaction proceeded at 70 °C for 170 hours.

The catalysts used are of micron size and have a specific surface area between 34.8 m²/g and 37.7 m²/g.

The reaction medium is acidic. pH values obtained are between 1.84 and 2.69.

The oxidation of glycerol with hydrogen peroxide in the presence of the catalyst 20% $V_2O_5/\gamma Al_2O_3$ yielded to dihydroxyacetone and diglycerol. In the presence of single catalyst 15% $MoO_3/\gamma Al_2O_3$ and mixed catalyst V_2O_5 20% + 15% $MoO_3/\gamma Al_2O_3$, the reaction produces dihydroxyacetone and glyceraldehyde. The oxidation of glycerol with hydrogen peroxide in the presence of the mixed catalyst 20% $V_2O_5 + 10\% MoO_3/\gamma Al_2O_3$ mixed catalyst and 20% $V_2O_5 + 5\% MoO_3/\gamma Al_2O_3$ leads to the synthesis of no product. These results show that the catalytic oxidation of glycerol in the presence of oxygen peroxide and vanadium catalysts based and / or molybdenum, conducted under mild experimental conditions and in a single reactor, allows the formation of high valuable products.

Keywords: glycerol, oxidation, hydrogen peroxide, vanadium oxide, molybdenum oxide.

ملخص

يهدف هذا العمل إلى مقارنة أداء الحفاز لسلسلة من المحفزات المختلفة (20% $V_2O_5/\gamma Al_2O_3$, 15% $MoO_3/\gamma Al_2O_3$, 20% $V_2O_5+5\% MoO_3/\gamma Al_2O_3$, 20% $V_2O_5+10\% MoO_3/\gamma Al_2O_3$ et 20% $V_2O_5+15\% MoO_3/\gamma Al_2O_3$) في تفاعل الأكسدة مع بيروكسيد الهيدروجين في طور السائل تحت ظروف التشغيل نفسها. شرع رد الفعل عند 70 درجة مئوية لمدة 170 ساعة.

المحفزات المستخدمة هي من حجم ميكرون ولها مساحة محددة من بين 34.8 متر مربع / غ و 37.7 متر مربع / غ. وسط التفاعل حامضي. قيم PH التي تم الحصول عليها ما بين 1.84 و 2.69.

أكسدة الجلسرين مع بيروكسيد الهيدروجين في وجود الحافز 20% $V_2O_5/\gamma Al_2O_3$ أسفرت عن ثنائي هيدروكسي أسيتون وديجلسرين. في وجود محفز واحد 15% $MoO_3/\gamma Al_2O_3$ والمختلط حافزا 20% $V_2O_5 + 15\% MoO_3/\gamma Al_2O_3$ ، وتنتج رد فعل ثنائي هيدروكسي أسيتون وجليسيرالدهيد. أكسدة الجلسرين مع بيروكسيد الهيدروجين في وجود محفز المختلط إلى 20% $V_2O_5 + 10\% MoO_3/\gamma Al_2O_3$ مختلط حافزا 20% $V_2O_5 + 5\% MoO_3/\gamma Al_2O_3$ فشل المنتج التوليف. وتشير هذه النتائج إلى أن الأكسدة الحفزية من الجلسرين في وجود الأكسجين والمواد الحفازة بيروكسيد الفاناديوم و / أو الموليبدنوم، أجريت تحت ظروف تجريبية خفيفة وفي مفاعل واحد، يسمح بتشكيل منتجات عالية القيمة الاقتصادية.

الكلمات المفتاحية : الجلسرين، والأكسدة، بيروكسيد الهيدروجين، وأكسيد الفاناديوم، وأكسيد الموليبدنوم.

TABLES DES MATIERES

INTRODUCTION	02
--------------------	----

CHAPITRE I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1. LE GLYCEROL	04
1.1. Définition et historique	04
1.2. Utilisation	04
1.3. Le marché du glycérol	05
1.4. Les propriétés du glycérol	06
1.5. La production du glycérol	06
2. LES CATALYSEURS	08
2.1. Définition	08
2.2. Les supports catalytiques	09
2.3. Préparation des catalyseurs supportés	10
2.4. Classification des catalyseurs	10
2.5. Les catalyseurs à base d'oxyde de vanadium	11
2.6. Les catalyseurs à base d'oxyde de molybdène	15
2.7. Les oxydes mixtes	18
3. L'ALUMINE	18
4. LE PEROXYDE D'HYDROGENE	19
5. L'OXYDATION CATALYTIQUE DU GLYCEROL	20
5.1. Le glycérol en dihydroxyacétone	22
5.2. Le glycérol en acide glycérique	23
5.3. Le glycérol en acide tartronique et en acide glycolique	26
5.4. L'oxydation intégrée avec estérification ou déshydratation	27
5.5. Les modalités et les conditions expérimentales	28

CHAPITRE II. MATERIEL ET METHODES

1. MATERIEL D'ETUDE.....	37
1.1. Le glycérol	37
1.2. L'oxydant	37
1.3. Les catalyseurs.....	38
2. METHODES D'ETUDE.....	43
2.1. Le dispositif expérimental	43
2.2. Les conditions et les modalités expérimentales	44
2.3. La quantité et la concentration du glycérol utilisé.....	44
2.4. La préparation du mélange glycérol-catalyseur	45
2.5. L'introduction de l'oxydant.....	45
2.6. Les méthodes d'analyse	45

CHAPITRE III. RESULTATS ET DISCUSSION

1. CARACTERISATION DES CATALYSEURS	49
1.1. Morphoscopie des particules	49
1.2. La surface spécifique	56
2. LE pH DU MILIEU REACTIONNEL	56
3. Les produits formés lors de l'oxydation du glycérol.....	57
3.1. Oxydation du glycérol sans catalyseur.....	57
3.2. Oxydation du glycérol en présence du catalyseur simple 20%V ₂ O ₅ /γAl ₂ O ₃	58
3.3. Oxydation du glycérol en présence du catalyseur simple 15%/ MoO ₃ /γAl ₂ O ₃	60
3.4. Oxydation du glycérol en présence du catalyseur mixte 20%V ₂ O ₅ +15%MoO ₃ /γAl ₂ O ₃ ...	61
3.5. Oxydation du glycérol en présence du catalyseur 20%V ₂ O ₅ + 10%MoO ₃ /γAl ₂ O ₃	62
3.6. Oxydation du glycérol en présence du catalyseur 20%V ₂ O ₅ +5%MoO ₃ /γAl ₂ O ₃	63
4. DISCUSSION.....	63
4.1. Synthèse des résultats	63
4.2. Les mécanismes réactionnels mis en œuvre	64
CONCLUSION	72

REFERENCES

INTRODUCTION

La civilisation actuelle se caractérise par une importante consommation d'énergie. Aujourd'hui, 82% des besoins énergétiques des populations sont satisfaits par l'utilisation des combustibles fossiles. Le CO₂ émis suite à la combustion de ces sources fossiles présente des risques majeurs pour l'environnement notamment le réchauffement climatique de notre planète.

Face à ces risques, l'humanité s'accorde sur la nécessité de diminuer les émissions des gaz à effet de serre. Ce changement à accomplir a pris le nom de transition énergétique. Un des piliers de cette transition est l'énergie renouvelable provenant principalement de la biomasse [1]. A la différence des énergies fossiles qui sont en cours d'épuisement, la biomasse est une source d'énergie renouvelable et présente un fort potentiel de croissance. La biomasse est une source de production des biocarburants. Il existe plusieurs types de biocarburants et de nombreuses méthodes de production. À l'heure actuelle, l'éthanol et les esters, plus couramment appelés biogazole ou biodiesel, constituent la quasi-totalité des biocarburants produits dans le monde.

Le biodiesel est principalement issu des plantes oléagineuses comme le colza, le palmier à huile, le tournesol et le soja. Il est caractérisé par son aptitude à être mélangé avec des carburants à base de pétrole ou utilisé directement comme biocarburants. Le glycérol est un sous produit inévitable (10% en poids de la production totale) de la production conventionnelle du biodiesel. La production du biodiesel croît de jour en jour et la quantité du glycérol formée suit cette tendance. La production annuelle du glycérol était de 600 000 tonne en 1992 et a atteint 1,5 millions de tonnes en 2008 [2]. L'offre en glycérol est en excès par rapport à sa demande. A cet effet, il est important de valoriser le glycérol pour optimiser l'économie de production du biodiesel.

Plusieurs produits chimiques de grande valeur peuvent être formés à partir du glycérol par divers procédés. L'un des procédés prometteurs porte sur la transformation du glycérol par oxydation catalytique [3] qui permet la synthèse des produits chimiques à haute valeur ajoutée en présence de catalyseur actif [4].

Il existe de nombreuses méthodes appliquées aux réactions d'oxydation catalytiques du glycérol en phase liquide mais la majorité de ces réactions mettent en œuvre des protocoles

non environnementaux incluant l'utilisation de permanganate de potassium, du dichromate de sodium du dioxyde de manganèse et de l'hypochlorite de sodium qui sont des produits

chimiques relativement chers, toxiques, et ils ne sont pas assez sélectifs [5].

Afin de satisfaire au mieux les nouvelles réglementations de plus en plus strictes sur la pollution industrielle, il devient urgent de développer des méthodes catalytiques alternatives utilisant des oxydants non polluants comme le O_2 ou H_2O_2 dans un système hétérogène. Les réactions en milieu homogène ne sont souvent pas très efficaces car les ligands organiques des complexes des métaux utilisés comme catalyseurs peuvent se dégrader, et il est difficile de séparer le catalyseur à partir du milieu réactionnel. Les réactions catalytiques d'oxydation du glycérol par des agents oxydants tels que l'oxygène gazeux et le peroxyde d'hydrogène sont écologiques et durables [6]. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant idéal et il a été utilisé dans de nombreux travaux comme oxydant du glycérol [7, 8, 9, 10, 11], il est disponible sur le marché (forte production annuelle de $2,2 \cdot 10^6$ tonnes dans le monde), il est peu coûteux ($< 0,7$ US dollar/kg pour 100% H_2O_2), il possède une « efficacité atomique » de 47% , et il n'est pas polluant du moment que l'eau est le seul sous produit de la réaction d'oxydation [12].

Cependant, en termes de préoccupation économique et environnementale, l'élaboration de procédés d'oxydation catalytique par l'utilisation de matériaux peu ou pas toxiques, la réduction du nombre de matériaux d'assistance tels que les solvants et les agents séparateurs, la réduction de la consommation énergétique et l'utilisation de réacteurs simples représentent un grand progrès vers la satisfaction des exigences des processus environnementaux.

Divers travaux ont été menés sur des réactions d'oxydation en utilisant le V_2O_5 supporté sur gamma alumine ($V_2O_5/\gamma Al_2O_3$) comme catalyseur, en particulier l'oxydation du méthanol [13], de l'éthanol [14], la déshydrogénation oxydative de l'éthane en éthylène [15], l'oxydation de l'éthylbenzène en acétophénone [16], et l'oxydation du toluène [17].

L'oxyde de molybdène présente aussi des performances catalytiques remarquables dans les réactions d'oxydation et il a fait l'objet de nombreux travaux, à l'exemple de la déshydrogénation oxydative de l'éthane [18], de l'oxydation d'une cétone cyclique en présence du peroxyde d'hydrogène [9], et de la désulfurisation oxydative d'un carburant type [8].

Les oxydes mixtes de métaux sont connus pour leurs propriétés d'oxydoréduction et leur capacité à catalyser l'oxydation de plusieurs hydrocarbures. Par exemple, l'oxydation des alcools en phase liquide catalysée par l'oxyde mixte vanadium-manganèse en présence du peroxyde d'hydrogène [19], l'oxydation du glycérol catalysée par l'oxyde mixte Mo-V / Al_2O_3

[20] et l'oxydation sélective du méthanol en diméthoxyméthane catalysée par $V_2O_5-MoO_3/\gamma Al_2O_3$ [21].

Les catalyseurs préparés dans notre travail sont des oxydes de type $M_xO_y/\gamma Al_2O_3$ avec $M=V$ et Mo et l'oxyde mixte $V_2O_5-MoO_3/\gamma Al_2O_3$. Le choix de ces métaux, le vanadium et le molybdène, ainsi que leur combinaison sous forme d'oxyde mixte résulte d'une recherche bibliographique qui a montré que ces métaux de transition sont des catalyseurs importants qui n'ont été utilisés dans les réactions d'oxydation du glycérol avec le peroxyde d'hydrogène comme oxydant [20, 21].

Le but de ce présent travail est donc de comparer les performances catalytiques d'une série de catalyseurs différents (**20%** $V_2O_5/\gamma Al_2O_3$, **15%** $MoO_3/\gamma Al_2O_3$, **20%** $V_2O_5+5\% MoO_3/\gamma Al_2O_3$, **20%** $V_2O_5+10\% MoO_3/\gamma Al_2O_3$ et **20%** $V_2O_5+15\% MoO_3/\gamma Al_2O_3$) dans la réaction d'oxydation du glycérol par le peroxyde d'hydrogène en phase liquide dans les mêmes conditions opératoires.

CHAPITRE I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1. LE GLYCEROL

1.1. Définition et historique

Le mot glycérol vient du mot grec *glykys* qui signifie ‘sucré’. Les termes glycérol et glycérine sont interchangeables. Ces deux termes se réfèrent généralement à une solution commerciale de glycérol dans l’eau. Le glycérol brut est souvent concentré et purifié à 95.5-99 % avant sa commercialisation [2].

Le glycérol représente l’une des plus anciennes molécules organiques isolées par l’homme, il a été obtenu par chauffage des graisses en présence de cendres pour produire du savon vers 2800 AJC.

Le glycérol a été identifié en 1779 par le chimiste suédois Carl W. Scheele qui a obtenu un nouveau liquide transparent et sirupeux en chauffant l’huile d’olive avec de la litharge (oxyde de plomb PbO_2) [2].

Le glycérol était déjà une priorité de défense nationale dans les jours qui ont mené à la seconde guerre mondiale. L’approvisionnement en glycérol provenant de la fabrication des savons devenait insuffisant pour couvrir les demandes en nitroglycérine nécessaire à la préparation des dynamites, et de la poudre à canon. Depuis, le glycérol a été produit à partir de l’épichloridrine obtenue à partir du propylène et donc à partir de l’énergie fossile. De nos jours, les usines de production de glycérol ont basculé vers l’utilisation du glycérol comme matière première, dans certains cas, pour la fabrication de l’épichloridrine en raison du surplus de production du glycérol notamment par transestérification. En effet, le glycérol est un sous-produit de la transestérification d’un acide gras par un alcool pour l’obtention du biodiesel. Pour chaque 10 kg de biodiesel produit, 1 kg de glycérol est formé.

1.2. Utilisation

Le glycérol est l’une des substances chimiques connues les plus polyvalentes. Il a plus d’un millier d’usages et d’applications en raison de ses caractéristiques distinctives. Ses propriétés physico-chimiques font de lui un composé organique polyvalent.

Des produits alimentaires et des médicaments sont des produits qui contiennent diverses proportions de glycérol. Certains produits de soins personnels comme le rince-

bouche, le dentifrice, les produits de soin de peau, les mousses à raser, les produits de soin capillaires et les savons contiennent également du glycérol. Le glycérol est utilisé notamment comme humectant, il est également ajouté aux glues et adhésives pour empêcher leur séchage rapide. Par ailleurs, plusieurs milliers de tonnes de glycérol sont utilisés chaque année pour plastifier divers matériaux notamment les joints d'étanchéité.

En raison de la baisse des prix du glycérol, ce dernier est en train de remplacer certains polyols utilisés à grande échelle comme édulcorants. Il est aussi utilisé comme solvant ou conservateur. Ses propriétés hygroscopiques sont particulièrement utiles dans l'industrie de l'alimentaire et de la boisson [2].

1.3. Le marché du glycérol

L'expansion du marché du glycérol est liée à la production importante du biodiesel et à la réglementation fiscale en Europe et aux Etats-Unis.

Pour chaque 10 kg de biodiesel produit, 1 kg de glycérol est formé. Le glycérol produit à partir du biodiesel représente 66.2% de la production mondiale 2011. La valorisation du glycérol permet de réduire le coût de production du biodiesel (figure I.1). A l'origine, le glycérol était vendu pour les industries de produits chimiques et de savons pour réduire le coût global du biodiesel [22].

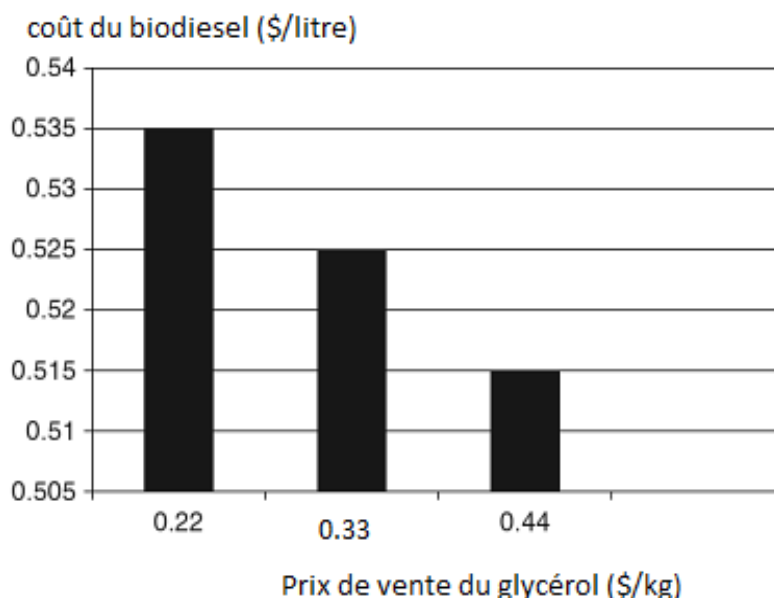


Figure I.1. L'effet du prix du glycérol sur le coût de fabrication du biodiesel [22].

Les marchés ont fortement réagi à la disponibilité croissante du glycérol, avec une baisse des prix de 0.55 US\$/kg en 2004 à 0.055 US\$/kg en 2006. Le prix du glycérol au niveau du marché international était compris entre 120 et 180 euro/tonne en 2009 [23].

1.4. Les propriétés du glycérol

Le glycérol ou 1, 2, 3 propanetriol est un liquide transparent, visqueux et inodore au goût sucré. Il provient de sources naturelles et pétrochimiques. Le glycérol dans son état pur et anhydre possède une densité de l'ordre de 1.261, un point de fusion de 18.2 °C et un point d'ébullition de 290 °C sous pression atmosphérique (tableau I.1). A basses températures, il peut former des cristaux qui fondent à 17,9 °C.

Les trois groupes hydroxyles alcooliques du glycérol sont hydrophiles, ce qui explique sa solubilité dans l'eau. De plus, ces groupes permettent la formation de liaisons hydrogènes intermoléculaires [2].

Tableau I.1. Les principales propriétés physico-chimiques du glycérol à 20°C [2].

Formule chimique	C ₃ H ₅ (OH) ₃
Masse moléculaire	92,09382 g/mol
Densité	1,261 g/cm ³
Viscosité	1,5 Pa.s
Point de fusion	18,2 °C
Point d'ébullition	290 °C
Point flash	160 °C
Tension de surface	64,00 mN/m
Coefficient de température	-0,0598 mN/(mK)

1.5. La production du glycérol

Le glycérol peut être obtenu selon deux processus principaux : la saponification des corps gras ou la transestérification des huiles végétales.

La réaction de saponification est une réaction qui permet de produire du savon et du glycérol à partir de corps gras et de soude. Le glycérol issu de la saponification est très pur (plus de 99%) et de ce fait, il est majoritairement utilisé pour des applications pharmaceutiques et cosmétiques.

La filière de production du biodiesel à partir d'oléagineux permet aussi d'obtenir du glycérol en fin de process (figure I.2). Dans le procédé traditionnel de fabrication, le biodiesel

est fabriqué par la réaction de transestérification entre une huile végétale et le méthanol, catalysée par KOH. C'est une réaction équilibrée selon la stœchiométrie suivante :

100 kg d'huiles + 10.5 kg MeOH → 100 kg méthyle ester (biodiesel) + 10,5 kg glycerol



Figure I.2. Schéma de la production du biodiesel à partir d'oléagineux [1].

Les huiles végétales de colza, de soja et de palme possèdent les propriétés physico-chimiques les plus appropriées pour être transformées en biodiesel. Les huiles végétales brutes sont d'abord raffinées par démucilagination (élimination des lécithines et du phosphore) et désacidification (élimination des acides gras libres). Ces huiles sont introduites dans de gros réacteurs et chauffées jusqu'à 55 °C avec un excès de 30 % du mélange méthanol et du catalyseur KOH.

La biomasse regroupe toutes les matières organiques qui peuvent dégager de l'énergie par combustion directe ou suite à une étape de transformation. Les trois sources principales de la biomasse sont les produits de la forêt, les produits de l'agriculture et les déchets. Toutes les formes de biomasse ont leur origine dans un processus appelé photosynthèse qui permet aux plantes de fabriquer leur matière vivante en utilisant l'énergie du soleil.

Pour l'humanité, l'utilisation de la biomasse est à la fois essentielle et traditionnelle. Elle correspond à des besoins variés, comme la nourriture directement ou par le biais des animaux d'élevage. L'énergie issue de la biomasse représente 10 % de l'énergie consommée au niveau mondial. La biomasse apporte de l'énergie sous les formes traditionnelles du bois (dits bois énergie), du charbon de bois et de la traction animale, auxquelles s'ajoutent maintenant les biocarburants [1].

La composition du glycérol produit est présentée dans le tableau I.2.

Tableau I.2. Composition du glycérol issue de la production de biodiesel

Matières	Pourcentage massique (%)
Glycérol	77-90
Produits organiques	0,1-13,5
Cendres	3,5-7
Humidité	0,1-13,5
Propylène glycol	0,2-1,35
Méthanol	0,01-3,0
Sulfate	0,01-1,04
Phosphate	0,02-1,45
Acétate	0,01-6,0
Sodium	0,04-2,0
Potassium	0,003-4
Calcium	<0,065
Magnésium	<0,055
Fer	<0,03
Manganèse	<0,00005

2. LES CATALYSEURS

2.1. Définition

Un catalyseur est une substance qui augmente la vitesse d'une réaction sans être lui-même consommé. Les catalyseurs sont largement utilisés dans la nature, dans l'industrie et au laboratoire, et on estime qu'ils constituent un sixième de la valeur de tous les produits manufacturés dans les pays industrialisés [24].

Un catalyseur ne peut pas rendre possible une réaction thermodynamiquement impossible dans les conditions choisies [25].

Les catalyseurs jouent un rôle toujours croissant dans la propreté de l'environnement, à la fois par la destruction des polluants (dans les pots catalytiques des automobiles, par exemple) et par le développement de procédés industriels plus propres comportant moins de sous-produits. Les enzymes sont une catégorie de catalyseurs biochimiques [24].

La qualité d'un catalyseur, donc de son choix pour une application industrielle, découle de trois propriétés fondamentales : son activité, sa sélectivité et sa stabilité [25] :

-*Activité* : l'activité catalytique est l'accroissement relatif de la vitesse de réaction grâce au catalyseur.

-*Sélectivité* : une bonne sélectivité permet d'obtenir de bons rendements du produit désiré.

-*Stabilité* : la stabilité traduit l'état d'évolution du catalyseur dans le temps. Une bonne stabilité caractérise le fait que le catalyseur n'évolue que très lentement et reste réversible au cours du temps.

Un catalyseur est dit « homogène » s'il se trouve dans la même phase que les réactifs ; cela signifie normalement qu'il est présent sous forme de soluté dans un mélange réactionnel liquide. Un catalyseur est dit « hétérogène » s'il se trouve dans une phase différente de celle des réactifs. L'impact économique de la catalyse hétérogène est de loin le plus important. Dans ce cas, le catalyseur est généralement solide, le milieu réactionnels gaz ou liquide et la réaction catalytique se produit sur la surface du solide.

Le cycle catalytique s'opère suivant les 7 étapes suivantes [25] :

1. Diffusion des réactifs à travers la couche fluide qui stagne autour d'un grain (diffusion externe).
2. Diffusion des réactifs dans les pores du grain (diffusion interne).
3. Chimisorption des réactifs sur les sites actifs.
4. Transformation de l'espèce chimisorbée (réaction superficielle).
5. Désorption des produits des sites actifs.
6. Diffusion dans les pores des produits jusqu'à la frontière du grain (diffusion interne).
7. Diffusion externe des produits à travers la couche fluide qui entoure le grain.

2.2. Les supports catalytiques

Les petites particules du métal sont souvent instables et enclines à fritter, en particulier aux températures typiques des réactions catalytiques. C'est la raison pour laquelle les catalyseurs hétérogènes utilisés dans l'industrie sont préparés sous forme de petites particules. Cette résistance au frittage peut être accomplie en distribuant les particules à l'intérieur des pores d'un support.

Tous les types de matériaux thermiquement stables et chimiquement inertes peuvent être utilisés comme supports. L'alumine, la silice et le carbone sont les plus utilisés. La magnésie, le dioxyde de titane, l'oxyde de zinc, le carbure de silicium (SiC), les zéolites ont des utilisations particulières [26].

Le choix du support se base sur les critères suivants:

- la nature chimique : caractère acide ou basique ;

- les propriétés mécaniques : résistance à l'attrition et la dureté du matériau ;
- la stabilité catalytique : préserver les propriétés du catalyseur après le cycle réactionnel ;
- la régénération du catalyseur ;
- la surface spécifique ;
- la porosité ;
- le diamètre moyen et la distribution de la taille des pores.

Le critère le plus important pour la sélection d'un support reste, toutefois, la surface spécifique de celui ci et son volume poreux.

Les supports métalliques permettent de limiter les phénomènes d'agglomération entre les espèces métalliques. Ils assurent une meilleure stabilité aux catalyseurs et permettent leur récupération à la fin de la réaction [27].

2.3. Préparation des catalyseurs supportés

La préparation des catalyseurs se fait selon les trois étapes suivantes [28] :

-Imprégnation du support par un précurseur métallique (nitrates, carbonates, sulfates, etc.) dissout dans un solvant : le support poreux est imprégné par une solution de sels conduisant après différents traitements aux agents actifs du catalyseur. Ces sels contiennent des anions faciles à éliminer par traitement thermique, tels que les nitrates, carbonates, acétates. Le métal restant en place est sous forme d'oxyde [25].

-Séchage du solide imprégné : cette étape est un passage obligatoire pour la production des catalyseurs. Elle provoque la cristallisation du précurseur à l'intérieur des pores du support. La très grande surface de contact entre la solution et les pores du support favorise le développement d'une nucléation hétérogène très rapide [25].

-Calcination et activation : après élimination du liquide des pores, un autre traitement thermique est nécessaire. Elle est généralement réalisée à une température supérieure à celles de la réaction catalytique et de la régénération. Elle permet d'obtenir une structure bien déterminée du support et des phases actives éventuellement déposées [25].

2.4. Classification des catalyseurs

Une première classification des catalyseurs a été proposée par Roginskii qui divise les solides actifs en deux grandes catégories [25] :

- *Les conducteurs du courant électrique* : ce sont les métaux et les semi-conducteurs qui sont actifs dans les réactions d'oxydoréduction.

- *Les isolants* qui catalysent des réactions généralement attribuables aux acides ou aux bases en catalyse homogène

Cette classification est trop générale pour guider le choix de catalyseurs optimaux pour une réaction donnée. Les activités dépendent beaucoup du catalyseur choisi en raison notamment des stabilités très différentes des intermédiaires chimisorbés sur les catalyseurs d'une même catégorie. Par ailleurs, la qualité des catalyseurs ne se résume pas à leur activité ; leur sélectivité et leur stabilité doivent également être considérée.

Un autre classement consiste à grouper les catalyseurs par famille de solides ayant des propriétés physico-chimiques communes : métaux, oxydes de métaux de transition, sulfures, solides acides ou basiques [25].

Les métaux de transition ont une structure électronique de bande d avec des trous d'électrons. Leur activité catalytique est reliée à leur structure électronique, à savoir le nombre de trous dans la bande d , et le caractère métallique de la liaison entre atomes du métal. Pour une série de métaux de transition, l'activité catalytique chute brusquement lorsque la bande d se remplit d'électrons [25].

2.5. Les catalyseurs à base d'oxyde de vanadium

Le vanadium a été découvert en 1801 au Mexique par le minéralogiste espagnol A. M. del Rio, dans le minerai de plomb, il l'a appelé erythronium. Cependant, le chimiste Français H. V. Collet-Descotils a déclaré inexactement que ce nouvel élément était seulement le chrome impur. Plus tard, en 1830, le chimiste suédois Nils Gabriel Sefström a redécouvert l'élément et l'a appelé Vanadis. En 1831, le vanadium a été clairement identifié comme l'élément appelé à l'origine erythronium de del Rio et le minerai de plomb est maintenant connu comme la vanadinite ($Pb_5(VO_4)3Cl$) [29].

Le vanadium est un des métaux les plus utilisés et les plus abondants sur la surface de la terre. Le vanadium est un métal très spécial avec des propriétés mécaniques uniques. En outre, il est le métal le plus important pour la catalyse des réactions d'oxydation (figure I.3) [29].

Les états d'oxydation de l'atome de vanadium varient de deux à cinq, cette variation explique son utilisation en tant que catalyseur.

2.5.1. La structure moléculaire des oxydes de vanadium

La configuration électronique du vanadium est $[\text{Ar}] 3d^3 4s^2$.

Les principaux états d'oxydation sont +2, +3, +4 et +5. V^{5+} (d^0), il peut être présent dans un environnement tétraédrique (VO_4), pentaédrique (VO_5) et hexaédrique (VO_6), il a tendance à former des polyoxanions. V^{4+} (d^1), il est également stable et il est surtout présent dans la coordination pyramidale à base carrée ou pseudo octaédrique comme un cation isolé. D'autres états d'oxydation comme V^{3+} (d^2) et V^{2+} (d^3) sont moins stables et sont présents seulement sous des conditions réductrices [29].

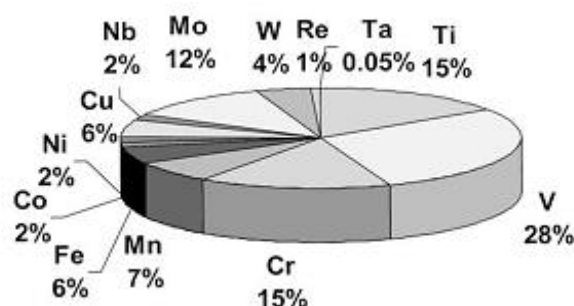


Figure I.3. Aperçu de la catalyse des oxydes de métaux supportés (chiffres basés sur une consultation de la littérature pendant la période de 1967-2000) [29].

-La structure de l'oxyde de vanadium à l'état liquide : les états d'oxydation les plus importants dans une solution aqueuse sont V^{5+} et V^{4+} .

Les espèces spécifiques des oxydes de vanadium qui peuvent exister dépendent du pH de la solution et de la concentration des oxydes [30]. Pour le V^{5+} , la figure I.4 montre les différentes régions dans lesquelles des espèces particulières d'oxyde de vanadium sont stables. Les états V^{2+} et V^{3+} sont instables, ils sont oxydés respectivement par l'eau et l'air (figure I.4).

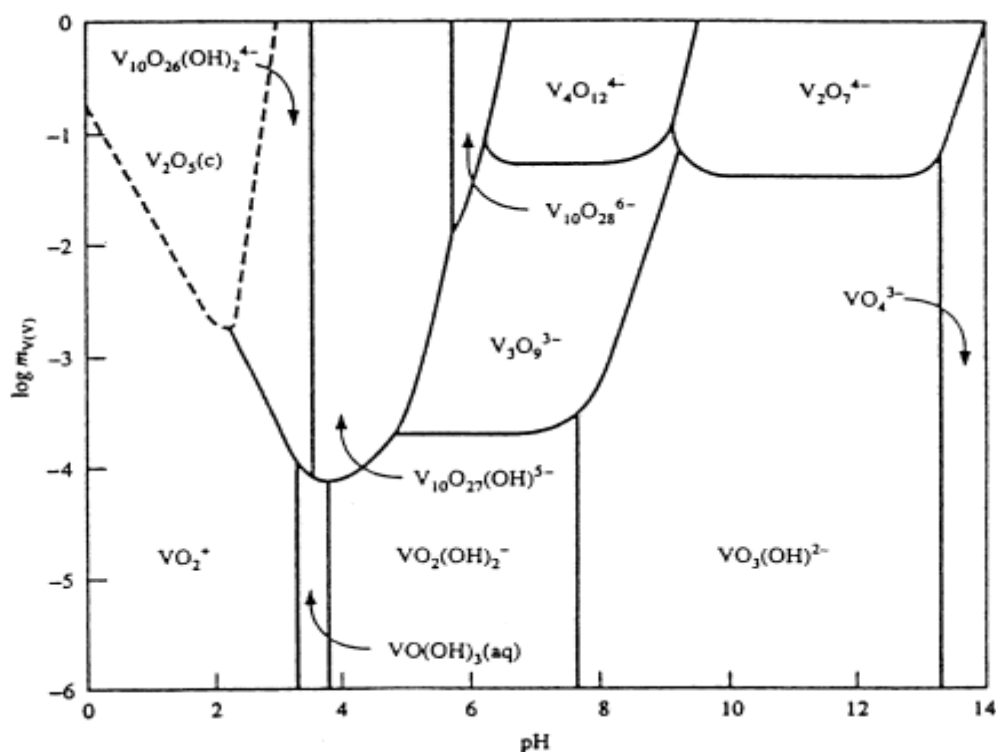


Figure I.4. Diagramme de Pourbaix du vanadium, qui indique sur un plan E-pH à 25 °C les domaines d'existence ou de prédominance des espèces de vanadium [29].

- **La structure de l'oxyde de vanadium à l'état solide** : les principaux oxydes de vanadium sont V_2O_5 , VO_2 , V_2O_3 et VO . Le V_2O_5 est un oxyde acide rouge-orange dans lequel les cations de vanadium sont présents en octaèdres déformés. La structure de V_2O_5 est souvent approchée à des rubans en zig-zag formant des pyramides à base carrée comme le montre la figure I.5. Par conséquent une unité d'oxyde de vanadium se compose d'une coordination octaédrique VO_6 avec trois groupes distincts de liaisons vanadium-oxygène (figure I.6).

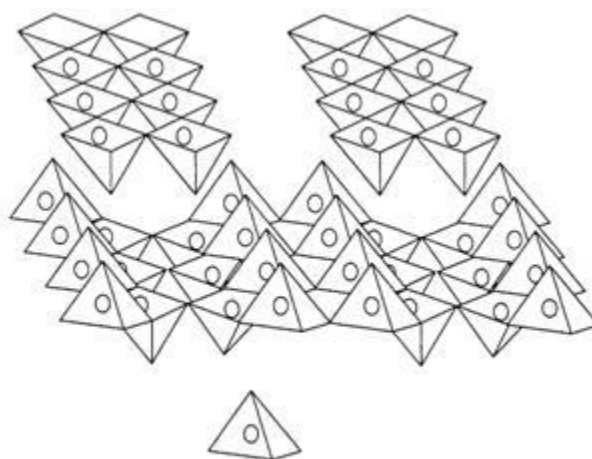


Figure I.5. Structure de V_2O_5 cristallin[29].

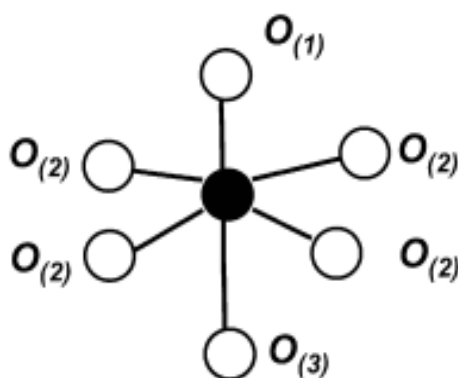


Figure I.6. Structure moléculaire du V^{5+} dans les cristaux V_2O_5 qui indique les trois différentes distances V-O[29].

2.5.2. L'utilisation catalytique de l'oxyde de vanadium supporté

En raison de la restriction de la stabilité thermique, de la résistance mécanique et de la surface spécifique des oxydes de vanadium, la plupart des catalyseurs se composent d'une phase d'oxyde de vanadium déposée sur la surface d'un support d'autre oxyde métallique tels que Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , MgO . Ces supports peuvent fournir une surface spécifique élevée et améliorer la résistance mécanique [29].

L'activité et la sélectivité de ce type de catalyseur est influencé par l'alumine qui possède des sites d'acide faible.

La structure de la surface des vanadates dépend du pourcentage de vanadium imprégné sur le support. Les structures les plus répandues sont représentées sur la figure I.7. L'influence de la concentration du vanadium en surface est la même sur tous les matériaux à l'exception du SiO_2 .

A faible concentration, les espèces isolées VO_4 sont présentes avec trois liaisons V-O-S (cation du support) et une liaison $\text{V}=\text{O}$. Avec l'augmentation de la concentration du vanadium, des chaînes VO_x à une et deux dimensions sont formées, possédant des liaisons V-O-V, V-O-S et $\text{V}=\text{O}$. Une fois la surface saturée (approximativement $7\text{-}8\text{VO}_x/\text{nm}^2$ ou de 20 à 25% en poids de vanadium [31], le vanadium est imprégné en monocouche sur la surface du support. Au-delà de cette concentration, des dépôts d'oxyde de vanadium cristallin ou amorphe se forment (figure I.7).

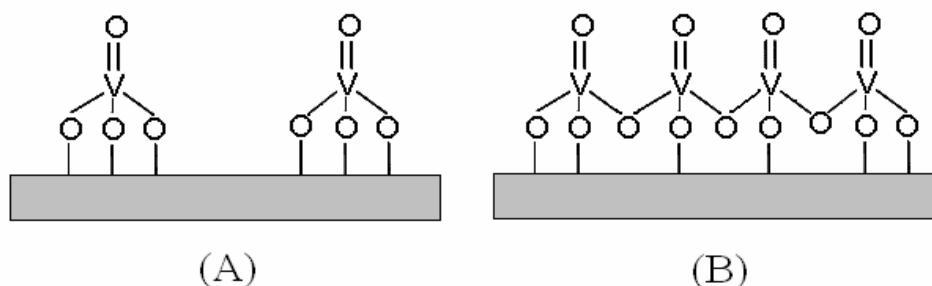


Figure I.7. Configuration moléculaire pour l'oxyde de vanadium supporté (A) Faible couverture de surface en Vanadium, (B) Couverture élevée de surface en vanadium

2.6. Les catalyseurs à base d'oxydes de molybdène

En 1778, Carl Wilhem Scheele identifie le molybdène en le séparant du plomb. En 1782, Peter Jacob Hjelm obtient le métal impur. En 1894, Henri Moissan l'obtient pur. Le molybdène est employé en alliages, dans les électrodes, et comme catalyseur.

2.6.1. La structure moléculaire des oxydes de vanadium

La configuration électronique du molybdène est $[\text{Kr}] 4d^5 5s^1$. Les états d'oxydation du molybdène sont 2, 3, 4, 5, 6. L'oxyde de molybdène peut exister sous un état d'oxydation de +5, +4 et même +6 sous condition ambiante [32].

Les oxydes de molybdène qui sont aujourd'hui bien connus sont : MoO , Mo_2O_3 , MoO_2 , Mo_2O_5 et MoO_3 .

Mo^{5+} (d^1) est présent sous forme d'oxyde de molybdène (Mo_2O_5). Le Mo^{6+} (d^0) est présent sous forme de trioxyde de molybdène MoO_3 ou oxyde de molybdène. A l'état solide, le MoO_3 est formé de couches déformées de MoO_6 octaèdres dans un cristal orthorhombique (figure I.8). Ces octaèdres sont reliés entre eux par deux sommets opposés. Les couches déformées sont adjacentes et liées entre elles par des forces de Van Der Waals comme le montre la figure I.8 [33, 34].

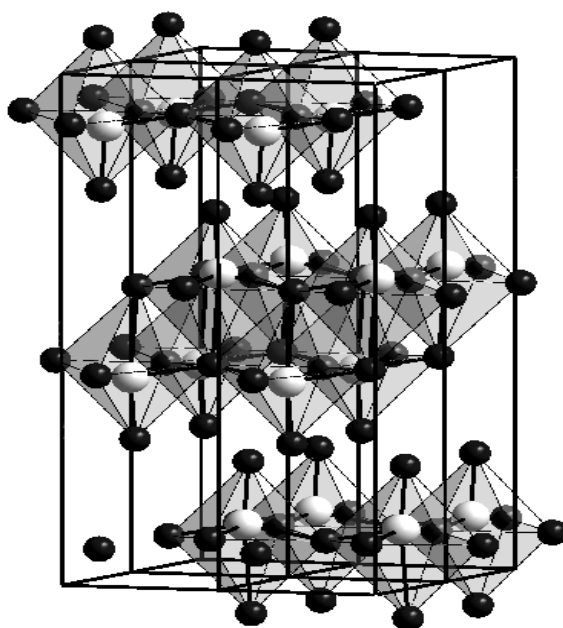


Figure I.8. Structure de MoO_3 cristallin[33, 34].

2.6.2. L'oxyde de molybdène supporté

Les catalyseurs à base de molybdène supporté sont des matériaux complexes. Dans la plupart du temps, le molybdène est dispersé sur la surface du support pour obtenir les caractéristiques catalytiques désirées. Le molybdène supporté présente une meilleure performance catalytique que l'oxyde de molybdène en vrac [35].

Comme pour le vanadium, l'activité et la sélectivité de ce type de catalyseur sont influencées par l'alumine qui possède des sites d'acide faible.

De multiples travaux ont été réalisés pour élucider la structure de la surface de molybdène sur différents supports. Les résultats obtenus confirment que cette structure dépend de la concentration du molybdène en surface, ainsi que du mode de préparation. Les formes les plus répandues des structures de surface sont montrées sur la figure I.9 [32, 35, 36].

Wachs [37] rapporte que les espèces de molybdène présentent à la surface du TiO_2 , ZrO_2 et Al_2O_3 possèdent une structure octaédrique très distordue.

La prédominance de certaines espèces par rapport à d'autres, dépend de la concentration du molybdène en surface, de la méthode de préparation et de la température de calcination [32, 36]. La densité en molybdène responsable de la formation de monocouche est de l'ordre de 4 MoOx/nm^2 ou 15% en poids de molybdène [18]. Avec l'augmentation de la concentration en molybdène, des oxydes de 3 dimensions se forment sous une forme cristalline ou amorphe. La même exception que pour le vanadium, concerne le molybdène supporté sur SiO_2 , puisque le molybdène cristallin est observé avec une densité au dessous de 1 MoOx/nm^2 [35].

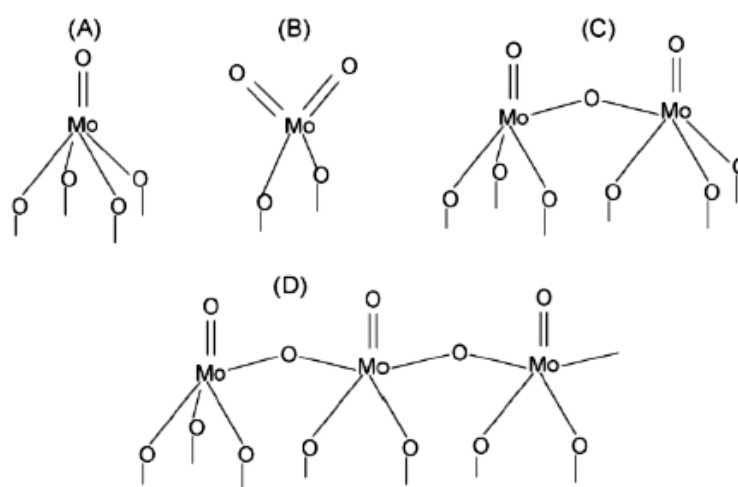


Figure I.9. Structures moléculaires possibles du MoOx supporté : (A) mono+oxo MoO_5+4 monomers, (B) di+oxo MoO_4^{2-} monomers, (C) dimère $\text{Mo}_2\text{O}_9^{3-}$, (D) espèce polymère MoOx [35].

Les travaux réalisés sur le catalyseur oxyde de molybdène supporté sur Alumine ($\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$) pour élucider la structure des espèces de molybdène de surface [38] ont montré que le molybdène existe sous forme d'espèces tétraédriques (espèces molybdates MoO_4^{2-})

lorsqu'il est en faible teneur et sous forme d'un mélange d'espèces tétraédriques et octaédriques lorsqu'il se trouve en quantité plus importante.

Le molybdène supporté, tout comme le vanadium supporté possède plusieurs ions oxygène qui participent aux réactions d'oxydation grâce aux liaisons M-O-S, M=O ou M-O-M.

2.7. Les oxydes mixtes

La plupart des matériaux utilisés dans l'oxydation catalytique dans des systèmes hétérogènes sont constitués d'oxydes mixtes de métaux de transition tels que le vanadium et le molybdène [21, 39, 40]. Il est bien établi que les propriétés de ces matériaux telles que la réductibilité, l'acidité et l'alcalinité ont un effet important sur l'activation des réactifs et que les réactions d'oxydation sélective nécessitent des propriétés bifonctionnelles du solide [41].

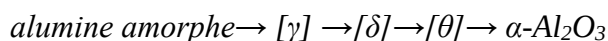
Les oxydes mixtes sont des phases solides homogènes comportant plusieurs types de cations métalliques d'états d'oxydation différents. Les cations se combinent avec les ions oxydes O^{2-} pour donner des structures cristallographiques bien définies. Les méthodes de préparation, la nature chimique des cations ainsi que la composition chimique de ces oxydes sont d'une importance fondamentale. Ces cations entraînent la variation des propriétés physiques telles que la structure cristallographique, la conductivité électrique et la surface spécifique, induisant ainsi des modifications importantes du comportement électrochimique de ces matériaux.

Concernant le catalyseur mixte V_2O_5 - MoO_3 / Al_2O_3 , l'interaction entre le vanadium et le molybdène est avantagée par l'augmentation de la quantité du molybdène, conduisant à la formation de la phase de surface V-O-Mo. Cette phase présente un caractère d'oxydoréduction important responsable de l'oxydation du méthanol en diméthoxyméthane [21].

Les catalyseurs mixtes présentent des propriétés différentes des oxydes simples correspondants. Parmi les propriétés des oxydes mixtes, leurs surfaces spécifiques sont généralement supérieures à celles des oxydes simples. D'autre part, les oxydes mixtes présentent une acidité de Brönsted plus forte que celle des oxydes simples [42].

3. L'ALUMINE

L'alumine est un oxyde amphotère d'aluminium avec la formule chimique Al_2O_3 . Le chemin de transformation de l'alumine apomorphe en alumine alpha est le suivant :



Le type d'alumine obtenu dépend de la température de calcination : γ (450-740), δ (750-1000), θ (1050-1120), α (1120-1200). La forme d'alumine la plus utilisée comme support catalytique est la forme gamma qui possède une surface spécifique de l'ordre de 200 m²/g. Comme la silice, la surface de l'alumine après exposition à l'air contient une couche de groupement hydroxyles avec une densité qui varie entre 12,5 et 13,1 OH /nm², et de l'eau physisorbée.

Le point isoélectrique de l'alumine est compris entre 7 et 9, ce qui rend les groupes hydroxyles de surface amphotères. Généralement, c'est le comportement acide de ces groupes hydroxyles qui permet l'immobilisation des complexes métalliques sur la surface de l'alumine.

L'alumine possède des sites d'acides de Lewis forts dus à la présence des ions Al³⁺ présentant une affinité pour l'oxydation des substrats.

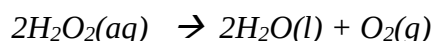
L'alumine est largement utilisée comme support catalytique. Cependant, la majorité des travaux rapporte l'utilisation de la technique d'imprégnation plutôt que celle de la greffe à cause de la complexité de la nature et de l'activité des espèces hydroxyles de surface.

4. LE PEROXYDE D'HYDROGENE

Le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) en solution aqueuse, plus communément appelé eau oxygénée, s'avère être un agent oxydant performant.

Découvert en 1818 par le chimiste français L.J. Thernard., l'eau oxygénée présente les intérêts d'être non toxique, disponible (forte production annuelle de 2,2.10⁶ tonnes dans le monde), peu coûteux (< 0,7 US dollar/kg pour H₂O₂ 100 %), elle possède une efficacité atomique de 47% et elle ne génère en théorie que de l'eau comme coproduit [43].

La réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène est la suivante :



La performance oxydative du peroxyde d'hydrogène est relativement moindre à température ambiante et dans l'obscurité, mais elle peut être accélérée par élévation de la température et par la présence de catalyseurs minéraux (Pt, MnO₂) ou organiques (enzymes catalases et peroxydases).

Niasari et al. [44] ont remarqué, lors de leur travail sur la réaction d'oxydation du cyclohexane par H_2O_2 en présence d'un matériau nano-composite à base de cuivre et de zéolitheY, l'absence de conversion lorsqu'ils opèrent à une température de réaction inférieure à 30 °C. Par ailleurs des températures supérieures à 80 °C conduisent à une décomposition rapide de H_2O_2 , et par conséquent une diminution de la conversion du cyclohexane. La performance oxydative optimale du peroxyde d'hydrogène serait obtenue à une température de 70 °C.

La libération d'une demi-mole d' O_2 par mole d' H_2O_2 est une réaction très exothermique ($\Delta H^\circ = -100,4 \text{ KJ.mol}^{-1}$) [45]. C'est pourquoi, la concentration d'eau oxygénée dans la plupart des réactions d'oxydation est inférieure à 60% . L'utilisation, le stockage et le transport d' H_2O_2 à haute concentration posent de sérieux problèmes de sécurité. En effet, les solutions concentrées de peroxyde d'hydrogène constituent des mélanges explosifs avec des matières organiques (huiles, graisse, kérosène...).

Les principales propriétés du peroxyde d'hydrogène sont les suivantes [43] :

- Formule : H_2O_2
- Poids moléculaire : 34 g.Mole^{-1}
- Densité : 1.11 (à 30 % w/v)
- Etat physique : liquide
- Solubilité dans l'eau : miscible

5. L'OXYDATION CATALYTIQUE DU GLYCEROL

En présence de catalyseurs, l'oxydation du glycérol se déroule facilement sous des conditions moyennes, en général à des températures inférieures à 100°C et sous la pression atmosphérique (tableau I.3). Cette oxydation peut engendrer de nombreux produits chimiques tels que le 1,3-dihydroxyacétone, l'acide glycérique, l'acide tartronique, l'acide glycolique, et l'acide mésoxalique [46] (figure I.10). Les catalyseurs typiques utilisés sont des systèmes monométalliques ou bimétalliques, et le 1,3-dihydroxyacétone et l'acide glycérique sont les principaux produits formés par cette oxydation catalytique du glycérol. Quelques travaux ont aboutit à la production de l'acide tartronique et de l'acide glycolique.

Les catalyseurs à base de Pd ou de Pt ont montré leur efficacité dans l'oxydation catalytique du glycérol pour obtenir le 1,3-dihydroxyacétone ou l'acide glycérique, mais il y avait toujours la nécessité de pouvoir remédier à la désactivation et à l'amélioration de la sélectivité d'un produit cible.

Les catalyseurs bimétalliques à base de Au, Pd, Pt, des nanoparticules Au, et des composés organométalliques ont été étudiés. En outre, plusieurs travaux ont suggéré que l'oxydation sélective du glycérol a pu être réalisée par un procédé photocatalytique [47] ou par un procédé électrocatalytique [48]. Néanmoins, la technologie émergente tente d'intégrer l'oxydation à la déshydratation pour aboutir à un produit plus utile tel que l'acide lactique (tableau I.3).

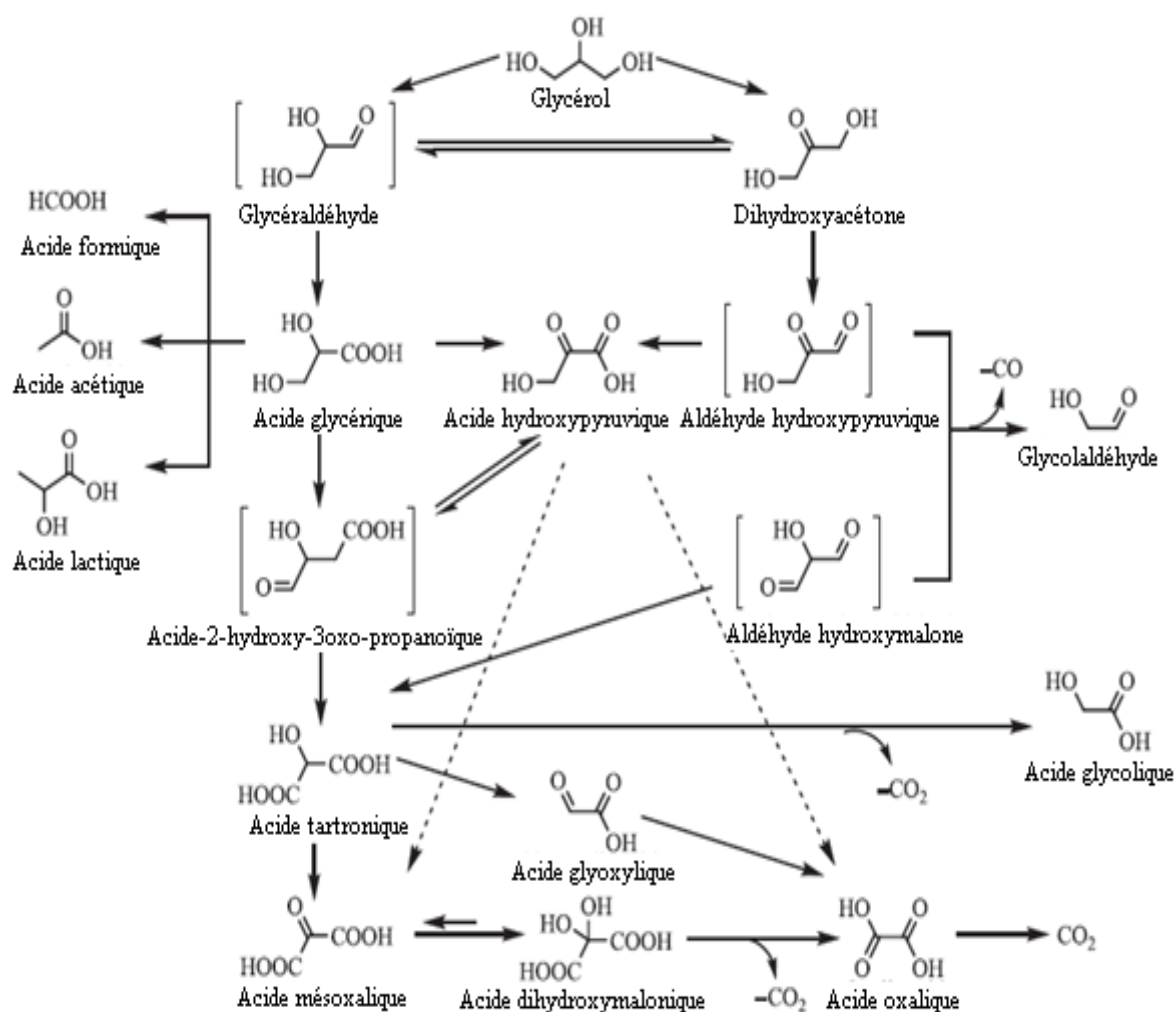
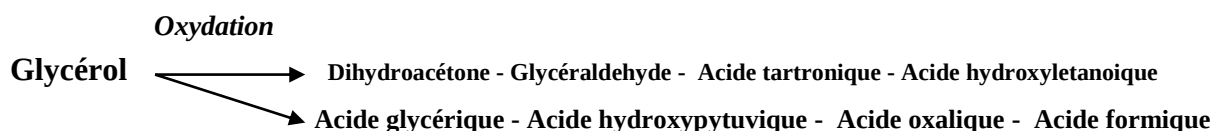


Figure I.10. Les produits intermédiaires et finaux possibles de l'oxydation du glycérol [46]

Schématiquement, la figure I.10 peut être simplifiée ainsi :



5.1. Le glycérol en dihydroxyacétone :

L'oxydation du glycérol avec de l'oxygène ou de l'air en dihydroxyacétone suscite de nombreux intérêts en raison des applications pratiques de ce produit dans l'industrie cosmétique [49] et en tant que produit chimique intermédiaire dans la synthèse organique [50]. Actuellement, parmi tous les produits de l'oxydation partielle du glycérol, la production de dihydroxyacétone a plus d'attractivité commerciale [46]. L'oxydation catalytique du glycérol est généralement réalisée en milieu liquide acide [51] ou alcaline [52] dans un réacteur discontinu en phase liquide ou dans un réacteur en phase gazeuse à flux continu [53]. Des études récentes ont révélé que Au supporté est le catalyseur le plus utilisé. La nature du support et la taille des particules des Au ont des effets remarquables sur ses performances catalytiques. Par exemple, l'utilisation des nanotubes de carbone multi-parois comme support des nanoparticules Au conduit à l'oxydation du glycérol préférentiellement dans sa fonction alcool secondaire, ce qui conduit à la formation de dihydroxyacétone. En revanche, le charbon actif, qui est le support classique du catalyseur Au, favorise la formation de l'acide glycérique [54].

Par ailleurs, de nombreux travaux ont indiqué que des combinaisons de plusieurs catalyseurs métalliques, tels que Bi-Pt/ C, Au-Pt/ C, et Pd-Ag/ C, avaient de meilleures performances que celles des métaux simples. Par exemple, l'utilisation du catalyseur mixte Au-Pt / C augmente la sélectivité en dihydroxyacétone de 10% pour atteindre 36% par rapport à l'utilisation du catalyseur simple Au / C [52]. L'utilisation du catalyseur mixte Pd-Ag/ C a également conduit à une plus grande sélectivité pour le dihydroxyacétone, et une conversion plus élevée que lors de l'utilisation du catalyseur simple Pd/ C. Le rendement atteint 44% de dihydroxyacétone, et la conversion du glycérol atteint 52% par rapport à Pd-Ag/ C (Ag / Pd = 1). Avec un catalyseur mixte **(3%) Pt–(0.6%) Bi/ C** à 80°C, sous une pression de 0,2 MPa de O₂, et un pH initial de l'ordre de 2, une conversion de 80% du glycérol et un rendement de 48% de dihydroxyacétone ont été obtenus [49].

En plus des catalyseurs à base de métaux nobles, des composés organométalliques peuvent également être capables de catalyser l'oxydation du glycérol en dihydroxyacétone. Cependant, dans ces cas, H₂O₂ ou l'hydroperoxyde de tertbutyle ont été utilisés comme oxydant.

Kirillova et al. [55] utilisent un système constitué de tétracuiivre aqua-soluble (II) triethanolamate complexe $\{[N O \equiv Cu_4 (CH_2CH_2O)_3]_4 (BOH)_4\} [BF_4]_2$, H₂O₂, H₂O, de l'acétonitrile et du glycérol dans des conditions de réaction modérées, ils obtiennent un taux

de 93% pour la sélectivité au dihydroxyacétone et un taux de conversion du glycérol de 7,5%

Pour l'utilisation de H_2O_2 comme oxydant, Shulpin et al. [56] ont testé deux catalyseurs à base de manganèse, le catalyseur soluble $[\text{LMn}(\mu\text{-O})_3\text{MnL}](\text{PF}_6)_2$ et le catalyseur hétérogène $[\text{LMn}(\mu\text{-O})_3\text{MnL}]_2[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ ($\text{L} = 1,4,7$ -triméthyl-1,4,7-triazacyclononane) dans l'oxydation du glycérol. Les deux catalyseurs sont apparus efficaces.

L'oxydation de 0,5 M glycérol catalysée par 1M $[\text{LMn}(\mu\text{-O})_3\text{MnL}](\text{PF}_6)_2$ avec 0,3 M de H_2O_2 durant 30 minutes conduit à un rendement de 12,5% de dihydroxyacétone. L'oxydation sélective de l'hydrogène par l'intermédiaire du glycérol grâce à un accepteur approprié (tels que l'acétophénone, la cyclohexanone, le styrène et le benzaldéhyde) s'est avéré viable [57]. Par exemple, Crotti et al. [58] ont récemment démontré que [Hir (morue) Prn-N ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$) $_2$] (morue = 1,5-cyclooctadiène) catalyse la réaction de transfert de l'hydrogène entre le glycérol et le benzaldéhyde à 100°C. Le benzaldéhyde agit comme accepteur d'hydrogène. après 1 heure de temps de réaction, un rendement en dihydroxyacétone de 23% a été obtenu [50,58]. L'utilisation de l'acétaldéhyde ou du 1,1-diéthoxyéthane pour réagir avec le glycérol pour produire le dihydroxyacétone s'avère également possible [59].

5.2. Le glycérol en acide glycérique :

L'acide glycérique est un intermédiaire utile pour la synthèse de l'acide tartronique et de l'acide mésoxalique (ou acide cétomalonique) [46]. D'une part, chaque molécule de glycérol possède deux groupes hydroxyles primaires, alors qu'elle ne dispose que d'un groupe hydroxyle secondaire. D'autre part, les groupes hydroxy-primaires et secondaires ont des réactivités différentes par rapport à des processus d'oxydation. Par conséquent, dans de nombreux cas d'oxydation catalytique du glycérol, le rendement en acide glycérique est apparu supérieur à celui de dihydroxyacétone lorsque les réactions sont catalysées par des catalyseurs contenant Au, Pt, Rh, Ir, Pd, Cu (tableau I.3).

Pour les catalyseurs métalliques supportés, la taille des particules du métal joue habituellement un rôle crucial dans leur activité catalytique et la sélectivité en acide glycérique. Par exemple, pour les catalyseurs Pt/ C, les particules de taille supérieure à 10 nm sont moins actives que les particules d'une taille inférieure à 6 nm qui présentent une plus grande sélectivité pour l'acide glycérique [60]. Néanmoins, quelle que soit la taille des particules, les catalyseurs Pt/ C subissent facilement une dégradation par l'oxygène et ils

sont ensuite désactivés. Les catalyseurs Au ont une meilleure résistance à la dégradation par l'oxygène que les catalyseurs Pt de sorte qu'ils soient plus aptes à être utilisés sous des pressions partielles d'oxygène élevées. Cependant, l'activité catalytique de Au dépend fortement de la taille de ses particules qui dépendent à leur tour du processus de leur préparation [61]. Par exemple, Ketchie et al. [62] ont constaté que plus la taille des nanoparticules Au est grande (> 20 nm) et plus la sélectivité à l'acide glycérique n'est meilleure. En outre, il a été constaté que seuls des Au structurés en grappes et ayant une certaine gamme de taille présentent une bonne activité catalytique. Par ailleurs, l'agrégation des particules Au conduit à une courte durée de vie du catalyseur structuré en grappes [63]. Par conséquent, pour les catalyseurs Au, le contrôle de la distribution de la taille des particules et le blocage de l'agrégation des particules Au sont des questions très importantes. Villa et al. [64] suggèrent que l'utilisation de l'alcool polyvinylique, le chlorure tetrakis(hydroxypropyl)phosphonium, ou le citrate en tant que stabilisant pour les particules Au est une solution alternative. Par exemple, le chlorure tetrakis(hydroxypropyl)phosphonium stabilise mieux les nanoparticules Au et leur confèrent une meilleure activité catalytique que le citrate de polyvinylalcool [64].

Mis à part les composants métalliques actifs, le réglage du support est également utile pour améliorer les performances catalytiques [65]. Par exemple, en comparaison avec des catalyseurs Pt/ charbon actif, les catalyseurs Pt/ nanotubes à parois multiples étaient plus actifs. Cette meilleure activité catalytique est attribuée à une grande surface et une bonne porosité des nanotubes à parois multiples qui ont permis aux réactifs d'atteindre les sites actifs plus facilement [66]. Récemment, il a été révélé que l'utilisation de S-prétraité avec des nanotubes à parois multiples nanotubes a permis de former des particules de Pt avec des tailles plus homogènes sur leur surface.

Pour les catalyseurs à base de Rh, une remarquable influence de la surface du support sur l'activité a également été observée récemment. Lorsque le support est neutre ou alcalin, le catalyseur Rh était plus actif [54]. En outre, il a été récemment constaté que les catalyseurs mixtes Au-Pd / TiO_2 sont apparus particulièrement actifs [67]. Les différences d'efficacité des catalyseurs selon la nature du support sont souvent attribuées à l'état géométrique et électronique de la surface du support et aux interactions métal-support [54].

L'activité catalytique du catalyseur est également affectée par la concentration dans un milieu réactionnel en H^+ et OH^- [61,67]. Habituellement, une solution de glycérol avec un pH élevé (> 7) est nécessaire. On a découvert récemment que dans des conditions alcalines et en présence d'oxygène dans l'oxydation du glycérol, H_2O_2 se forme facilement sur de petites

particules Au [62]. Un taux élevé de formation de H_2O_2 conduit à une diminution de la sélectivité à l'acide glycérique car H_2O_2 favorise la réaction de clivage C-C [62]. Sur cette question, des travaux ont montré que la formation et la décomposition de H_2O_2 peuvent être contrôlées par l'utilisation de catalyseurs bimétalliques. Par exemple, l'utilisation d'un catalyseur bimétallique Pt-Cu/ C a donné une conversion de 86,2% du glycérol avec 70,8% de sélectivité pour l'acide glycérique [68]. En outre, l'utilisation des catalyseurs bimétalliques Au-Pd conduit à une plus grande sélectivité pour l'acide glycérique par rapport aux catalyseurs monométalliques Au et Pd. Il a été considéré que Pd serait capable de catalyser la décomposition de H_2O_2 qui a été formé sur Au [62, 64]. Alternativement, des nanoparticules Au-Pt supportées sur la zéolithe-H pourraient catalyser l'oxydation sélective du glycérol en acide glycérique, sans l'utilisation de conditions alcalines [64].

Il est actuellement admis que la réactivité de l'oxydation catalytique du glycérol en milieu alcalin est supérieure à celle obtenue en milieu acide. Toutefois, en milieu alcalin, les produits obtenus sont généralement des sels qui nécessitent des étapes supplémentaires pour les transformer en produits protonés. L'utilisation de catalyseurs alcalins, au lieu d'une solution alcaline de glycérol constitue une alternative prometteuse. Zhou et al. [69] ont récemment montré que les éléments M (M = Ni, Zn, Cu, Co) incorporés dans une double couche d'hydroxydes Mg-Al se sont révélés particulièrement efficaces dans la conversion du glycérol en acide glycérique et en acide formique. La sélectivité à l'acide glycérique obtenue par le catalyseur Cu/ double couche d'hydroxydes Mg-Al est apparue beaucoup plus élevée que celles obtenues avec les catalyseurs similaires à base de Ni, Zn, et Co, respectivement. Il a été montré que l'augmentation de la teneur en Cu du catalyseur améliore la sélectivité à l'acide glycérique.

La calcination de tels matériaux contenant ce catalyseur Cu/ double couche d'hydroxydes Mg-Al conduit à la formation d'oxydes amorphes mixtes et donne de meilleurs rendements en acide glycérique. En particulier, en présence d'un catalyseur avec un rapport molaire Cu: Al: Mg de 20: 100: 200, une conversion de 97,3% du glycérol et une sélectivité de 70% à l'acide glycérique sont obtenues. Le Cu^{2+} sous forme de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ dans le catalyseur Cu/double couche d'hydroxydes Mg-Al serait moins actif que le Cu^{2+} sous forme de CuO_x . Plus généralement, les résultats indiquent que le type d'éléments métalliques supportés par la double couche d'hydroxydes Mg-Al, ainsi que leur état chimique et leur micro-environnement, affectent de manière significative les performances catalytiques des catalyseurs dans l'oxydation du glycérol en phase liquide (figure I.11).

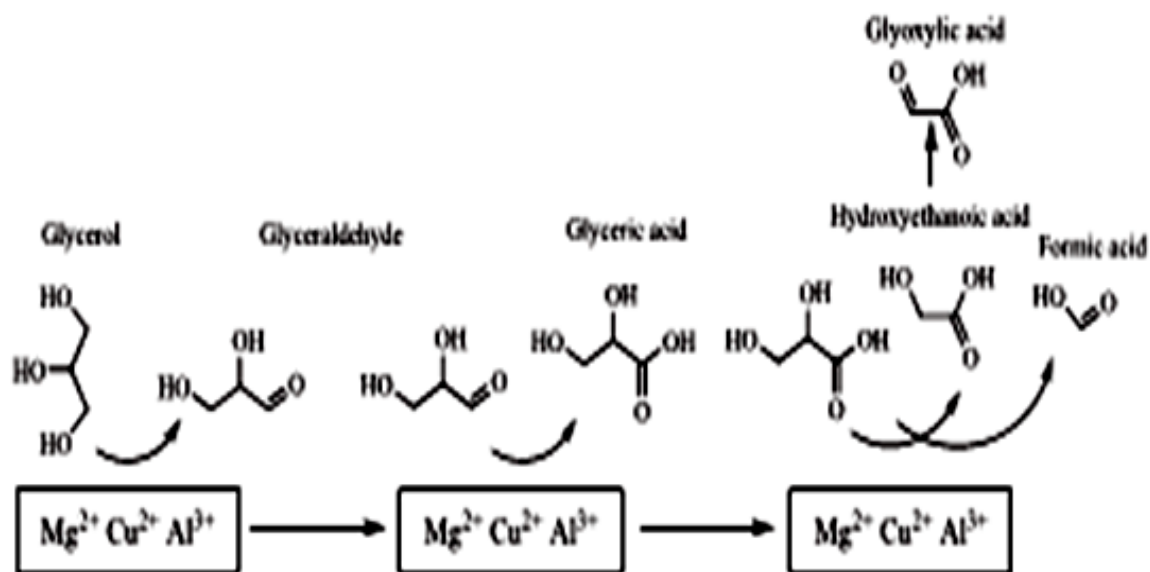


Figure I.11. Les voies possibles de la réaction catalytique avec la catalyseur solide Cu/ Mg-Al [69]

5.3. Le glycérol en acide tartronique et en acide glycolique :

Dans de nombreux travaux sur l'oxydation catalytique du glycérol, l'acide tartronique est obtenu comme un sous-produit mineur. Cependant, il est intéressant de noter que la production de l'acide tartronique à partir de l'oxydation du glycérol a aussi un potentiel économique. En effet, l'acide tartronique peut être utilisé comme un capteur d'oxygène et un produit pharmaceutique pour le traitement de l'ostéoporose et de l'obésité [46]. Salprima et al. [70] ont constaté que dans des conditions aérobies en présence du catalyseur en nanoparticules de Au/ 1-vinylpyrrolidin-2-one, l'acide tartronique a été le principal produit obtenu, avec l'acide glycérique et l'acide glycolique comme produits mineurs. L'acide tartronique peut encore être converti en acide glycolique par décarboxylation (figure I.12).

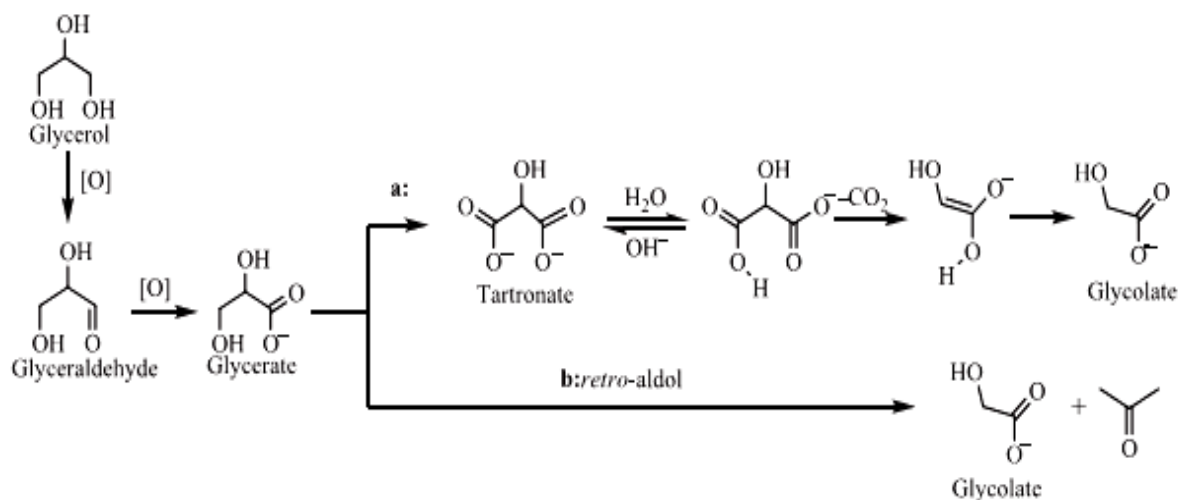


Figure I.12. (a) Decarboxylation du tartronate en glycolate. (b) Une possible dégradation du retro-aldol en glycerate et en glycolate [71].

L'acide glycolique est généralement fabriqué à partir soit de l'acide chloracétique ou du formaldéhyde par hydrocyanation [71]. Récemment, Sankar et al. [71] ont montré la possibilité de produire de l'acide glycolique à partir d'une oxydation catalytique sélective du glycérol. Typiquement, en présence du catalyseur Au (1% en poids)/ C dans un autoclave, la réaction du glycérol avec H₂O₂, un rendement de 60% de glycolate a été obtenu selon deux voies possibles (décarboxylation et réaction rétro-aldol) (figure I.12 a et b) [71]. Luque et al. (2008) ont révélé que Pd supporté par un matériau mésoporeux (Starbon®) fabriqué à partir de polysaccharides présente un bon potentiel pour les oxydations catalytiques sélectives du glycérol en acide glycolique. En utilisant 0,1 g du catalyseur Pd/ Starbon® et H₂O₂ avec une irradiation en micro-onde de 300 W pendant 15 minutes à 100°C, il a été constaté que la conversion du glycerol a atteint 95%, et la sélectivité à l'acide glycolique est de 75%. De plus, les catalyseurs ont pu être récupérés et réutilisés avec peu de perte d'activité [72]. Néanmoins, la production de l'acide tartronique et de l'acide glycolique à partir du glycérol à une échelle commerciale n'a pas encore été signalée jusqu'à présent.

5.4. L'oxydation intégrée avec l'estérification ou la déshydratation :

Le couplage de l'oxydation sélective du glycérol avec d'autres réactions, telles que l'estérification et la déshydratation, offre de nombreuses nouvelles approches de production

des produits chimiques de valeur à partir du glycérol. Par exemple, l'oxydation du glycérol avec le catalyseur Au / TiO₂ et avec le catalyseur Au / Fe₂O₃ dans le méthanol a donné du mésoxalate diméthyle. Cette oxydation conduit à une sélectivité de 89% pour le mésoxalate diméthyle et une conversion complète du glycérol [73].

Par ailleurs, avec le glycérol et O₂ en tant que réactifs de départ, la combinaison de l'oxydation et de la déshydratation offre un grand potentiel pour la production de l'acide lactique qui permet de produire de nombreux produits chimiques et en particulier des polymères biodégradables [74]. Dans un travail récent, un rendement de 84,5% d'acide lactique a été obtenu à 300°C, après 90 min avec 100 ml d'une solution 2,5 M de glycérol et un rapport molaire de NaOH / glycérol de 1,1 selon un procédé hydrothermique alcalin. Un rendement comparable est obtenu même si le glycérol brut généré en tant que sous-produit de la production de biodiesel a été utilisé comme matière première [75].

Avec un catalyseur bimétallique Au-Pt dans des solutions aqueuses alcalines, l'oxydation du glycérol suivie par la suite de la déshydratation et du réarrangement conduit à une sélectivité de 86% pour l'acide lactique et une conversion de 100% du glycérol ; le glycéraldéhyde et le dihydroxyacétone ont été identifiés en tant que produits intermédiaires. La déshydrogénation oxydante a été considérée comme l'étape déterminante de la vitesse de la réaction [76]. Récemment, Roy et al. [77] ont utilisé un catalyseur de type Cu (Cu₂O) avec NaOH, la production d'acide lactique à partir du glycérol sans l'utilisation d'un oxydant ; par rapport au procédé hydrothermique (280 – 300°C), ce système catalytique a un rendement en acide lactique de 80%.

En outre, des températures plus basses (200°C) et des rapports molaires NaOH / glycérol plus faibles (1,5) ont été nécessaires [77].

5.5. Les modalités et les conditions expérimentales :

Une synthèse bibliographique est réalisée à partir des travaux présentés dans le tableau I.3.

5.5. 1. Considérations sur tous les travaux relatifs à l'oxydation du glycérol :

- **Volume et molarité du glycérol utilisé :** Le volume utilisé est très variable, il est compris entre 0.2 ml et 195 ml. Le volume le plus utilisé est 50 ml. Les autres volumes les plus utilisés sont 150 ml et 10 ml. Les concentrations molaires utilisées sont comprises entre

0.012 M et 5 M. La concentration molaire la plus fréquemment utilisée est 0.3 M. Les autres concentrations les plus utilisées sont 1 M et 0.10 M.

- **Les oxydants :** L'oxygène est l'oxydant le plus utilisé (il est utilisé dans 29 travaux). L'eau oxygénée (H_2O_2) est utilisée dans 6 expérimentations, l'air est utilisé dans 4 travaux, le benzaldehyde et l'acetophenone sont utilisés une fois chacun.

- **Les catalyseurs et leur support :** Les catalyseurs simples sont les plus utilisés, ils sont deux fois plus fréquents que les catalyseurs complexes. Au est le catalyseur le plus fréquemment utilisé, suivi par Pt. Divers autres catalyseurs sont utilisés (Pd, Cu). La taille des catalyseurs joue un rôle important dans la nature des réactions. La diffusion des produits à travers des pores étroits peut conduire à une suroxydation et par conséquent la formation de produits indésirables comme l'acide formique. Avec l'augmentation de la taille des pores de 0,5 nm à 15 nm, la diffusion diminue et les produits issus de l'oxydation partielle du glycérol apparaissent. Il est donc important dans le cas de l'oxydation catalytique du glycérol, d'utiliser des catalyseurs macroporeux pour éviter toute contrainte liée à la diffusion des produits [10]. Le support utilisé est généralement le charbon actif. D'autres supports sont utilisés comme TiO_2 , Nb_2O_5 , Al_2O_3 , la zéolite, le graphite.

- **Les conditions expérimentales :** Les températures utilisées dans des réactions catalytiques d'oxydation du glycérol sont généralement de l'ordre de 60 °C [49, 54] avec un temps de réaction de 6 heures [54, 66, 67]. Dans d'autres travaux, la durée de la réaction n'atteint pas les 6 heures pour une température de 60 °C. Les temps de réaction observés sont de 30 minutes [67], 1 heure [49], 2 heures [10, 52, 64], 3 heures [58, 65], 4 heures [49, 55], et 5 heures [54, 58]. De plus, pour les travaux ayant mis en œuvre des réacteurs fonctionnant en discontinu, les températures utilisées sont de 60°C pour une durée de réaction de 5 heures à 6 heures [11, 54].

Selon les travaux de Hu et al. [78] relatifs à l'étude de la cinétique d'oxydation du glycérol en présence du catalyseur mixte Pt-Bi/C en utilisant 175 ml de glycérol 0.1 M et 1 g de catalyseur, il s'avère que :

- c'est à 70°C que le taux de conversion du glycérol et le rendement en DHA sont plus élevés que ceux obtenus respectivement à 50°C et à 90°C.

- le rendement en DHA atteint un maximum à 70°C pour une durée de la réaction de 170 minutes. Dans ces conditions, le taux de conversion du glycérol est élevé et il atteint 75 %.

5.5.2. Travaux ayant utilisé H_2O_2 comme catalyseur :

- **Réacteur et conditions des réactions** : La réaction se déroule dans un ballon rond thermostaté [55]. L'aspect cinétique n'est pas abordé. Les réactions se déroulent soit à 250 °C pendant 6 heures [11], soit à 25 °C pendant 30 heures [55], soit à 80 °C pendant 24 heures [10].

- **Quantité et concentration de glycérol utilisées** : La quantité de glycérol utilisé est indiquée soit en volume (18 ml à 1.15 M) [11], soit seulement en concentration (2.5 mM) [55], soit en masse (10 g de glycérol) [10].

- **Rapport entre la quantité de glycérol et la quantité du catalyseur** : Les proportions utilisées sont de 50 mg de catalyseur pour 1.906 g de glycérol (18 ml de glycérol 1.15 M) , soit un rapport glycérol/catalyseur de 38.12 [11] ; ou de 250 mg de catalyseur pour 10 g de glycérol, soit un rapport glycérol catalyseur de 40 [10].

- **Rapport entre la quantité du glycérol et celle du H_2O_2** : La proportion d' H_2O_2 (30%) utilisée est indiquée soit en volume (1 ml de H_2O_2 pour 18 ml de glycérol 1.15 M [11], soit en concentration (5 mM H_2O_2 pour 2.5 mM de glycérol [55], soit en masse (10 g de H_2O_2 pour 10 g de glycérol [10].

- **Les produits de l'oxydation catalytique du glycérol en présence d' H_2O_2** : Les taux de conversion du glycérol observés sont variables, ils sont compris entre 7.5 % et 77 %. La conversion la plus élevée est obtenue avec le catalyseur mixte MgAlNb lors d'une réaction qui s'est déroulée à 250 °C pendant 6 heures [11]. La sélectivité et le rendement en dihydroxyacétone sont généralement très faibles ou nuls à l'exception de la réaction utilisant le catalyseur tetracopper(II) triethanolamine complexe qui donne une sélectivité élevée à la dihydroxyacétone (93 %) [55].

Tableau I.3. Les catalyseurs typiques et leurs performances catalytiques dans l'oxydation catalytique du glycérol [79] (modifié).

Catalyseur	Glycérol	Oxydant	Réacteur et réaction (T et t)	X 1(%)	SDHA(2) (%) ou YDHA(3) (%)	SAG(4) (%) ou YAG (5)(%)	S autres produits (13) %	Auteurs
u-Pt/C	150 mL, 1.5 M	0.1 MPa O ₂ (300 mL min ⁻¹)	Réacteur semi-continu en verre de 300 mL; 333 K; ~70 min; pH=12	50	36 (SDHA)	30(SAG)		Demirel et al. (2007)
Au/nanotubes de carbone multiparois	195 mL, 0.3 M solution gly	0.3 MPa O ₂	333 K; 2 h; NaOH/glycerol = 2 (mol/mol), ballon à fond rond	93	60 (SDHA)	26(SAG)		Rodrigues et al. (2011)
Pt/C	50 mL gly en solution aqueuse (0.1 g/mL)	150 mL/min O ₂	Reactor en verre (100 mL); 333 K; 6 h	50	17.0 (SDHA)	47.4 (SAG)		Liang et al. (2009)
Au-Pd/TiO ₂	0.6 M gly en solution aqueuse (NaOH/gly=1) (mol/mol)	1 MPa O ₂	Réacteur PARR de 50 mL; 333 K; 4 h. glycerol/metal=3458.5 (mol/mol)	100	–	52.7 (SAG)		Dimitratos et al. (2009)
CuAlMg d'hydroxyde double en couches	5 mL; 1 M gly en solution aqueuse+1)+10 mL 2 M NaOH	Flux constant d'O ₂ gazeux	Réacteur discontinu de 50 mL; 333 K; 3h	97.3	–	70 (SAG)		Zhou et al. (2010)
Bi – Pt/C	1 M GLY	Air (1 bar)	60 °C, 5 h	70	37 (YDHA)	77 (SAG)		Garcia et al. (1995)
5% Pd/C	1 M GLY, (10 wt.-%)	Air (1 bar)	60 °C, 4 h	90	8 (SDHA)	77 (SAG)		Idem
5% Pt/C	1 M GLY,	Air (1 bar)	60 °C, 5 h	90	12 (SDHA)	55 (SAG)		Idem
5% Pt/C	1 M GLY, NaOH/GLY= 1 (mol/mol)	Air (1 bar)	60 °C, 3 h	63		74 (SAG)	21 SGLYCER	Idem
5% Pt -Cu/C	1 M GLY,	O ₂ (1 bar)	60 °C, 6 h	86	10 (SDHA)	70 (SAG)		Idem
Au/charbon actif	(50 ml, 1 mol l ⁻¹)	O ₂ (3 bar)	60°C, 3h, glycérol/métal=500 (mol/mol)	63.1		73.7	3.1 (SATART)	Carrettin et al. (2003)

1% Au/C	12 mmol GLY, NaOH/GLY = 1(mol/mol),	O2 (3 bar)	60 °C, 3 h (glycérol/métal = 500 (mol/mol))	56		100 (SAG)		Carrettin et al. (2002)
1% Au/noir de carbone	1.5 M GLY, 150 mL	O2 (1 bar)	60 °C, 2.7 h	50	27 (SDHA)	33 (SAG)		Demirel et al. (2007)
3.7 nm 0.75% 42 nm 0.72% Au/noir de charbon	1.5 M GLY, 100 ml gly NaOH/GLY= 2	O2 (10 bar)	60 °C, 3 h	100		75 (SAG) 49 (SAG)	15 (SAGLYCO) 21 (SAGLYCO),	Demirel-Gülen et al. (2005)
1% Au/Nb2O5	0.12 M GLY, NaOH/GLY= 2 (mol/mol),	O2 (6 bar)	60 °C, 5 h, réacteur discontinu. 0.2 g of gold catalyst (glycérol/métal = 980 (mol/mol))	67		47 (SAG)		Sobczak e al. (2010)
Pt-Cu/C	50 mL gly en solution aqueuse (0.1 g/mL)	150mL/min O2	Reactor en verre (100 mL); 333 K; 6 h	86.2	10.1 (SDHA)	70.8 (SAG)		Liang et al. (2011)
Pt/nanotubes multiparois	50 mL; 0.1g/mL M gly en solution aqueuse	150 mL min ⁻¹ O2	Ballon à trois col de 100 mL; 333 K; 6 h	70.1	2.8 (SDHA)	69.8 (SAG)		Gao et al. (2009)
Oxyde mixte MgAl 50 mg Oxyde mixte MgAlNb 50 mg	18 mL de glycérol (1.15 mol L ⁻¹)	H2O2 (30%, v/v) (1.0 mL)	Réacteur discontinu, 250 °C; 6h.	26 77			Ester C6-C8, diglycol, 1,2-propanediol alcohol,1,2- propanediol (à HVA), diglycol,	Souza et al. (2013)
1% Au/C	0.3 M GLY, NaOH/GLY = 4(mol/mol),	O2 (3 bar)	30 °C, 6 h glycerol/Au=500, réacteur en verre (30 ml)	90		92 (SAG)		
Ir (1,5- hexadiène) (4,7-diméthyl-1,10- phénanthroline)Cl	4 mL gly	Acetophenone ([acetophenone] /[Ir] = 100)	Tube Schlenk équipé d'une entrée d'argon; 373 K; 0.5 h; [Ir] = 3.0×10 ⁻³ M; [K2CO3]/[Ir] = 2	28(7)	47 (SDHA)	–		Farnetti et al. (2009)

Rh/C	150 mL; 0.3 M gly en solution aqueuse (NaOH/gly=2) (mol/mol)	0.7 MPa O ₂	Réacteur en acier inoxydable de 350 mL; 333 K; 2h	74	17 (SDHA)	61(SAG)		Rodrigues et al. (2011)
AuTiO ₂	30 mL; 0.3 M gly en solution aqueuse (NaOH/gly=2) (mol/mol)	1MPa O ₂	Autoclave discontinue 4592 de 50 cm ³ de la compagnie Parr instrument, 333 K; 2h25 min	83	–	61 (SAG)		Zope et al, (2009)
Au-Pd/C	35 mL; 0.3 M gly en solution aqueuse (NaOH/gly=2) (mol/mol)	0.3 MPa O ₂	Autoclave discontinue de 100 cm ³ , 323 K; 4 h; glycerol/metal=3400 (mol/mol)	90.4	–	71.1 (SAG)		Dimitratos et al. (2009)
Au/C	30 mL; 0.3 M gly en solution aqueuse (NaOH/gly=2) (mol/mol)	0.5 MPa O ₂	Réacteur discontinu de 50 cm ³ ; 333 K	50	–	83 (SAG)		Ketchie et al. (2007)
Pt/S nanotubes multiparois prétraités	50 mL; 0.1g/mL 0,01M gly en solution aqueuse	150 mL min ⁻¹ O ₂	Ballon à trois col de 100 mL; 333 K; 6 h	90.4	13.3 (SDHA)	68.3 (SAG)		Liang et al. (2011)
1% Au/C 1% Au/H-mordénite Au-Pt/zéolite	0.3 M GLY	O ₂ (3 bar)	100 °C, 2 h, glycérol/métal=500 (mol/mol)	3 5 70		39 (SAG) 70 (SAG) 83 (SAG)	9 (SATART) 51 (SAFORM(12) + SCO ₂)	Villa et al. (2010)
1% Au/graphite 1% Pd/graphite 1% Au – 1% Pd/graphite	0.3 M, 10 ml GLY, NaOH/GLY= 4(mol/mol)	O ₂ (3 bar)	50 °C, glass reactor	63 90 90		77 (SAG) 62 (SAG) 59 (SAG)	12(SATART)(11),10(SAGLYCO) 19(SATART),20(SAGLYCO) 20(SATART),16(SAGLYCO)	Dimitratos et al. (2005)
1% Au/TiO ₂ (PVA) 1% Au/TiO ₂ (THPC)	0.3 M, 10 ml GLY, NaOH/GLY= 4(mol/mol)	O ₂ (3 bar)	50 °C glycerol/metal = 500 mol/mol	90		69 (SAG) 52 (SAG)	17 (SAGLYCO) 15 (SAGLYCO)	Dimitratos et al. (2006)

Au-Pd, Au-Pt	0.3 M glycerol,	O2 (3 bar)	Réacteur en verre, 50 °C, glycérol/métal=500 (mol/mol)	100		47.9 (SAG) 25.9 (SAG)	24.1 (SAGLYCO),25.1 (SATART) 40.0 (SAGLYCO), 27.7(SATART)	Bianchi et al. (2005)
1% Au/nanofibres de carbone	0.3 M GLY, NaOH/GLY= 2(mol/mol)	O2 (5 bar)	50 °C, 5 h glycérol/métal=500 (mol/mol)	30		22.1 (SAG)	64 (SAGLYCO)	Gil et al. (2011)
Pt-Bi/C	175 mL, 1M solution gly	0,2 Mpa O2	Réacteur PARR à haute pression; 333K; Ph initial=2,1	80	48,1 (YDHA)	-		Hu et al. (2010)
[O=Cu4{N (CH2CH2O)3} 4(BOH)4[BF4]2	2.5 mmol gly (5M gly solution)	5.0 mmol H2O2 (35% in H2O)	Ballon à fond rond thermostaté ou réservoir cylindrique en Pyrex ;298K; 30h.	7.5	93 (SDHA)	-		Kirillova et al. (2010)
[HIr(cod)Prn-N (CH2CH2PPh2)2](9)	4 mL gly	Benzaldehyde ([Benzaldehyde] /[Ir] = 100)	Tube Schlenk équipé d'une entrée d'argon; 373 K; 1 h; [Ir] = 3.0×10 ⁻³ M.	37(8)	23 (YDHA)	-		Crotti et al. (2010)
Au/Nb2O5	1 M gly 1 mol en solution aqueuse (NaOH/gly=2) (mol/mol)	0.6 MPa O2	Réacteur discontinu de 300 cm3; 333 K; 5h 0.2g catalyseur Au (glycerol/Au molar ratio=980)	67	-	47 (SAG)		Musialska et al. (2010)
Au/Al2O3	1 M gly 1 mol en solution aqueuse (NaOH/gly=2) (mol/mol)	0.6 MPa O2	Réacteur discontinu de 300 cm3; 333 K; 5h	77	-	30 (SAG)		Musialska et al. (2010)
AuTiO2	0,2 cm3; 0.3 M gly en solution aqueuse (NaOH/gly=1) (mol/mol)	30 cm3 min-1 O2	Réacteur à lit fixe et flux ascendant continu 333 K; 1 Mpa	32	-	37 (SAG)		Zope et al (2009)
TS-1c 0.5 (nm)	glycerol 10 g	H2O2 10 g (30% w/v)	80 °C, 24 h, catalyseur (0.25 g)	35	0	0	0 SGLYCER (14) 51% SFORMETH (15)	McMorn et al. (1999)

Ti-MCM-41 3.0 (nm)	glycerol 10 g	H2O2 10 g (30% w/v)	80 °C, 24 h, catalyseur (0.25 g)	10	0	Trace	15 SGLYCER 85 SFORMETH	McMorn et al. (1999)
EP50odc 5.0 (nm)	glycerol 10 g	H2O2 10 g (30% w/v)	80 °C, 24 h, catalyseur (0.25 g)	15	Trace	Trace	47 SGLYCER 53 SFORMETH	McMorn et al. (1999)
EP50fdc 15.0 (nm)	glycerol 10 g	H2O2 10 g (30% w/v)	80 °C, 24 h, catalyseur (0.25 g)	22	9(SDHA)	9(SAG)	37 SGLYCER 37 SFORMETH	McMorn et al. (1999)
1% Au/C, 1% Pd – 1% Au/C, 1% Pt – 1% Au/C	0.3 MGLY, NaOH/GLY= 4 (mol/mol)	O2 (3 bar)	50 °C, 0.25h, réacteur en verre (glycérol/métal = 1000 (mol/mol))	79 88 90		71 (SAG) 71 (SAG) 61 (SAG)	11 (SAGLYCO)(10) 11 (SAGLYCO) 23 (SAGLYCO)	Prati e al. (2007)
Au-Pd/C	0.3 M, 10 mL	O2 (3 bar)	glycerol/metal = 1000 mol/mol	90	-	-	-	villa et al. (2007)
LDH-[Cr(SO ₃ -salen)]	(10 mmol),	3% H2O2 H2O2 (25 mL),	60 °C, 4 h. ballon à trois cols	73.1	43.5 (SDHA)		20.9 (SGLYCER)	Wang et al. 2012)

(1) X: conversion du glycerol; (2) SDHA: Sélectivité en dihydroxyacétone; (3) YDHA: rendement en dihydroxyacétone; (4) SGA: Sélectivité en acide glycérique
(5) YAG: rendement en acide glycérique ; (6) gly: glycérol; (7) conversion de l'acétophénone; (8) conversion en benzaldéhyde; (9) cod = 1,5-cyclooctadiène.
(10) SAGLYCO: Sélectivité en Acide glycolique, (11) SATART: Sélectivité en Acide Tartronique,(12) SAFORM: Sélectivité en Acide Formique,
(13) S autres produits: Sélectivité en d'autres produits, (14) SGLYCER: Sélectivité en Glyceraldéhyde, (15) SFORMETH: Sélectivité en formiate de méthyle ou méthanoate de méthyle

Le calcul de la conversion du glycérol (X_{gly} , mol %) est basé sur la différence en glycérol du réacteur entre le début et la fin de la réaction :

$$X_{gly}, \text{ mol \%} = (M_{glyi} - M_{glyf}) 100 / M_{glyi} \quad M_{glyi} = \text{quantité de glycérol initiale (Mol.L}^{-1}) \quad M_{glyf} = \text{quantité de glycérol finale (Mol.L}^{-1})$$

La sélectivité pour le produit i (S_i) est calculée ainsi :

$$S_i = 100 [M_i / (M_{glyi} - M_{glyf})] (Z/3) \quad Z = \text{le nombre d'atomes de carbone (Z = 3 pour le glycérol)} \quad M_t = \text{la concentration molaire du produit formé } i$$

CONCLUSION

Cette recherche bibliographique sur la conversion catalytique du glycérol (1,2,3-propanetriol) en produits chimiques à haute valeur ajoutée montre que :

- les réactions impliquées sont le reformatage à la vapeur, le reformatage en phase aqueuse, l'hydrogénolyse, la déshydratation, l'estérification, l'éthérification, la carboxylation, l'acétalisation, la chloration, et l'oxydation,

- les principaux produits formés sont de l'hydrogène, des propanediols, la dihydroxyacétone, l'acide glycérique, l'acroléine, les glycérides, le polyglycérol, le carbonate de glycérol, des acétals, des cétals, et l'épichlorhydrine,

- des progrès majeurs sont atteints par l'utilisation de catalyseurs multifonctionnels, l'intensification des processus et la mise en œuvre des réactions intégrées,

- les futurs travaux de recherche sur la conversion catalytique du glycérol pour des objectifs commerciaux nécessitent notamment de nouveaux catalyseurs, et une innovation de l'ingénierie du réacteur.

CHAPITRE II. MATERIEL ET METHODES D'ETUDE

L'étude bibliographique sur les modalités et les conditions expérimentales portant sur l'oxydation catalytique du glycérol montre qu'elles sont relativement diverses [80]. Les paramètres de variation des conditions et des modalités expérimentales sont nombreux (volume et concentration du glycérol, volume et concentration de l'oxydant, rapport glycérol/oxydant, nature et quantité des catalyseurs, rapport glycérol/catalyseurs, pH du contenu du réacteur, température, durée des réactions).

Le but de ce travail est de comparer les performances catalytiques des catalyseurs étudiés dans les mêmes conditions expérimentales. Il s'agit, en particulier, de déterminer la nature des catalyseurs permettant la synthèse du dihydroxyacétone dont l'intérêt commercial est largement avéré [46].

1. MATERIEL D'ETUDE

1.1. Le glycérol

Le glycérol ($C_3H_8O_3$) utilisé présente une pureté de 99 %, une densité de 1.262, et une masse molaire de 92.09 g. Une solution 0,3M est préparée ainsi :

-Molarité du produit initiale égale à $1262 * 0,99/92,09 = 13,57$ M

-Pour un 1L d'une solution de glycérol 0,3M, il faut : $V = 0,3 * 1000 / 13,57 = 22,11$ mL.

1.2. L'oxydant

L'oxydant utilisé est H_2O_2 (30 % m/v) dont la masse molaire est de 34.01g. Un volume de 4,6 mL est injecté par précaution au mélange glycérol catalyseur.

1.3. Les catalyseurs

Concernant les deux catalyseurs $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ et $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$, la phase cristalline est une phase inactive qui cause une désactivation du catalyseur dans les réactions catalytiques d'oxydation [21].

Selon [81], le vanadium est déposé en monocouche sur l'alumine pour un pourcentage allant de 20 à 25% en poids de vanadium. Conformément aux études de Kim et al. [82], la monocouche correspond à un pourcentage ne dépassant pas les 20% en poids de vanadium. Ce pourcentage correspond à une couverture totale en vanadium sur l'alumine et par conséquent, une plus grande exposition des sites de vanadium. A cet effet, un pourcentage de 20% en poids de vanadium sera retenu.

A partir des études de Heracleous et al. [18] mené sur le catalyseur $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, le MoO_3 est bien dispersé en monocouche sur l'alumine pour un pourcentage en poids de Molybdène ne dépassant pas les 15%. Suite à cela, un pourcentage de 15% en poids de Molybdène sera retenu.

Concernant le catalyseur mixte $\text{V}_2\text{O}_5+\text{MoO}_3/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, l'interaction entre le Vanadium et le Molybdène est avantagée par l'augmentation de la quantité du molybdène, conduisant à la formation de la phase de surface V-O-Mo. Meng et al. [21], ont fait varier le pourcentage en poids de Molybdène en maintenant celui du Vanadium constant et égal à celui du catalyseur $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ étudié dans ce travail (20% en poids de V). La variation du poids de Molybdène supporté sur alumine a été étudiée par Heracleous et al. [18] en utilisant les pourcentages suivants: 5, 10 et 15%. Ces proportions servent de références pour ce travail. Dans notre travail, les catalyseurs suivants seront retenus et préparés :

20% $\text{V}_2\text{O}_5/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

15% / $\text{MoO}_3/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

20% $\text{V}_2\text{O}_5+15\%\text{MoO}_3/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

20% $\text{V}_2\text{O}_5+ 10\%\text{MoO}_3/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

20% $\text{V}_2\text{O}_5+5\%\text{MoO}_3/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

Le protocole de préparation des catalyseurs est inspiré des travaux réalisés par Meng et al. [21].

1.3. 1. Préparation du support :

Le support est préparé en procédant au traitement thermique de l'alumine à 550 °C pendant 5 heures pour transformer l'oxyde d'alumine en alumine gamma [83].

1.3. 2. Préparation du catalyseur à 20% $\text{V}_2\text{O}_5/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

La préparation de ce catalyseur est réalisée en suivant les étapes suivantes :

- Préparer une solution de métavanadate d'ammonium à 0,05 M en pesant 5,85 g de NH_4VO_3 à dissoudre dans 1L d'eau distillée,
- Mettre 10 g d'alumine dans un bécher,
- Rajouter 439,85 mL de la solution du métavanadate d'ammonium à 0,05,.
- Remuer jusqu'à ce que l'alumine soit complètement recouverte par la solution d'imprégnation,
- Laisser reposer quelques instants,
- Faire évaporer l'excès d'eau sur bain de sable,
- Faire sécher à 110 °C jusqu'à poids constant,
- Calciner à 450°C pendant 4 heures [84].

1.3. 3. Préparation du catalyseur à 15%/ $\text{MoO}_3/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

La préparation de ce catalyseur est réalisée en suivant les étapes suivantes :

- Préparer une solution de d'heptamolybdate d'ammonium à 0,1 M en pesant 12,36 g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ à dissoudre dans 100 mL d'eau distillée,
- Mettre 10 g d'alumine dans un bécher,
- Rajouter 14,88 mL de la solution d'heptamolybdate d'ammonium 0,1 M.
- Remuer jusqu'à ce que l'alumine soit complètement recouverte par la solution d'imprégnation,
- Laisser reposer quelques instants,
- Faire évaporer l'excès d'eau sur bain de sable,
- Faire sécher à 110 °C jusqu'à poids constant,
- Calciner à 450°C pendant 4 heures [84].

1.3. 4. Préparation des catalyseurs mixtes à 20% V_2O_5 +15% $\text{MoO}_3/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

La préparation de ce catalyseur est réalisée en suivant les étapes suivantes :

- Préparer une solution d'heptamolybdate d'ammonium à 0,1 M en pesant 12,36 g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ à dissoudre dans 100 mL d'eau distillée.
- Mettre 10 g d'alumine dans un bécher et lui rajouter 14,88 mL de la solution d'heptamolybdate d'ammonium 0,1 M.
- Remuer jusqu'à ce que l'alumine soit complètement recouverte par la solution d'imprégnation.

- Laisser reposer quelques instants,
- Faire évaporer l'excès d'eau sur bain de sable,
- Faire sécher à 110 °C jusqu'à poids constant,
- Calciner à 450°C pendant 4 heures [84].
- Préparer une solution de métavanadate d'ammonium à 0,05 M en pesant 5,85 g de NH_4VO_3 dans 1L d'eau distillée.
- Mettre les 15% $\text{MoO}_3/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ dans un bécher,
- Rajouter 439, 85 mL de la solution du métavanadate d'ammonium 0,05 M,
- Remuer à l'aide d'une tige pour recouvrir les 15% $\text{MoO}_3/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ par la solution d'imprégnation,
- Laisser reposer quelques instants,
- Faire évaporer l'excès d'eau sur bain de sable,
- Faire sécher à 110 °C jusqu'à poids constant,
- Calciner à 450°C pendant 4 heures [84].

1.3. 5. Préparation des catalyseurs mixtes à 20% V_2O_5 + 10% $\text{MoO}_3/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

La préparation de ce catalyseur est réalisée en suivant les étapes suivantes :

- Préparer une solution d'heptamolybdate d'ammonium à 0,1 M en pesant 12,36 g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ à dissoudre dans 100 mL d'eau distillée,
- Mettre 10 g d'alumine dans un bécher,
- Rajouter 9,92 mL de la solution d'heptamolybdate d'ammonium 0,1 M.
- Remuer jusqu'à ce que l'alumine soit complètement recouverte par la solution d'imprégnation,
- Laisser reposer quelques instants,
- Faire évaporer l'excès d'eau sur bain de sable,
- Faire sécher à 110 °C jusqu'à poids constant,
- Calciner à 450°C pendant 4 heures [84],
- Préparer une solution de métavanadate d'ammonium à 0,05 M en pesant 5,85 g de NH_4VO_3 dans 1L d'eau distillée.
- Mettre les 10% $\text{MoO}_3/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ dans un bécher,
- Rajouter 439, 85 mL de la solution du métavanadate d'ammonium 0,05 M,
- Remuer à l'aide d'une tige pour recouvrir les 10% $\text{MoO}_3/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ par la solution d'imprégnation,

- Laisser reposer quelques instants,
- Faire évaporer l'excès d'eau sur bain de sable,
- Faire sécher à 110 °C jusqu'à poids constant,
- Calciner à 450°C pendant 4 heures [84].

1.3.6. Préparation des catalyseurs mixtes à 20% V₂O₅+5% MoO₃/γAl₂O₃

La préparation de ce catalyseur est réalisée en suivant les étapes suivantes :

- Préparer une solution d'heptamolybdate d'ammonium à 0,1 M en pesant 12,36 g de (NH₄)₆Mo₇O₂₄ à dissoudre dans 100 mL d'eau distillée,
- Mettre 10 g d'alumine dans un bécher,
- Rajouter 4,96 mL de la solution d'heptamolybdate d'ammonium 0,1 M + 5 mL d'eau distillé pour bien imprégner l'alumine par la solution d'heptamolybdate d'ammonium,
- Remuer jusqu'à ce que l'alumine soit complètement recouverte par la solution d'imprégnation,
- Laisser reposer quelques instants,
- Faire évaporer l'excès d'eau sur bain de sable,
- Faire sécher à 110 °C jusqu'à poids constant,
- Calciner à 450°C pendant 4heures [84],
- Préparer une solution de métavanadate d'ammonium à 0,05 M. Peser 5,85 g de NH₄VO₃ dans 1L d'eau distillée,
- Mettre les 5%MoO₃/γAl₂O₃ dans un bécher,
- Rajouter 439, 85 mL de la solution du métavanadate d'ammonium 0,05 M.
- Remuer à l'aide d'une tige pour recouvrir les 5%MoO₃/γAl₂O₃ par la solution d'imprégnation,
- Laisser reposer quelques instants,
- Faire évaporer l'excès d'eau sur bain de sable,
- Faire sécher à 110 °C jusqu'à poids constant,
- Calciner à 450°C pendant 4 heures [84],

Quelques illustrations des étapes de préparation des catalyseurs sont présentées sur la figure II.1.



Figure II.1. Illustration de la préparation des catalyseurs

2. METHODES D'ETUDE

2.1. Le dispositif expérimental

Les essais sont réalisés dans un dispositif constitué d'un ballon bicol de 100 mL [68,85] surmonté d'un réfrigérant. Le ballon est installé dans un bain marie chauffé à l'aide d'une plaque chauffante. Un barreau magnétique permettra d'homogénéiser le contenu du ballon. Le thermomètre plongé dans le ballon permettra de contrôler la température du système dans lequel les réactions se déroulent (figure II.2 et II.3).

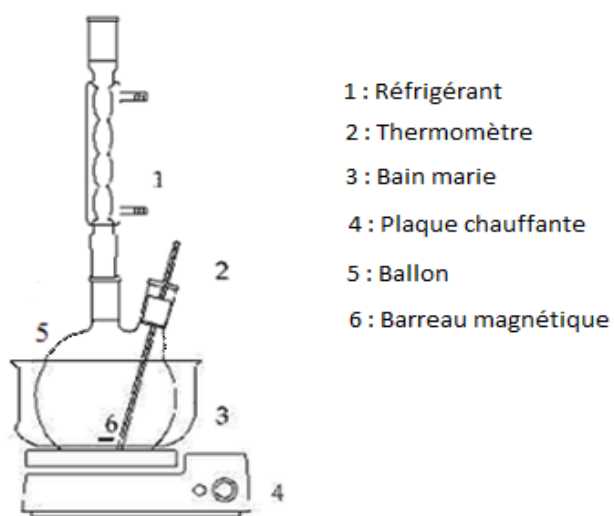


Figure II.2. Schéma du dispositif expérimental



Figure II.3. Le dispositif utilisé lors de la réaction d'oxydation du glycérol en phase liquide.

La quantité de glycérol est introduite dans le ballon, le catalyseur est ajouté. Le mélange est homogénéisé et chauffé à 70 °C [78]. Par la suite l'eau oxygénée est ajoutée avec précaution aux gouttes à gouttes à l'aide d'une microseringue [10, 85, 86]. Une fois l'eau oxygénée introduite, le temps de la réaction sera chronométré.

Les produits obtenus sont analysés par chromatographie après une centrifugation à 2000 tour par minute pendant 5 minutes pour séparer la phase liquide de la phase solide [11]. Une réaction témoin d'oxydation du glycérol par H₂O₂ est réalisée avec les mêmes conditions mais sans ajout de catalyseur pour voir l'influence et l'activité des catalyseurs testés.

2.2. Les conditions et les modalités expérimentales

Sur la base de la revue bibliographique portant sur l'oxydation catalytique du glycérol en présence de l'eau oxygénée, le paramètre de variation étudié portera sur la nature des catalyseurs.

Selon les travaux de Hu et al. [84] relatifs à l'étude de la cinétique d'oxydation du glycérol en présence du catalyseur mixte Pt-Bi/C il s'avère que c'est à 70°C que le taux de conversion du glycérol et le rendement en dihydroxyacétone sont plus élevés que ceux obtenus respectivement à 50°C et à 90°C. Le rendement en dihydroxyacétone atteint un maximum à 70°C pour une durée de la réaction de 170 minutes. Dans ces conditions, le taux de conversion du glycérol est élevé (il est de l'ordre de 75 %).

Les hautes températures (plus de 80 °C) mènent à une décomposition rapide de H₂O₂, et par conséquent une diminution de la conversion du substrat [44].

La température retenue pour notre travail est de 70 °C pendant 170 min.

2.3. La quantité et la concentration du glycérol utilisé

La synthèse bibliographique de Zhou et al. [79] a montré que la quantité de glycérol utilisé est indiquée soit en volume (18 ml à 1.15 M) [79] ; (50 mL à 0,2 M) [85] soit seulement en concentration (2.5 mM) [55], soit en masse (10 g de glycérol) [10].

Le volume et la concentration du glycérol utilisés seront de 50 mL à 0,3M [79], soit 1,38g de glycérol.

2.4. La préparation du mélange glycérol-catalyseur :

Rapport massique glycérol/catalyseur = 40 [10,79], soit 34,5 mg de catalyseur pour 1,38 g de glycérol.

2.5. L'introduction de l'oxydant

Le rapport massique glycérol/H₂O₂ est respectivement de 6,25 [79] , 0,5 [55] et 1 [10,85]. Pour Kirillova et al. [55], l'oxydation catalytique du glycérol serait d'autant plus intense que le rapport glycérol/H₂O₂ est faible.

Dans ce travail, le rapport glycérol/H₂O₂ retenu est égal à 1, soit 4,6 mL de H₂O₂ à 30% (m/v) pour 1,38 g de glycérol.

2.6. Les méthodes d'analyse

Pour la caractérisation des catalyseurs, les méthodes utilisées sont les suivantes :

2.6.1. Mesure de la surface spécifique par la méthode de l'EGME

La détermination de la surface spécifique (surface par unité de masse) par l'utilisation de l'Ethylène Glycol Monoéthyl Ether (EGME) consiste à saturer l'échantillon du catalyseur par l'EGME et d'enlever l'excès de l'EGME dans un dessiccateur à vide jusqu'à ce que l'EGME forme une couche monomoléculaire sur la surface du catalyseur.

L'échantillon du catalyseur est séché dans un four à 120 °C pendant une nuit pour éliminer l'eau. Après le séchage, un gramme de l'échantillon est mesuré à l'aide d'une balance électronique d'une précision de 0.001 g puis dispersé sur le fond d'une tare. 3 mL d'EGME est ajouté au catalyseur à l'aide d'une pipette. Le mélange est tournoyé délicatement pour créer une suspension uniforme. Il est important de recouvrir tout l'échantillon par l'EGME pour obtenir une mesure correcte de la surface spécifique. La tare est placée dans un dessiccateur à vide hermétiquement fermé et couverte par un couvercle en plexiglas laissant un espace de 2 à 3 mm entre le couvercle et la tare. Le couvercle du dessiccateur est branché à une pompe à vide d'au moins 635 mm Hg.

Après 8 à 10 h de temps, enlever la tare et déterminer la masse du mélange catalyseur/EGME. Répéter cette opération après 18h et après 24h. Si la variation de la masse dépasse 0.001g, la tare est remise dans le dessiccateur puis retirée à nouveau après 4h de temps pour être peser. Ce processus est poursuivi jusqu'à ce que la variation de la masse de

l'échantillon ne dépasse pas 0.001g. La surface spécifique est mesurée à partir de la formule suivante :

$$\text{Surface spécifique} = W_a / 0.000286 W_s \quad \text{avec :}$$

W_a = masse de l'EGME retenue sur l'échantillon en gramme (masse du mélange final – W_s)

0.000286 = masse de l'EGME nécessaire à la formation d'une couche monomoléculaire par mètre carré de surface (g/m²)

W_s = masse initiale de l'échantillon

2.6.2. Morphoscopie des particules :

Les formes et les tailles des particules des catalyseurs sont observées à l'aide d'un microscope de marque Olympus BX 43 Manual.

2.6.3. Mesure du pH

La mesure électrochimique du pH du milieu réactionnel à la fin de la réaction est réalisée à l'aide d'un pH-mètre de marque Metrohm 780.

2.6.4. La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS)

La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS) est une méthode qui combine les caractéristiques de la chromatographie et de la spectrométrie pour identifier différentes substances présentes dans un échantillon.

Le dispositif de GC/MS comprend deux modules principaux : le chromatographe en phase gazeuse et le spectromètre de masse. Le chromatographe utilise une colonne capillaire. Ses paramètres caractéristiques sont les dimensions de la colonne (longueur, diamètre, épaisseur du film) et les propriétés de phase stationnaire. Les différentes molécules d'un mélange ont des propriétés chimiques différentes. Elles vont donc se séparer au fur et à mesure que l'échantillon progresse le long de la colonne. Chaque molécule met un temps spécifique (appelé temps de rétention) pour sortir du chromatographe (élution). Le spectromètre de masse situé en aval peut donc capter, ioniser, accélérer, dévier et détecter séparément les molécules ionisées. Pour cela, il fragmente chaque molécule en ions et les identifie ensuite en fonction de leur rapport masse/charge.

Les opérations de formation et de séparation des ions sont effectuées dans une enceinte où est maintenu un vide extrêmement poussé [$< 10^{-6}$ Torr (1 Torr = 1 mm de mercure = 1.33 mbar)]. Le vide augmente le libre parcours moyen des ions, de manière à leur permettre de franchir la distance séparant la source du collecteur d'ions sans subir ni collision, ni réaction ions-molécules.

En couplage GC-MS, l'ionisation est obtenue par ionisation électronique (EI). En impact électronique, les molécules de l'échantillon entrent en collision avec un flux d'électrons de forte énergie (70 eV). L'impact d'un électron sur une molécule provoque l'expulsion d'un électron de la molécule créant ainsi un ion positif moléculaire d'énergie interne élevée qui se décompose lui-même en nombreux fragments jusqu'à disparaître complètement dans certains cas.



Les ions sont extraits de la source au fur et à mesure de leur formation sont accélérés et focalisés jusqu'à l'analyseur appelé quadripôle par un jeu de lentilles électrostatiques.

Le quadripôle comporte quatre électrodes. Deux électrodes sont portées à un potentiel oscillant, les deux autres étant portées au même potentiel mais de signe opposés. Le tri des ions résulte de l'application de ces potentiels qui crée un champ quadripolaire entre les électrodes et communique aux ions un mouvement hélicoïdal. Un ion de rapport m/z donné, atteint le détecteur si l'amplitude de sa trajectoire est inférieure à la distance séparant les électrodes.

Les échantillons sont analysés dans un GC/MS piloté par un logiciel.

Les conditions opératoires appliquées sont les suivantes :

- Colonne capillaire HP-5 de 30 m de longueur et de 0,25 mm de diamètre.
- Phase stationnaire polaire avec une épaisseur du film de 0,25 μm .
- Température de la ligne de transfert : 230 $^{\circ}\text{C}$,
- Température de la source : 230 $^{\circ}\text{C}$,
- Energie d'ionisation : EI = 70 eV
- Gaz vecteur : azote
- Débit du gaz vecteur : 1,3 mL :min
- Température de l'injecteur :

- Volume injecté :
- Mode d'injection :
- La programmation de la température :
 - Température initiale : 60 °C
 - Température finale : 150 °C
 - Rampe de chauffe : 3 °C /min
- Le mode d'acquisition est le scan total (30-550 uma)

L'appareil utilisé est de marque Thermo Scientific TM ISQ TM LT

CHAPITRE III. RESULTATS ET DISCUSSION

Rappelons que le but du présent travail est d'évaluer l'oxydation catalytique du glycérol par H_2O_2 en présence de deux catalyseurs simples à $20\%\text{V}_2\text{O}_5/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ et $15\%\text{MoO}_3/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ et trois catalyseurs mixtes à $20\%\text{V}_2\text{O}_5+15\%\text{MoO}_3/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, $20\%\text{V}_2\text{O}_5+10\%\text{MoO}_3/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ et $20\%\text{V}_2\text{O}_5+5\%\text{MoO}_3/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.

1. CARACTERISATION DES CATALYSEURS

1.1. Morphoscopie des particules

Les formes et les tailles des catalyseurs utilisés sont illustrées sur les images obtenues par observation microscopique.

L'observation de chaque catalyseur est présentée sur une figure par trois images disposées par ordre de grossissement décroissant.

Les images microscopiques montrent l'existence de grosses particules dont la taille est de l'ordre de $7\text{ }\mu\text{m}$, d'autres particules de taille moindre et de l'ordre de $3\text{ }\mu\text{m}$. Les plus petites présentent une taille de l'ordre de $0.5\text{ }\mu\text{m}$ (figures III.1, III.2, III.3, III.4, III.5, III.6).

Sur le plan morphoscopique, le catalyseur simple à $20\%\text{V}_2\text{O}_5/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ présente des formes rectangulaires (figure III.1). Les particules du catalyseur simple à $15\%\text{MoO}_3/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ sont plutôt de forme arrondie (figure III.2). Les catalyseurs mixtes à $20\%\text{V}_2\text{O}_5+15\%\text{MoO}_3/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, $20\%\text{V}_2\text{O}_5+10\%\text{MoO}_3/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ et $20\%\text{V}_2\text{O}_5+5\%\text{MoO}_3/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ ont des particules de forme ovale (figures III.3, III.4, III.5). Les particules du support $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ ont une forme ovale (figure III.6).

En résumé, il s'avère que les catalyseurs utilisés se présentent sous forme de particules de taille micrométrique, et de forme ovale et semblable à celle du support pour les catalyseurs mixtes, de forme rectangulaire pour le catalyseur au vanadium et de forme arrondie pour le catalyseur au molybdène.

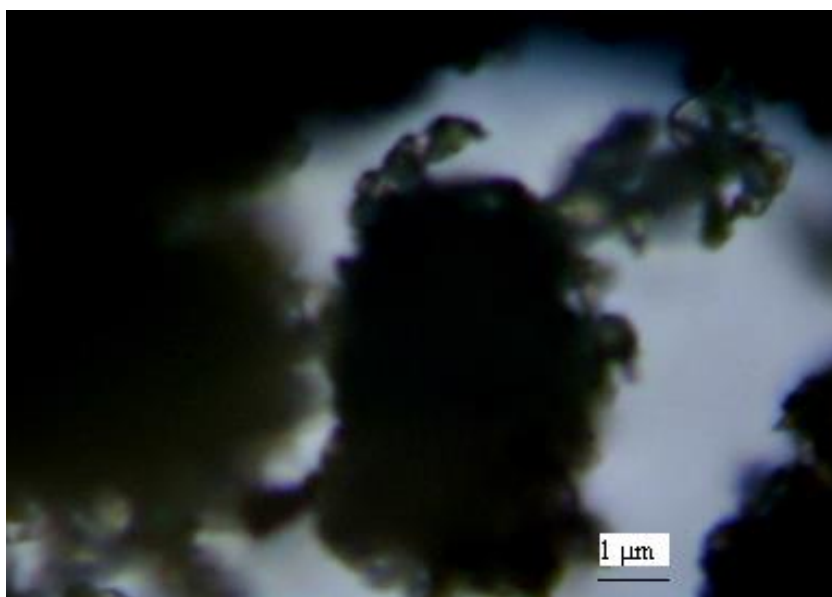
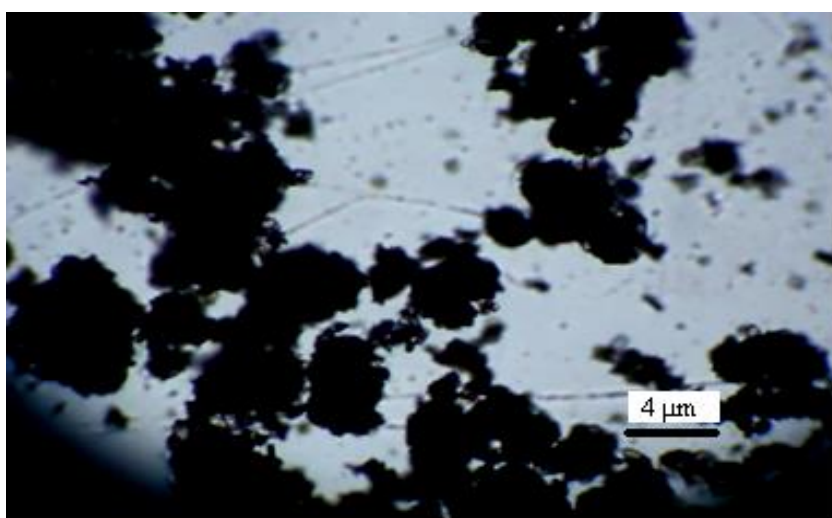
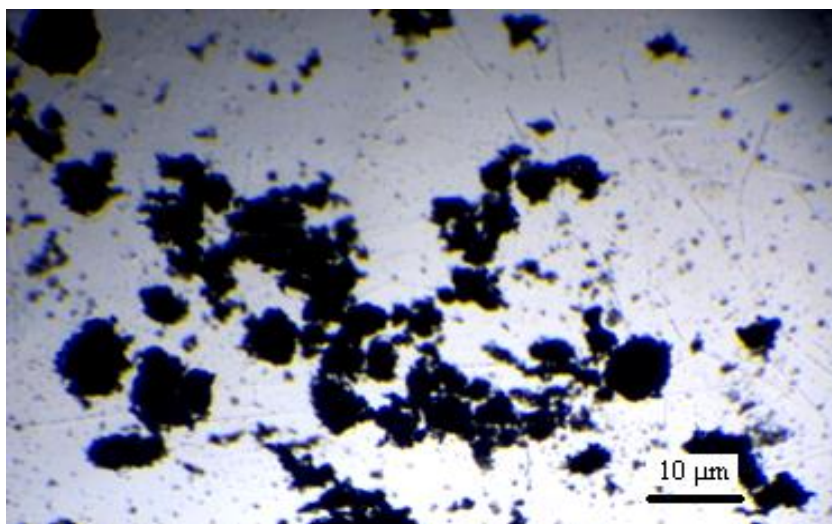


Figure III.1. Forme et taille des particules du catalyseur à 20% $V_2O_5/\gamma Al_2O_3$

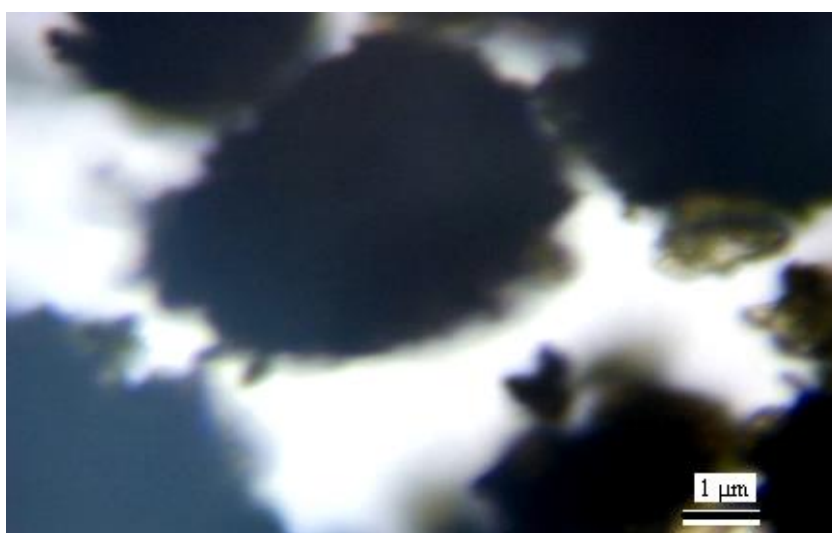
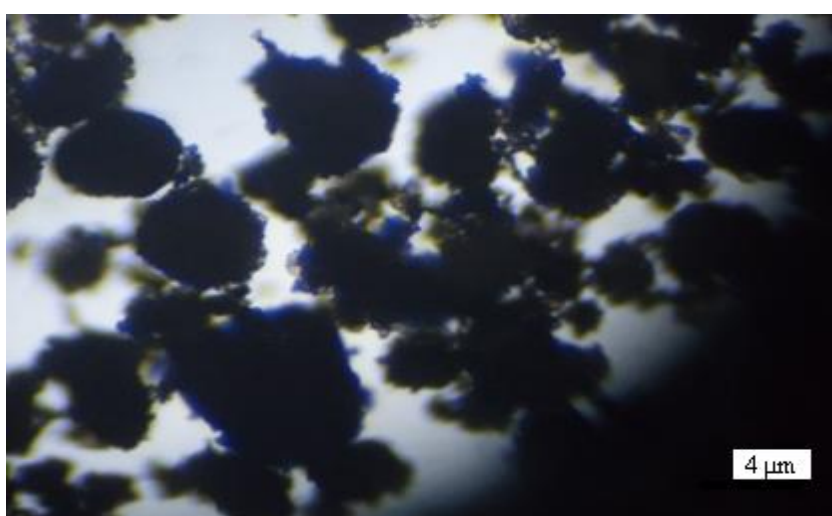
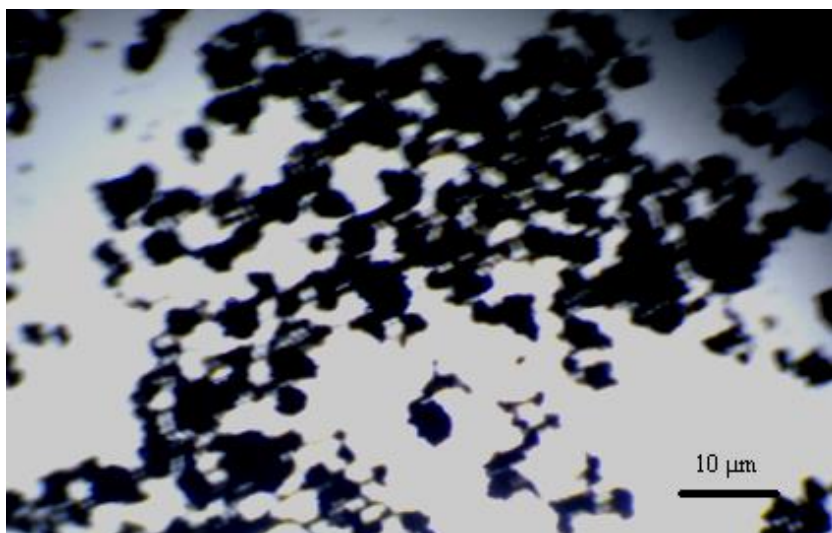


Figure III.2. Forme et taille des particules du catalyseur à 15% $\text{MoO}_3/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

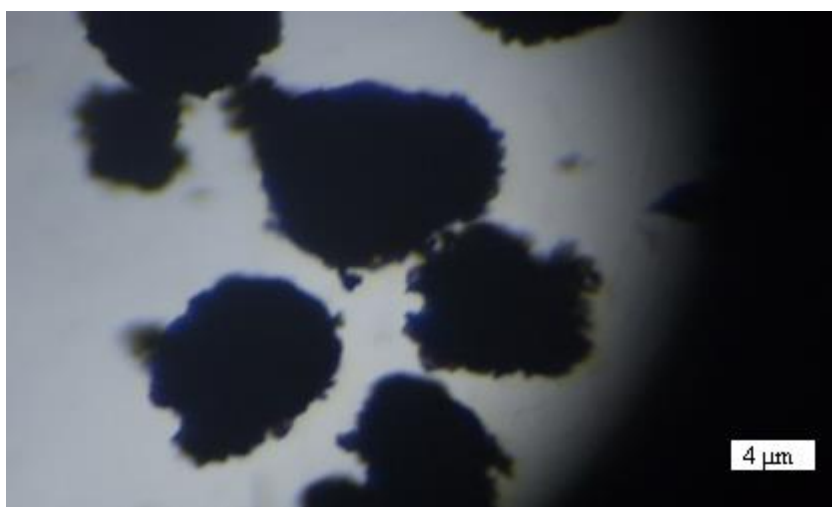
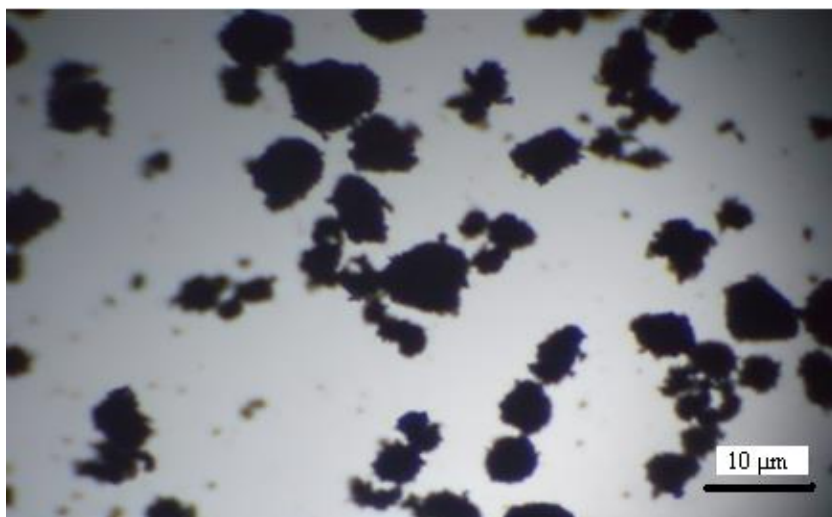


Figure III.3. Forme et taille des particules du catalyseur à 20% V_2O_5 +15% $MoO_3/\gamma Al_2O_3$

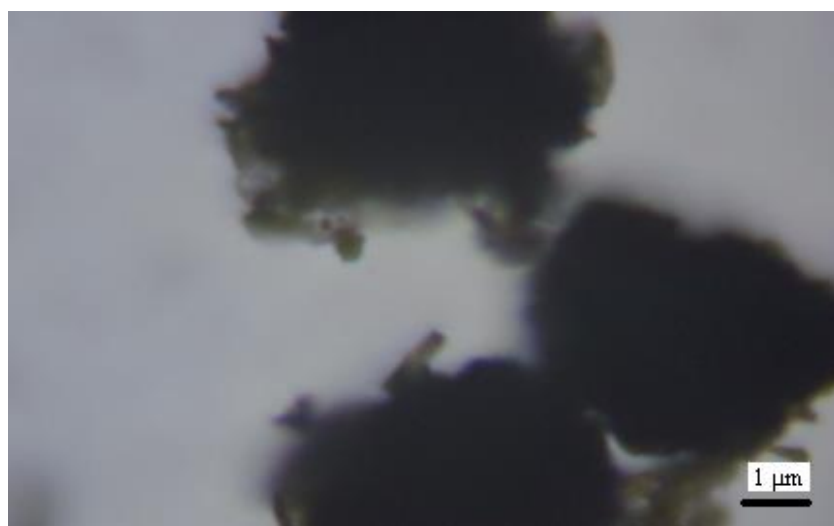
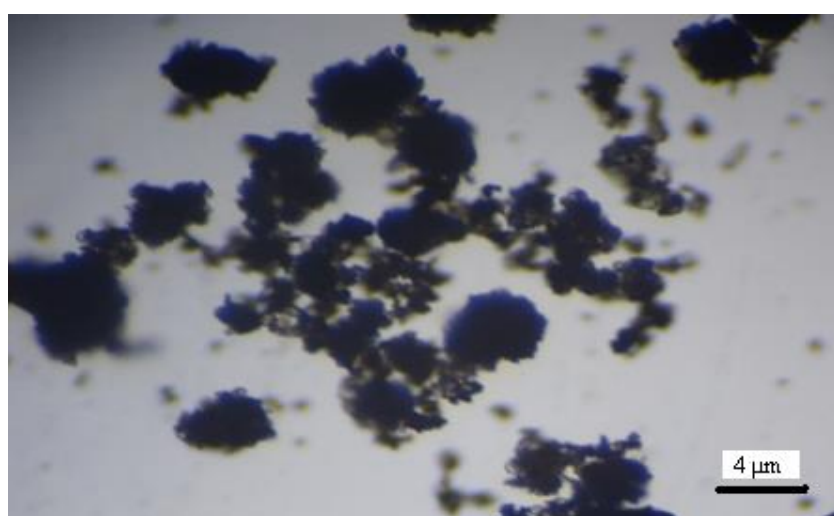
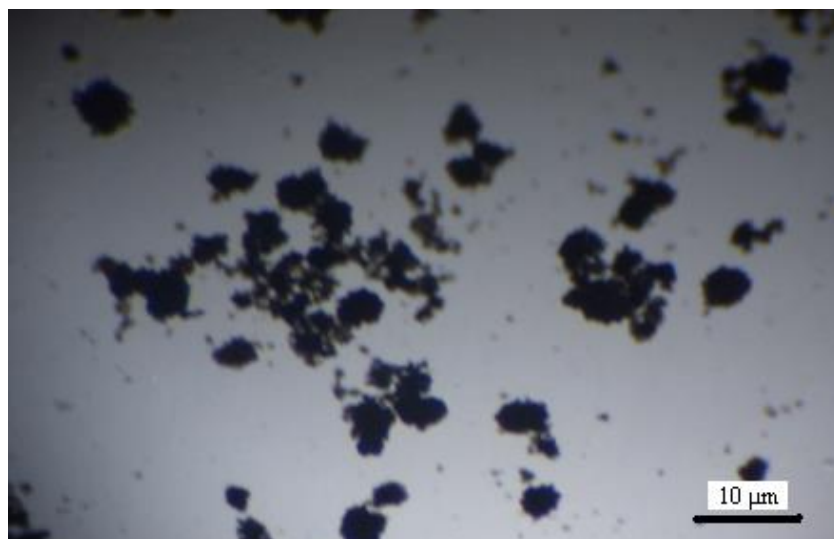


Figure III.4. Forme et taille des particules du catalyseur à 20% V_2O_5 + 10% $MoO_3/\gamma Al_2O_3$

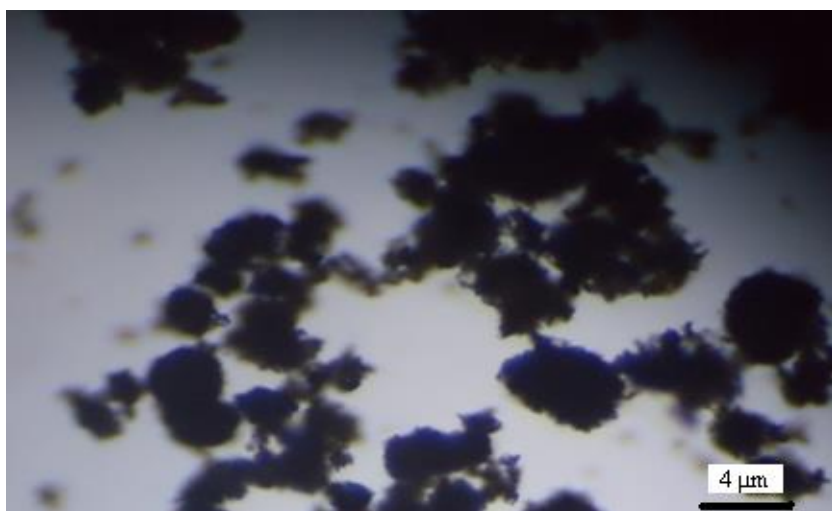
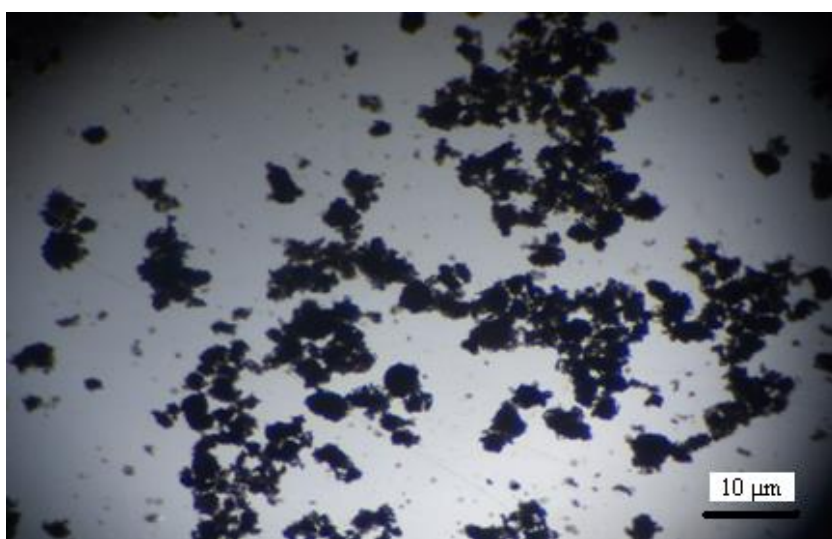


Figure III.5. Forme et taille des particules du catalyseur à 20%V₂O₅+ 5%MoO₃ /γAl₂O₃

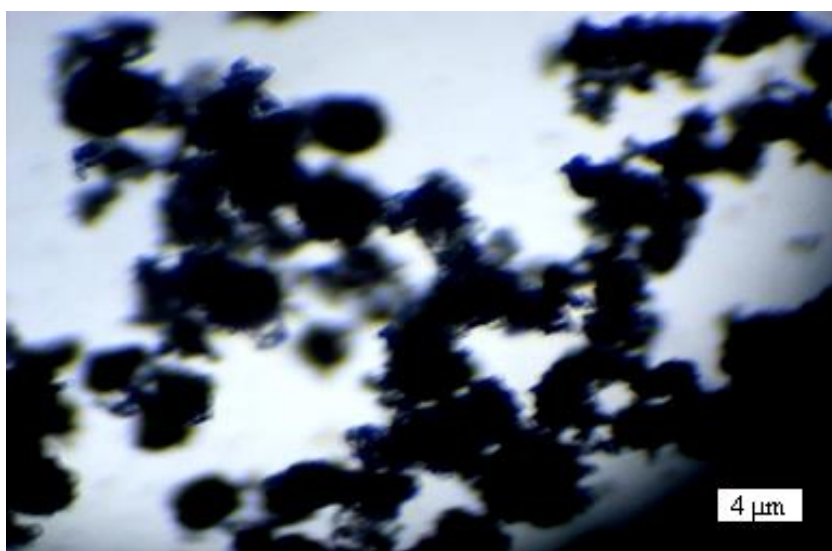
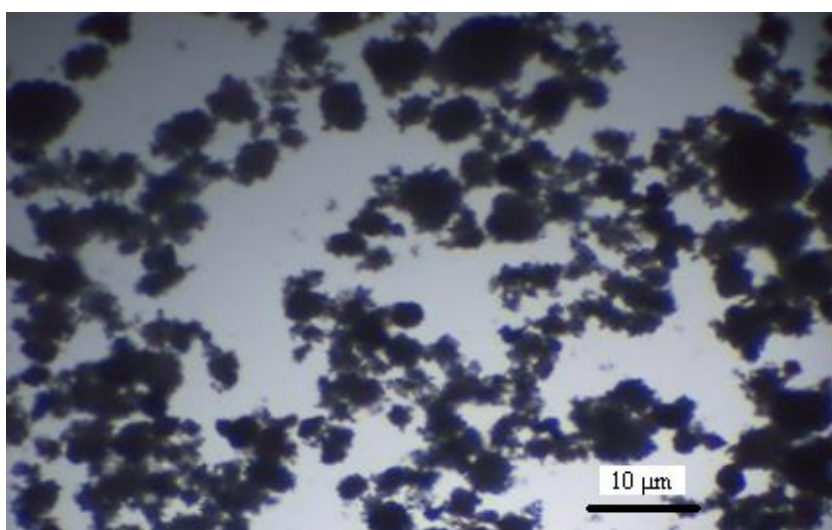


Figure III.6. Forme et taille des particules du support $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

1.2. La surface spécifique

Les résultats de mesure de la surface spécifique par la méthode de l'EGME sont présentés dans le tableau III.1. Il est utile de rappeler que les catalyseurs n'ont pas subi de broyage préalable ni aucun autre traitement. Les valeurs obtenues sont comprises entre 34.8 m²/g et 37.7 m²/g.

La plus grande valeur est obtenue par les particules du catalyseur mixte à 20%V₂O₅+15%MoO₃/γAl₂O₃. La plus faible valeur correspond aux particules du catalyseur simple à 15%/ MoO₃/γAl₂O₃.

Tableau III.1. Surface spécifique des catalyseurs

Catalyseurs	Surface spécifique (m ² /g)				
	X1	X2	X3	Moyenne	Ecart type
20%/ V ₂ O ₅ γAl ₂ O ₃	35.8	33.0	38.2	35.6	2.6
15%/ MoO ₃ γAl ₂ O ₃	35.0	35.8	33.8	34.8	1.0
20% V ₂ O ₅ + 15% MoO ₃ / γAl ₂ O ₃	38.0	35.6	39.6	37.7	2.0
20% V ₂ O ₅ + 10% MoO ₃ / γAl ₂ O ₃	37.2	39.0	36.0	37.4	2.0
20% V ₂ O ₅ + 5% MoO ₃ / γAl ₂ O ₃	36.4	34.6	37.6	36.2	1.5

2. LE pH DU MILIEU REACTIONNEL

Les résultats des mesures du pH du milieu réactionnel, mesuré à la fin de la réaction, sont regroupés dans le tableau III.2.

Le pH des milieux réactionnels varie entre 1,84 avec l'utilisation du catalyseur 20%V₂O₅/ γAl₂O₃ et 2,69 avec le catalyseur à 20%V₂O₅+5%MoO₃/γAl₂O₃. Le pH du milieu où se déroule la réaction témoin menée sans catalyseur est de 2,14. Ces valeurs montrent que le milieu réactionnel est acide.

Tableau III.2. Les valeurs du pH du milieu réactionnel

Catalyseurs	pH du milieu réactionnel				
	X1	X2	X3	Moyenne	Ecart type
Témoin (réaction sans catalyseur)	2.15	2.13	2.13	2.14	0.011
20%/ V_2O_5 γAl_2O_3	1.85	1.82	1.84	1.84	0.015
15%/ MoO_3 γAl_2O_3	2.59	2.60	2.58	2.59	0.010
20% V_2O_5 + 15% MoO_3 / γAl_2O_3	2.69	2.70	2.68	2.69	0.010
20% V_2O_5 + 10% MoO_3 / γAl_2O_3	2.09	2.08	2.08	2.08	0.005
20% V_2O_5 + 5% MoO_3 / γAl_2O_3	2.06	2.08	2.07	2.07	0.010

3. LES PRODUITS FORMES LORS DE L'OXYDATION DU GLYCEROL

L'utilisation de la technique GC/MS a permis d'identifier la composition des produits de la réaction d'oxydation catalytique du glycérol par H_2O_2 . Le chromatogramme GC/MS représente la somme des abondances relatives des spectres de masse de tous les ions en fonction du temps.

3.1. Oxydation du glycérol sans catalyseur :

Ce traitement est considéré comme un témoin. L'analyse du chromatogramme de masse du produit de la réaction menée sans catalyseur montre que le seul constituant détecté est le glycérol (figure III.7).

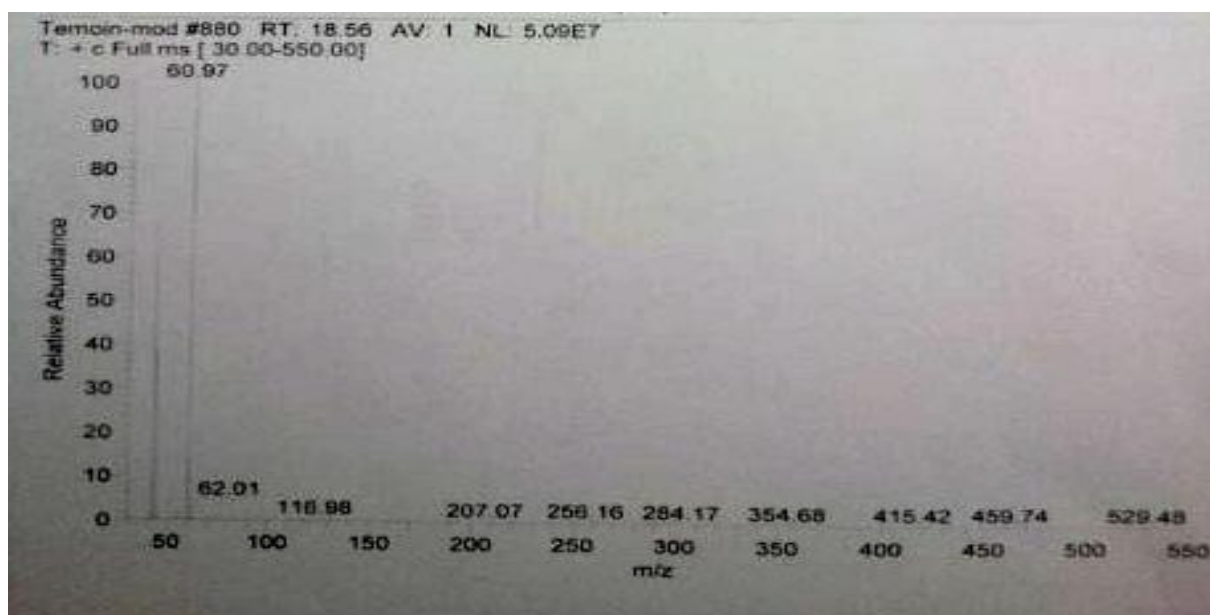


Figure III.7. Le spectre de masse du glycérol

3. 2. Oxydation du glycérol en présence du catalyseur simple à 20%V₂O₅/γAl₂O₃

L'oxydation du glycérol a abouti à la formation de 4 produits. Le spectre de masse correspondant au temps de rétention 7,04 min indique la présence du dihydroxyacétone dans le mélange analysé (figure III.8).

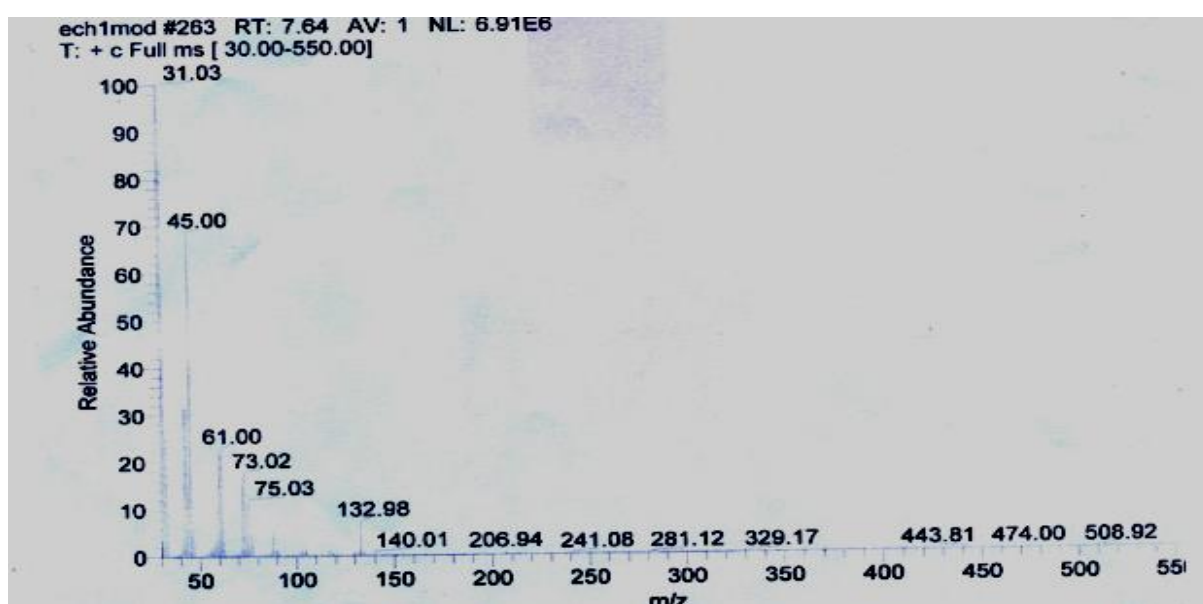


Figure III.8. Le spectre de masse du dihydroxyacétone

Le spectre de masse correspondant au temps de rétention 7,64 min montre la présence du diglycéraldéhyde dimère (figure III.9).

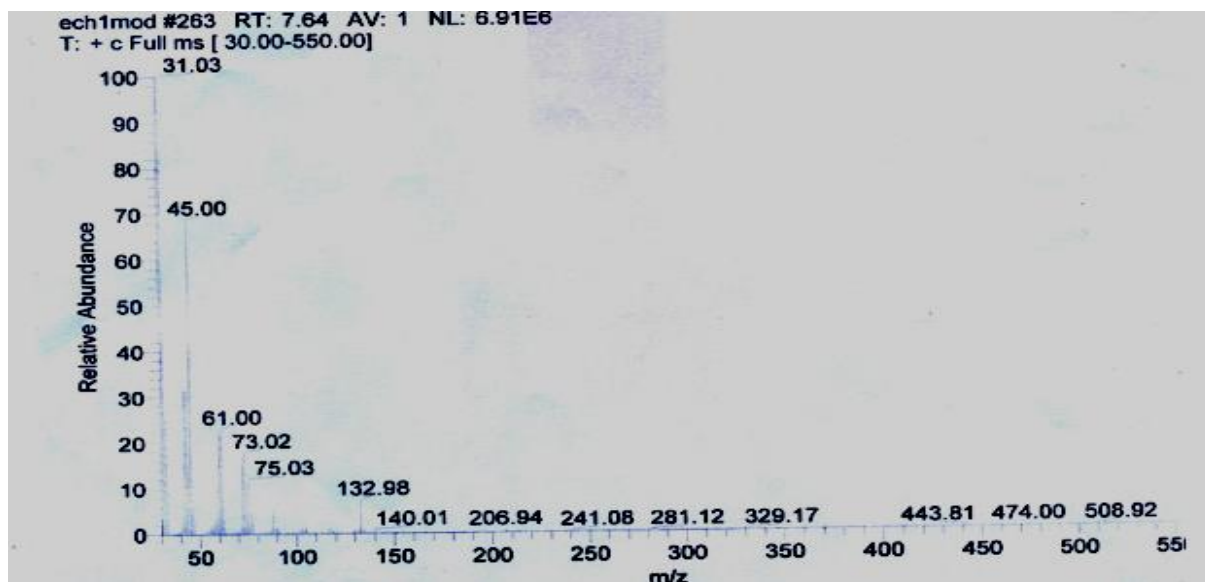


Figure III.9. Le spectre de masse du diglycéraldéhyde dimère.

Le spectre de masse qui correspond à un temps de rétention de 12,33 min indique la présence du diglycérol (figure III.10).

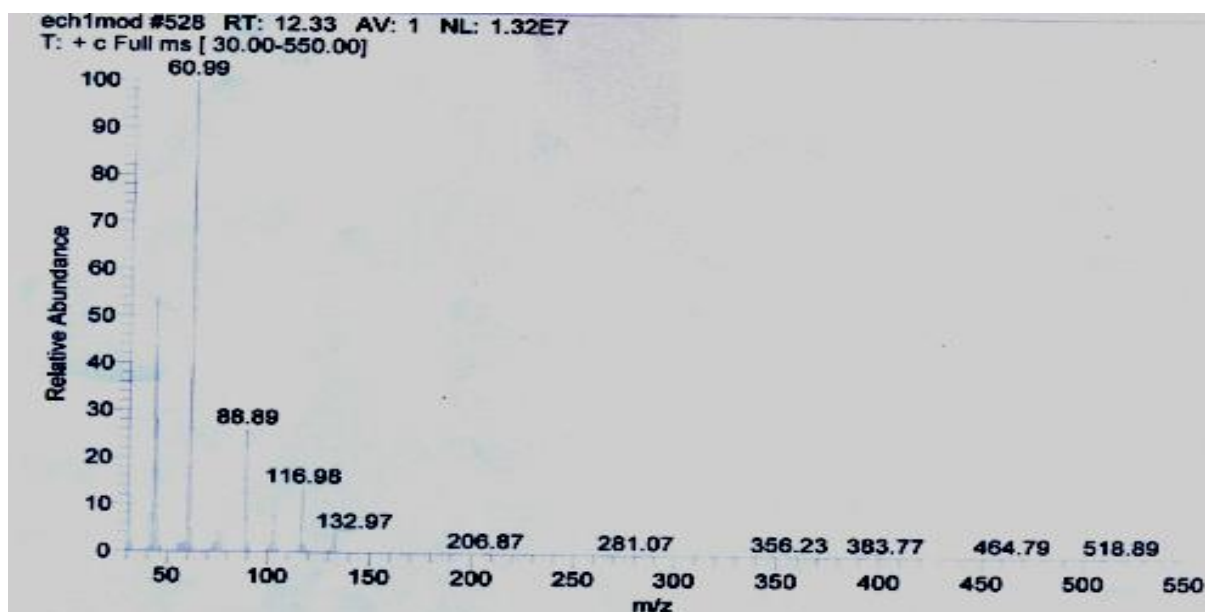


Figure III.10. Le spectre de masse du diglycérol

Le spectre de masse enregistré au temps de rétention de 15,63 min représente le glycérol non converti (figure III.11).

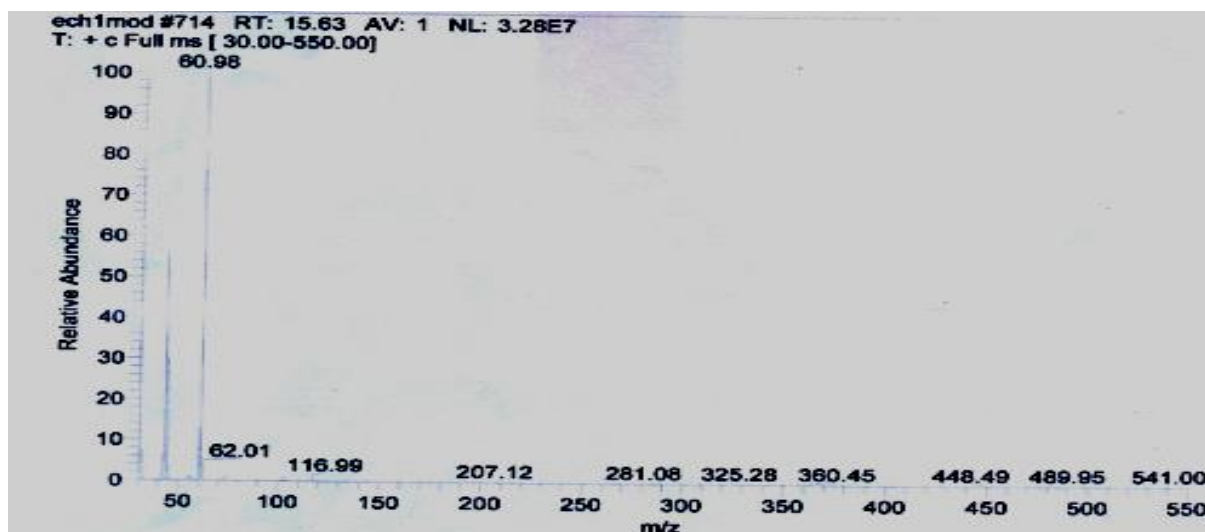


Figure III.11. Le spectre de masse du glycérol

3.3. Oxydation du glycérol en présence du catalyseur simple à 15%/ $\text{MoO}_3/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

Le spectre de masse obtenu dans cette analyse et repéré à un temps de rétention égale à 7,07 min et correspond au dihydroxyacétone (Figure III.12).

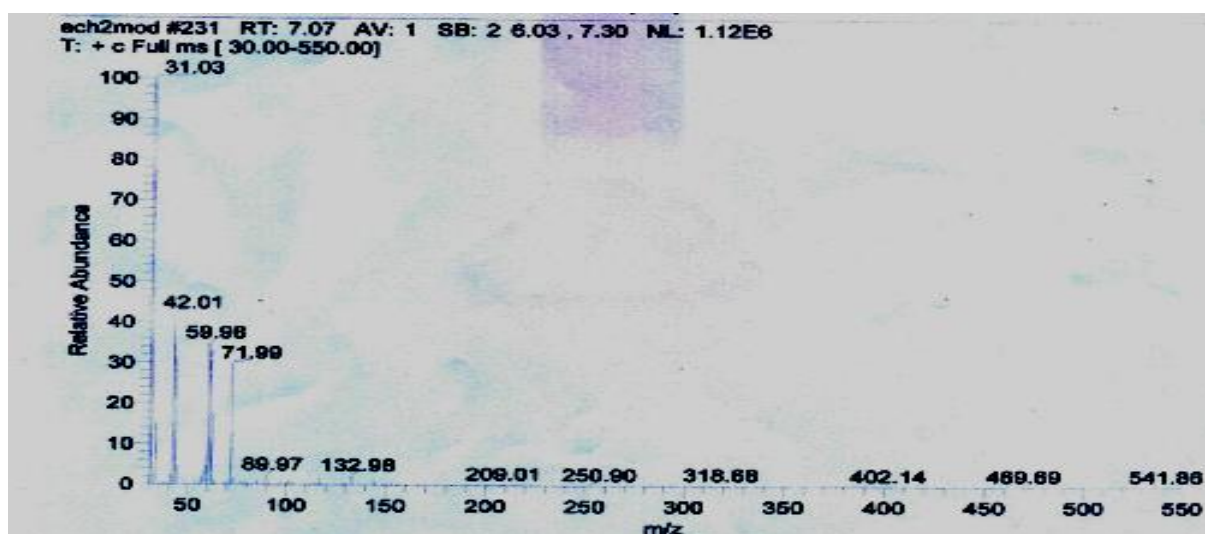


Figure III.12. Le spectre de masse du dihydroxyacétone

Le spectre de masse relatif au temps de rétention de 6,54 min signale la présence du glycéraldéhyde comme (figure III.13).

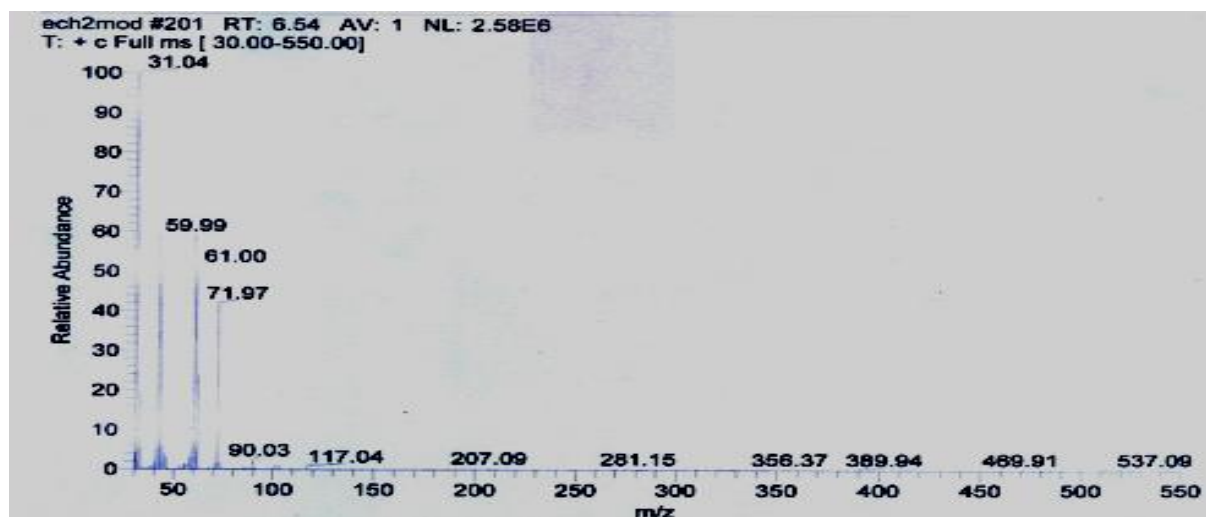


Figure III.13. Le spectre de masse du glycéraldéhyde

3.4. Oxydation du glycérol en présence du catalyseur mixte à 20%V₂O₅+15%MoO₃/γAl₂O₃

Le spectre de masse correspondant au temps de rétention de 7,02 min révèle la présence du dihydroxyacétone (figure III.14).

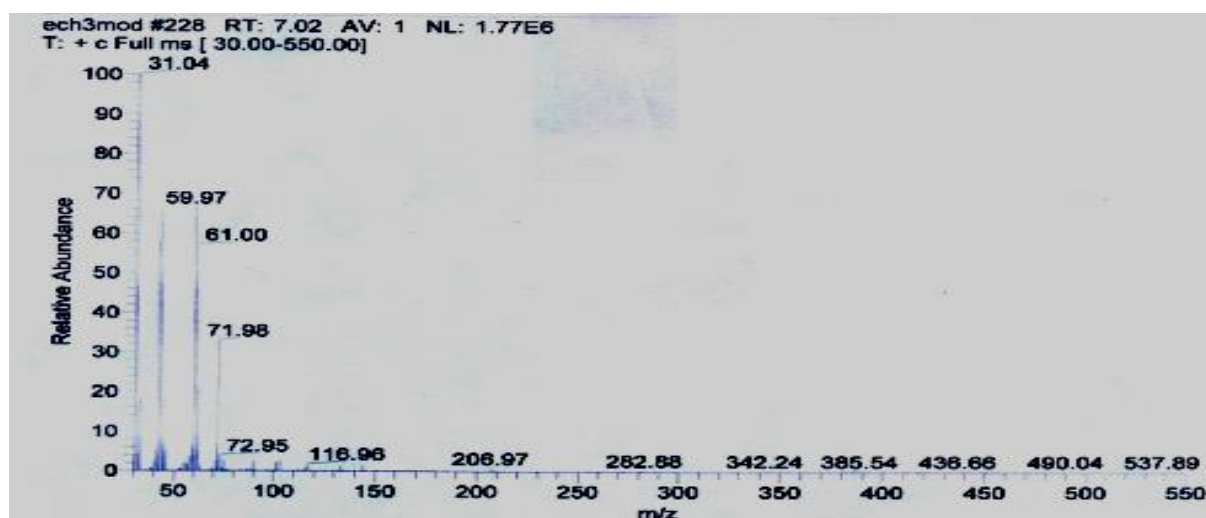


Figure III.14. Le spectre de masse du dihydroxyacétone

Le spectre de masse correspondant au temps de rétention de 6,38 min représente le glycéraldéhyde (figure III.15).

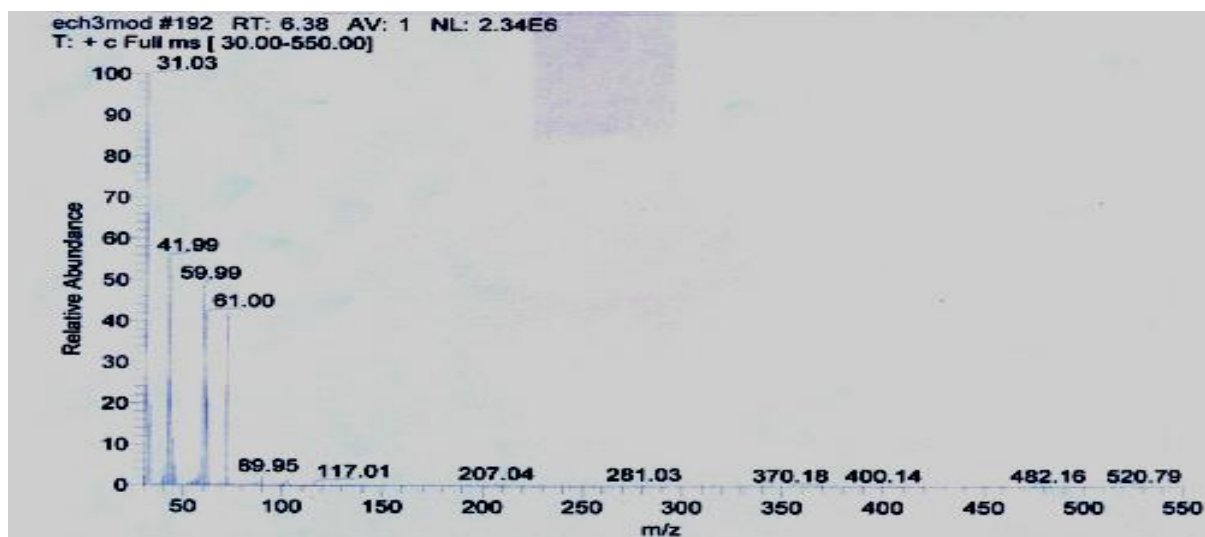


Figure III.15. Le spectre de masse du glycéraldéhyde

3.5. Oxydation du glycérol en présence du catalyseur à 20% V₂O₅+ 10% MoO₃/γAl₂O₃

Le spectre de masse correspondant au temps de rétention de 21,5 min représente le glycéraldéhyde (figure III.16).

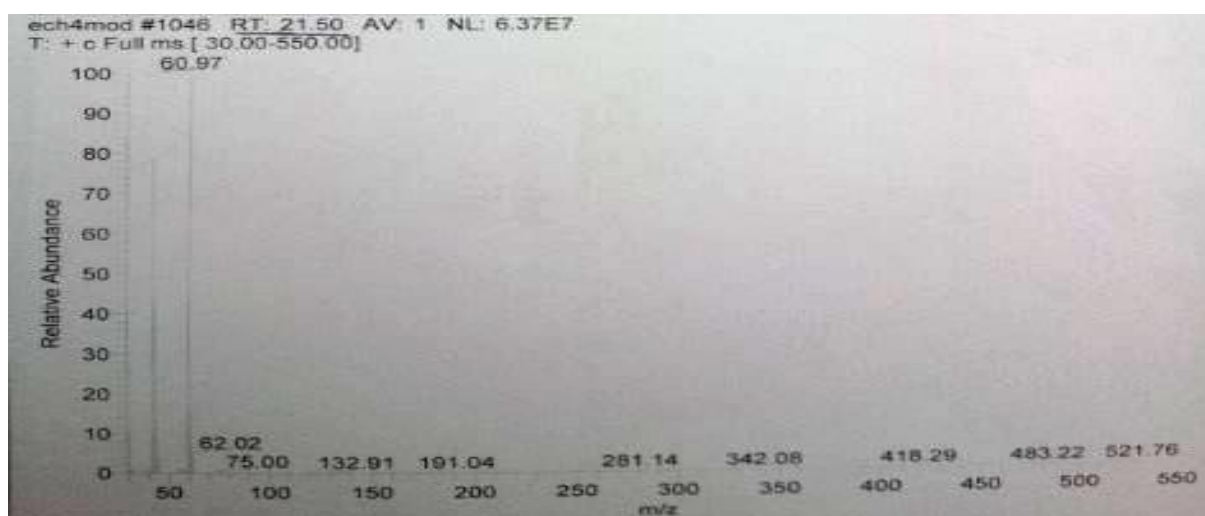


Figure III.16. Le spectre de masse du glycérol

3.6. Oxydation du glycérol en présence du catalyseur à 20%V₂O₅+5%MoO₃/γAl₂O₃

Le spectre de masse correspondant au temps de rétention de 20,30 min représente le glycéraldéhyde (figure III.17).

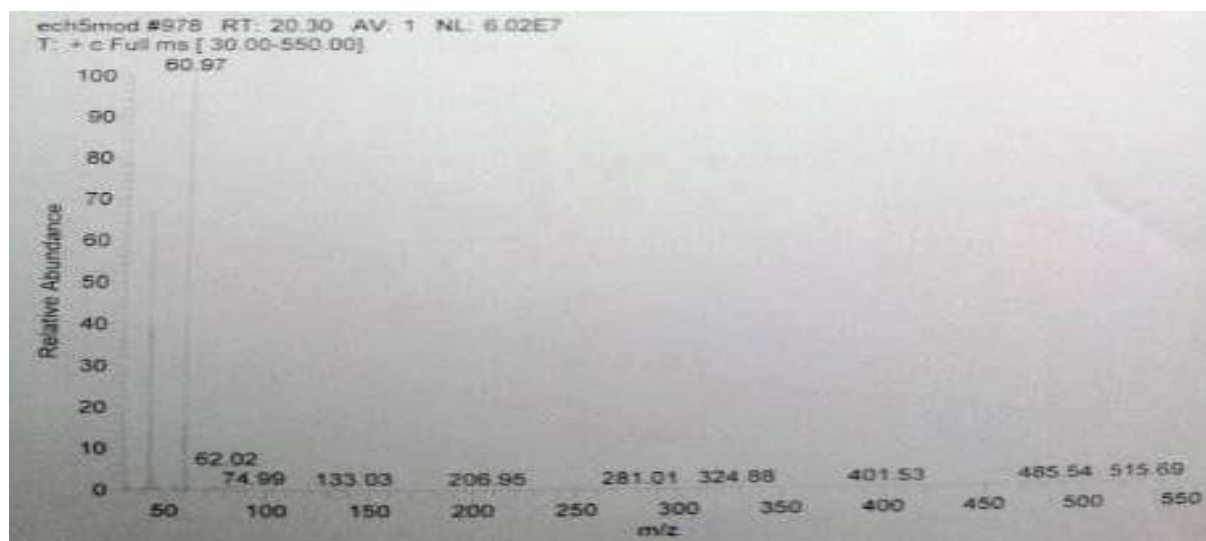


Figure III.17. Le spectre de masse du glycérol

4. DISCUSSION

4.1. Synthèse des résultats

Les catalyseurs utilisés se présentent sous forme de particules de taille micrométrique, et de forme ovale et semblable à celle du support pour les catalyseurs mixtes, de forme rectangulaire pour le catalyseur au vanadium et de forme arrondie pour le catalyseur au molybdène. Leur surface spécifique est comprise entre 34,8 m²/g et 37,7 m²/g, la surface spécifique des catalyseurs simples et inférieure à celle des catalyseurs mixtes comme l'a déjà signalé Lahousse [87].

Le pH du milieu réactionnel est compris entre 1,84 et 2,14. Le milieu réactionnel est donc acide. Cette gamme de pH est favorable à la conversion du glycérol en dihydroxyacétone [49].

Les principaux produits identifiés sont présentés dans le tableau III.3.

- En présence des catalyseurs à 20%V₂O₅+ 10%MoO₃/γAl₂O₃ et à 20%V₂O₅+5%/MoO₃ γAl₂O₃, il y a une absence des réactions de conversion du glycérol.
- Le catalyseur simple à 20%V₂O₅/γAl₂O₃ a permis l'obtention des produits suivants : dihydroxyacétone, diglycéraldéhyde dimère, diglycérol.
- Le catalyseur simple à 15%/ MoO₃/γAl₂O₃ et le catalyseur mixte à 20%V₂O₅+15%MoO₃/ γAl₂O₃ ont permis l'obtention du dihydroxyacétone et du glycéraldéhyde.

Tableau III.3. Identification des constituants par la mise en œuvre du couplage GC/MS

Catalyseurs	Produits formés	Temps de rétention (min)	Taux de reconnaissance de la spectroscopie de masse
Témoin (sans catalyseur)	/	/	/
20%V ₂ O ₅ /γAl ₂ O ₃	dihydroxyacétone	7,04	81,58
	diglycéraldéhyde	7,64	10,82
	dimère	12,33	53,90
	diglycérol		
15%/ MoO ₃ /γAl ₂ O ₃	dihydroxyacétone	7,07	78,46
	glycéraldéhyde	6,54	73,64
20%V ₂ O ₅ +15%MoO ₃ / γAl ₂ O ₃	dihydroxyacétone	7,02	68,47
	glycéraldéhyde	6,38	73,86
20%V ₂ O ₅ + 10%MoO ₃ /γAl ₂ O ₃	/		/
20%V ₂ O ₅ +5%/MoO ₃ γAl ₂ O ₃	/	/	/

4.2. Les mécanismes réactionnels mis en œuvre

Le diglycéraldéhyde dimère est identifié avec une faible probabilité (10,82%).

4.2.1. La formation du diglycérol

Le procédé d'éthérification du glycérol conduit à la formation du diglycérol.

Le mécanisme de l'éthérification du glycérol en présence du catalyseur à 20% $V_2O_5/\gamma Al_2O_3$ possédant des sites d'acidité de Lewis [21] est considéré comme étant une substitution nucléophile de type 1 (SN_1). La réaction est alors initiée par la protonation du groupement OH terminal du glycérol (figure III.18)

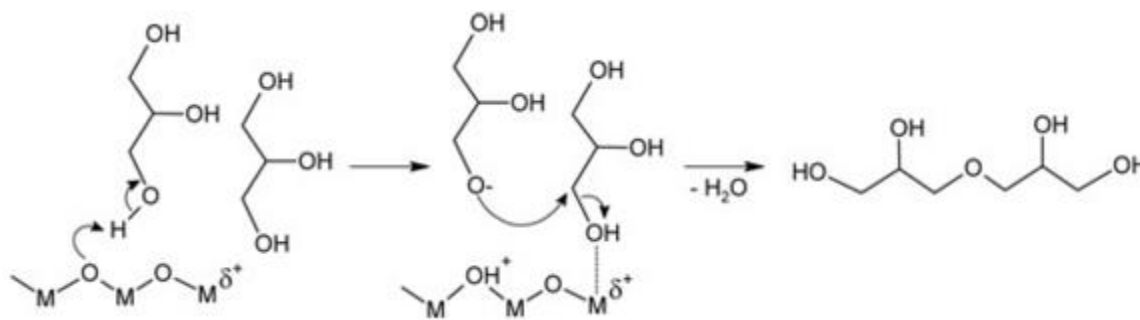


Figure III.18. Le mécanisme réactionnel de formation du diglycérol [88].

Il s'agit d'une réaction de polymérisation qui se déroule sans l'action du peroxyde d'hydrogène.

4.2.2. La formation du dihydroxyacétone

Le dihydroxyacétone est formé en présences des catalyseurs simples à 20% $V_2O_5/\gamma Al_2O_3$ et à 15% $MoO_3/\gamma Al_2O_3$ et du catalyseur mixte 20% V_2O_5 +15% $MoO_3/\gamma Al_2O_3$. En général, le dihydroxyacétone est formé par déshydrogénation du carbone secondaire dans le glycérol suivant le mécanisme présenté sur la figure III.19.

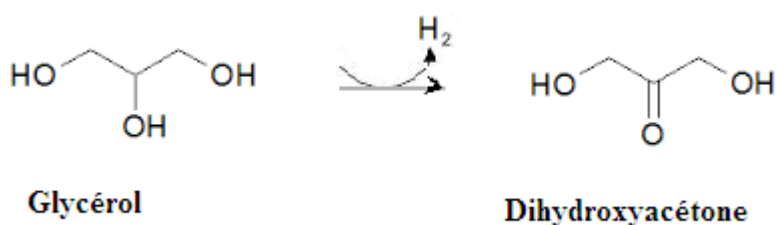


Figure III.19. Mécanisme de déshydrogénation du glycérol en dihydroxyacétone

L'oxydation catalytique des composés organiques tels que le glycérol se déroule suivant trois mécanismes :

- Le mécanisme le plus souvent évoqué est celui de Mars+van Krevelen qui engage l'oxygène OXO ($V=O$) dans le processus d'oxydation plutôt que l'oxygène provenant du peroxyde d'hydrogène,

- Le second mécanisme consiste en l'adsorption du glycérol sur la surface du catalyseur. L'oxygène provenant du peroxyde d'hydrogène réagit directement sur le glycérol adsorbé.

- Le troisième mécanisme consiste en l'adsorption séparée du glycérol et de l'oxygène. Les deux substances réagissent sur la surface du catalyseur. Le produit formé est par la suite libéré de la surface du catalyseur.

Ces mécanismes suggèrent que la réaction fondamentale de la formation du dihydroxyacétone à partir du glycérol est une déshydrogénation oxydative qui se produirait selon le mécanisme de Mars+van Krevelen.

Dans le cas de la formation du dihydroxyacétone en présence du catalyseur à 20% $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$, le cycle catalytique mis en œuvre débute par l'adsorption du glycérol par son carbone secondaire sur la surface du catalyseur par dissociation de la liaison vanadium-alumine. Il a été montré que l'oxygène qui se trouve dans cette liaison participe à l'activité catalytique à cause de la forte densité électronique dans la liaison vanadium-alumine [89]. L'hydrogène du groupement hydroxyle secondaire forme une liaison hydrogène-alumine. Ceci est traduit par la dissociation de O-H ($E_{act}= 0,57$ eV) qui est privilégiée en première étape de la décomposition par rapport à la rupture C-H ($E_{act}= 0,79$ eV) [90]. Dans l'étape suivante, l'atome d'hydrogène est transférée des espèces ($CH_2OH-CHO(-V)-CH_2OH$) vers les atomes d'oxygène vanadyl ($V=O$) ce qui crée un biradical avec un électron non apparié au groupe [C_3H_6O] et l'autre sur l'orbitale d du vanadium [91].

Le dihydroxyacétone est formé une fois la liaison C_3H_6O-V se dissocie et le second électron rejoint l'orbitale d du même vanadium ou du vanadium voisin. Comme une paire de vanadium (IV) est plus stable qu'une paire constituée d'un V(V) et un V(III), l'eau se forme soit par recombinaison de deux groupes V(IV)-OH ou directement à partir des sites V(III). Le cycle catalytique se termine par oxydation des deux sites V(IV) ou du site V(III) par une chimisorption de l'oxygène provenant de l'eau oxygéné [92].

La figure III.20 illustre le mécanisme d'oxydation du glycérol par le peroxyde d'hydrogène en présence du catalyseur simple à 20%V₂O₅/γAl₂O₃.

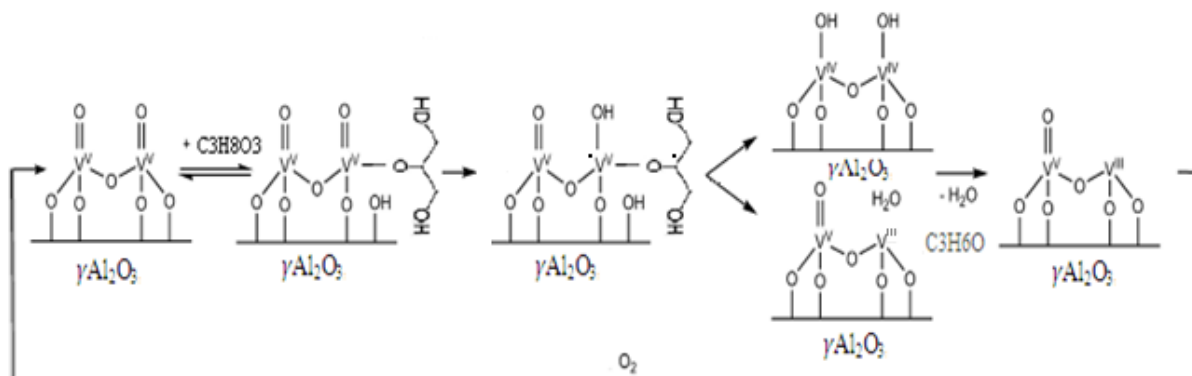


Figure III.20. Schéma du cycle catalytique de la déshydrogénation oxydative du glycérol en dihydroxyacétone catalysé par le catalyseur à 20%V₂O₅/γAl₂O₃.

Le cycle catalytique mise en œuvre dans le cas du catalyseur à 15% MoO₃/γAl₂O₃ serait semblable à celui qui a été décrit dans le cas du catalyseur à 20%V₂O₅/γAl₂O₃ (figure III.21).

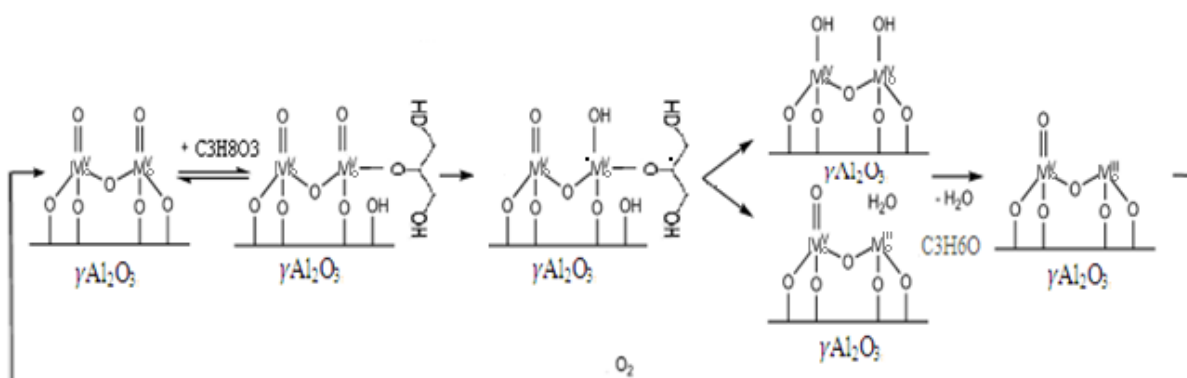


Figure III.21. Schéma du cycle catalytique de la déshydrogénation oxydative du glycérol en dihydroxyacétone catalysé par le catalyseur à 15% MoO₃/γAl₂O₃.

Dans le cas du catalyseur mixte à 20%V₂O₅+15%MoO₃/γAl₂O₃, Les oxydes V-O-Mo, les espèces monovanadate et molybdenyle liées au support renferment des sites redox actifs dans les catalyseurs à base de V-Mo ce qui attribue à ces catalyseurs une forte habilité redox [21]. Cette habilité est à l'origine de la déshydrogénation oxydative du glycérol en dihydroxyacétone. Dans ce cas, le glycérol est adsorbé par son carbone primaire sur la surface du catalyseur par dissociation de la liaison O-H du carbone secondaire. Les groupes CH₂OH-CHO-CH₂OH se coordonnent aux cations vanadium V⁵⁺ et molybdène Mo⁶⁺, tandis que l'hydrogène libéré se fixe sur l'oxygène lié aux cations vanadium et au molybdène ce qui donne lieu à la formation de V-OH et Mo-OH.

L'atome d'hydrogène est par la suite transféré des groupes CH₂OH-CHO(-V)-CH₂OH et CH₂OH-CHO(Mo)-CH₂OH vers les atomes d'oxygène V=O et Mo=O en formant des groupements hydroxyles (Beck et al., 2012).

Le dihydroxyacétone est formé par la rupture des liaisons C₃H₆O-V et C₃H₆O-Mo. L'eau se forme par recombinaison des groupes V-(OH) et Mo(OH).

L'état d'oxydation des deux cations V⁵⁺ et du molybdène Mo⁶⁺ passe à l'état d'oxydation V⁴⁺ et Mo⁵⁺ ce qui leur concède un nombre important de site oxygène vacant.

Avec l'adsorption de l'oxygène provenant du peroxyde d'hydrogène, les cations réduits passent à leur état d'oxydation initial V⁵⁺ et Mo⁶⁺.

En résumé, un cycle redox complet (Mo⁵⁺ + V⁵⁺ - Mo⁶⁺ + V⁴⁺) se déroule grâce à un transfert d'électron entre l'oxygène oxo et les cations métalliques.

La figure III.22 illustre le mécanisme d'oxydation du glycérol par le peroxyde d'hydrogène en présence du catalyseur simple à 20%V₂O₅/γAl₂O₃.

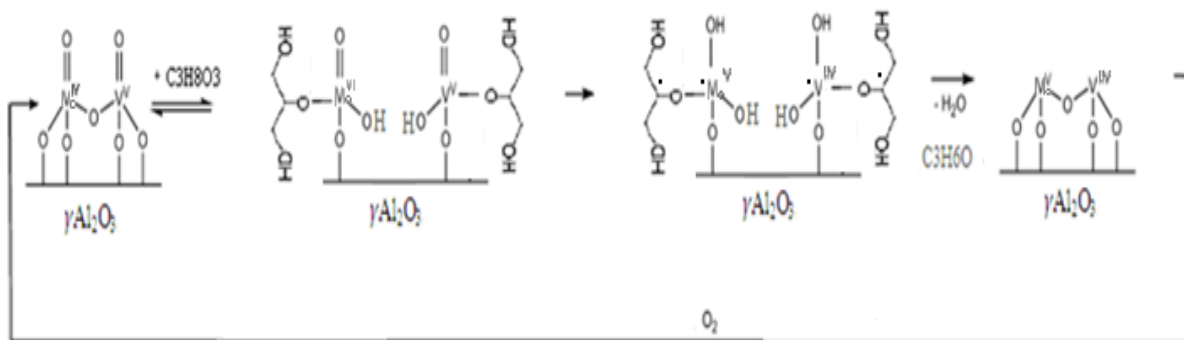


Figure III.22. Schéma du cycle catalytique de la déshydrogénation oxydative du glycérol en dihydroxyacétone catalysé par le catalyseur à 20%V₂O₅+15%MoO₃/γAl₂O₃

4.2.3. La formation du glycéraldéhyde

Le dihydroxyacétone est formé en présence du catalyseur simple à 15% MoO₃/γAl₂O₃ et du catalyseur mixte à 20%V₂O₅+15%MoO₃/ γAl₂O₃.

En général, le dihydroxyacétone est formé par déshydrogénation du carbone primaire dans le glycérol suivant le mécanisme présenté sur la figure III.23.

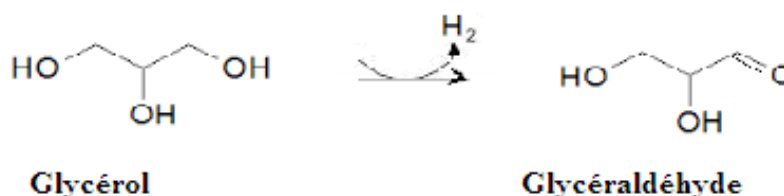


Figure III.23. Mécanisme de déshydrogénation du glycérol en glycéraldéhyde

Le mécanisme de formation du glycéraldéhyde en présence du catalyseur simple à 15% MoO₃/γAl₂O₃ est comparable au mécanisme de formation du dihydroxyacétone en présence du même catalyseur, c'est-à-dire que le cycle catalytique mis en œuvre débute par l'adsorption du glycérol par son carbone primaire sur la surface du catalyseur par dissociation de la liaison vanadium-alumine. L'oxygène qui se trouve dans cette liaison participe à l'activité catalytique à cause de la forte densité électronique dans la liaison vanadium-alumine

[89]. L'hydrogène du groupement hydroxyle primaire forme une liaison hydrogène-alumine. Ceci est traduit par la dissociation de O-H ($E_{act} = 0,57 \text{ eV}$) qui est privilégiée en première étape de la décomposition par rapport à la rupture C-H ($E_{act} = 0,79 \text{ eV}$) [90].

Dans l'étape suivante, l'atome d'hydrogène est transférée des espèces ($\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHO}(-\text{V})$) vers les atomes d'oxygène vanadyl ($\text{V}=\text{O}$) ce qui crée un biradical avec un électron non apparié au groupe $[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}]$ et l'autre sur l'orbitale d du vanadium [91].

Le dihydroxyacétone est formé une fois la liaison $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}-\text{V}$ se dissocie et le second électron rejoint l'orbitale d du même vanadium ou du vanadium voisin. Comme une paire de vanadium (IV) est plus stable qu'une paire constituée d'un V(V) et un V(III), l'eau se forme soit par recombinaison de deux groupes $\text{V(IV)}-\text{OH}$ ou directement à partir des sites V(III). Le cycle catalytique se termine par oxydation des deux sites V(IV) ou du site V(III) par une chimisorption de l'oxygène provenant de l'eau oxygéné [92].

Le mécanisme de formation du glycéraldéhyde en présence du catalyseur mixte à $20\% \text{V}_2\text{O}_5 + 15\% \text{MoO}_3 / \gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ est comparable au mécanisme de formation du dihydroxyacétone en présence du même catalyseur simple, c'est-à-dire que le glycérol est adsorbé par son carbone primaire sur la surface du catalyseur par dissociation de la liaison O-H du carbone secondaire. Les groupes $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{O}^-$ se coordonnent aux cations vanadium et molybdène, tandis que l'hydrogène libéré se fixe sur l'oxygène lié aux cations vanadium et au molybdène ce qui donne lieu à la formation de $\text{V}-\text{OH}$ et $\text{Mo}-\text{OH}$. L'atome d'hydrogène est par la suite transféré des groupes $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{O}(-\text{V})$ et $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{O}(-\text{Mo})$ vers les atomes d'oxygène $\text{V}=\text{O}$ et $\text{Mo}=\text{O}$ en formant des groupements hydroxyles (Beck et al., 2012). Le dihydroxyacétone est formé par la rupture des liaisons $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}-\text{V}$ et $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}-\text{Mo}$. L'eau se forme par recombinaison des groupes $\text{V}-(\text{OH})$ et $\text{Mo}(\text{OH})$. L'état d'oxydation des deux cations V^{5+} et du molybdène Mo^{6+} passe à l'état d'oxydation V^{4+} et Mo^{5+} ce qui leur concède un nombre important de site oxygène vacant. avec l'adsorption de l'oxygène provenant du peroxyde d'hydrogène, les cations réduits passent à leur état d'oxydation initial V^{4+} et Mo^{5+} .

En résumé, un cycle redox complet ($\text{Mo}^{5+} + \text{V}^{5+} - \text{Mo}^{6+} + \text{V}^{4+}$) se déroule grâce à un transfert d'électron entre l'oxygène oxo et les cations métalliques.

CONCLUSION

Le présent travail a pour objectif l'étude de la conversion catalytique du glycérol par le peroxyde d'hydrogène en présence de catalyseurs simples et mixtes à base du vanadium et du molybdène supportés sur l'alumine gamma.

Les catalyseurs étudiés sont simples (20% $V_2O_5/\gamma Al_2O_3$ et 15% $MoO_3/\gamma Al_2O_3$) et mixtes (20% V_2O_5 +15% $MoO_3/\gamma Al_2O_3$, 20% V_2O_5 +10% $MoO_3/\gamma Al_2O_3$ et 20% V_2O_5 +5% $MoO_3/\gamma Al_2O_3$).

L'oxydation catalytique du glycérol a été conduite à 70 °C, pendant 170 min en présence du peroxyde d'hydrogène.

Les principaux résultats obtenus sont les suivants :

- Les catalyseurs utilisés sont de taille micrométrique et présentent une surface spécifique comprise entre 34.8 m²/g et 37.7 m²/g.

- Le milieu réactionnel est de caractère acide. Les valeurs des pH obtenues sont comprises entre 1,84 et 2,69.

- L'oxydation du glycérol par le peroxyde d'hydrogène en présence du catalyseur à 20% $V_2O_5/\gamma Al_2O_3$ a permis d'obtenir le dihydroxyacétone et le diglycérol.

- L'oxydation du glycérol par le peroxyde d'hydrogène en présence du catalyseur à 15% $MoO_3/\gamma Al_2O_3$ a permis d'obtenir le dihydroxyacétone et le glycéraldéhyde.

- L'oxydation du glycérol par le peroxyde d'hydrogène en présence du catalyseur à 20% V_2O_5 +15% $MoO_3/\gamma Al_2O_3$ a permis d'obtenir le dihydroxyacétone et le glycéraldéhyde.

- L'oxydation du glycérol par le peroxyde d'hydrogène en présence du catalyseur à 20% V_2O_5 + 10% $MoO_3/\gamma Al_2O_3$ et 20% V_2O_5 +5% $MoO_3/\gamma Al_2O_3$ n'a abouti à la formation d'aucun produit.

- En l'absence de catalyseurs, le milieu réactionnel n'a donné lieu à aucun produit.

Pour la nature des produits formés :

- Le dihydroxyacétone est obtenu en présence des catalyseurs simples (20% $V_2O_5/\gamma Al_2O_3$ et 15% $MoO_3/\gamma Al_2O_3$) et mixte (20% V_2O_5 +15% $MoO_3/\gamma Al_2O_3$),

- Le glycéraldéhyde est obtenu en présence du catalyseur simple à 15% $MoO_3/\gamma Al_2O_3$ et du catalyseur mixte à 20% V_2O_5 +15% $MoO_3/\gamma Al_2O_3$),

- Le diglycérol en présence du catalyseur simple 20% $V_2O_5/\gamma Al_2O_3$.

Ces résultats montrent que l'oxydation catalytique du glycérol, en présence du peroxyde d'oxygène et des catalyseurs à base de vanadium et /ou molybdène, conduite dans des conditions expérimentales modérées et dans un réacteur simple, permet la formation de produits à haute valeur économique. Cette recherche mérite donc d'être approfondie.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Bichat, H.; Mathis, P. La biomasse, énergie d'avenir? Editions Quae. (2013).
- [2] Pagliaro, M.; Rossi M. The future of glycerol. Royal Society of Chemistry. (2010).
- [3] Sobczak, I.; Jagodzinska, K.; Ziolek, M. Glycerol oxidation on gold catalysts supported on group five metal oxides—A comparative study with other metal oxides and carbon based catalysts. *Catalysis Today*. 158, 121–129, (2010).
- [4] Rodrigues, E. G. Thèse de doctorat. Catalytic Valorization of Glycerol. Faculty of Engineering, University of Porto, Portugal (2012).
- [5] Zhang, S.; GAO, S.; XI, Z.; Xu J. Solvent free oxidation of alcohols catalyzed by an efficient and reusable heteropolyphosphatotungstate. *Catalysis communication*. 8, 531-534, (2007).
- [6] Sheldon, R.A.; Arends, I.; Hanefeld, U. Green Catalytic Oxidations in Water. John Wiley & Sons (2007).
- [7] Marinoiu, A.; Ionita, G.; Gaspar, C.L.; Cobzaru, C.; Oprea S. Glycerol Hydrogenolysis to Propylene Glycol. *React. Kinet. Catal. Lett.* 97(2), 315–320, (2009).
- [8] Jia, Y.; Li, G.; Ning, G. Efficient oxidative desulfurization (ODS) of model fuel with H₂O₂ catalyzed by MoO₃/γ-Al₂O₃ under mild and solvent free conditions. *Fuel Processing Technology*. 92, 106–111, (2011).
- [9] Ma, Q. ; Xing, W. ; Xu, J. ; Peng, X. Baeyer–Villiger oxidation of cyclic ketones with aqueous hydrogen peroxide catalyzed by transition metal oxides. *Catalysis Communications*. 53, 5–8, (2014).
- [10] McMorn, P.; Roberts, G.; Hutchings, G.J. Oxidation of glycerol with hydrogen peroxide using silicalite and aluminophosphate catalysts. *Catalysis Letters*. 63, 193–197, (1999).
- [11] Souza, J.; Souza, P M.T.G. ; de Souza, P. P. ; Sangiorgio, D.L. ; Pasa V. M. D.; Oliveira L. C. A. Production of compounds to be used as fuel additive: Glycerol conversion using Nb-doped MgAl mixed oxide. *Catalysis Today* 213, 65– 72, (2013).

- [12] Martin, S.E.; Garrone, A. Efficient solvent-free iron (III) catalyzed oxidation of alcohols by hydrogen peroxide. *Tetrahedron Letters*. 44, 549–552, (2003).
- [13] Pestana, C.F.M.; Guerra, A.C.O.; Ferreira, G.B.; Cássia, C.; Turci, C.C.; Mota, C.J.A. Oxidative Dehydration of Glycerol to Acrylic Acid over Vanadium-Impregnated Zeolite Beta. *J. Braz. Chem. Soc.* 24, 100-105, (2013).
- [14] Beck, B.; Harth, M.; Hamilton, N.G.; Carrero, C.; Uhlrich, J.J.; Trunschke, A.; Shaikhutdinov, S.; Schubert H.; Freund, H-J.; Schlögl, R.; Sauer, J.; Schomäcker, R. Partial oxidation of ethanol on vanadia catalysts on supporting oxides with different redox properties compared to propane. *Journal of Catalysis*. 296, 120–131, (2012).
- [15] Martinez-Huerta, M.V.; Gao, X.; Tian, H.; Wachs, I.E. ; Fierro, J.L.G.; Banares, M.A. Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over alumina-supported vanadium oxide catalysts: Relationship between molecular structures and chemical reactivity. *Catalysis Today*. 118, 279–287, (2006).
- [16] Reddy, E.P.; Varma, R.S. Preparation, characterization, and activity of Al_2O_3 -supported V_2O_5 catalysts. *Journal of Catalysis*. 221, 93–101, (2004).
- [17] Shijina, A.M.; Renuka, N.K. Hydrogen peroxyd oxidation of toluene over V/Al systems. *React. Kinet. Catal. Lett.* 94(2). 2, 261-270, (2008).
- [18] Heracleous, E.; Lee, A.F.; Vasalos, I.A.; Lemonidou, A.A. Surface properties and reactivity of Al_2O_3 -supported MoO_3 catalysts in ethane oxidative dehydrogenation. *Catalysis Letters*. 88, 1–2, (2003).
- [19] Mahdavi, V.; Soleimani, S. Novel synthesis of manganese and vanadium mixed oxide ($\text{V}_2\text{O}_5/\text{OMS-2}$) as an efficient and selective catalyst for the oxidation of alcohols in liquid phase. *Materials Research Bulletin*. 51, 153–160, (2014).
- [20] Soares, R.R. ; Rodrigues, F.; Oliveira, P.; Miranda R.A. Molybdenum-Vanadium-based materials as Catalysts in Biorefinery Processes: Oxidation of Glycerol. 11^{ième} congrés européen sur la catalyse. Lyon, France, (2013).
- [21] Meng, Y.; Wang, T., Chen. S.; Zhao, Y.; Ma. X.; Gong, J. Selective oxidation of methanol to dimethoxymethane on $\text{V}_2\text{O}_5\text{--MoO}_3/\text{G Al}_2\text{O}_3$ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 160–161, 161–172, (2014).

- [22] Scragg A. Biofuels: Production, application and development. CABI, United-Kingdom, (2009)
- [23] Rouillé, B. Le glycerol en alimentation des ruminants. Institut de l'élevage. (2010).
- [24] Atkins, P.W., Shriver, D.F. Chimie inorganique. De Boeck. (2011).
- [25] Guisnet, M., Naccache, C. Catalyse hétérogène Mode d'action des catalyseurs. Techniques de l'Ingénieur. J 1250, (2004).
- [26] Chorkendorff, I.; Niemantsverdriet, J. W. Concepts of Modern Catalysis and Kinetics. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. (2003).
- [27] Benguerba Y. Thèse de doctorat. Distribution optimale des sites actifs dans les pellets catalytiques : Approche théorique vis-à-vis de la fixation des sites actifs. Thèse doctorat (2011).
- [28] Lepage, J. F. Catalyse de contact: conception, préparation et mise en œuvre des catalyseurs industriels. Editions Technip, (1978).
- [29] Weckhuysen, B.M.; Keller D.E. Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis. Catalysis. Today, 78, 25-46, (2003).
- [30] Kepert, D.L. The Early Transition Elements, Academic Press, London, . 1972.
- [31] Deo, G.; Wachs, I. E. Reactivity of supported vanadium oxide catalysts : the partial oxidation of methanol. Journal of catalysis. 146, 323-334, (1994).
- [32] Xie, S.B.; Chen, K.D.; Bell, A.T.; Iglesia, E., Structural characterization of molybdenum oxide supported on zirconia. Journal of Physical Chemistry B. 104, 10059-10068, (2000).
- [33] Hägg, C. ; Magnéli, A. ; Arkiv. Kemi, mineral. Geol., A19(2), (1994).
- [34] Andersson, G.; Magnéli, A. On the Crystal Structure of Molybdenum Trioxide. Acta Chem. Scand. 4,793, (1950).
- [35] Tsilomelekis, G.; Christodoulakis, A.; Boghosian, S. Support effects on structure and activity of molybdenum oxide catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane. Catalysis Today, 127, (1+4), 139+147, (2007).

- [36] Radhakrishnan, R.; Reed, C.; Oyama, S.T.; Seman, M.; Kondo, J.N.; Domen, K.; Ohminami, Y.; Asakura, K. Variability in the structure of supported MoO_3 catalysts: Studies using Raman and X-ray absorption spectroscopy with ab initio calculations. *Journal of Physical Chemistry B*, 105, (36), 8519+8530, (2001).
- [37] Wachs I.E. Raman and IR studies of surface metal oxide species on oxide supports: Supported metal oxide catalysts. *Catalysis Today*. 27, 437-455, (1996).
- [38] Zingg, D.S.; Makovsky, L.E.; Tisher, R.E.; Brown, F.R. et Hercules D. *J Phys. Chem.* 84, 2898, (1980).
- [39] Taufiq-Yap, Y.H.; Waugh, K.C. A study of the nature of the oxidant in V_2O_5 - $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst. *Chemical, Engineering Science*. 56, 5787–5792, (2001).
- [40] Koha, H.L.; Leeb, S.H.; Kima, K.L. The effect of MoO_3 addition to $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for the selective catalytic reduction of NO by NH_3 . *React.Kinet.Catal.Lett.* Vol. 71, No. 2, 239-244, (2000).
- [41] Jalowieckiduhamel, L.; Monnier, A.; Barbaux, Y.; Hecquet, G.L. "Oxidation of isobutane on a heteropolycompound hydrogen reservoir", *Catalysis today*. 32(1-4), 237-241, (1996).
- [42] Lahousse C. Thèse de doctorat, Université de Caen,. France. (1994).
- [43] Noyori R.; Aoki, M.; Sato, K. Green oxidation with aqueous hydrogen peroxide. *Chem. Commun.*, 1977–1986, (2003).
- [44] Niasari, M.S.; Salimi, Z.; Bazarganipour, M.; Davar, F. *Inorganica Chimica Acta*. 362, 3715, (2009).
- [45] Goti, A.; Cardona, F. Green chemical reactions, Hydrogen peroxide in green oxidation reactions, 191-210, (2008).
- [46] Katryniok, B.; Kimura, H.; Skrzynska, E.; Girardon, J.-S.; Fongarland, P.; Capron, M.; Ducoulombier, R.; Mimura, N.; Paul, S.; Dumeignil, F. Selective Catalytic Oxidation of Glycerol: Perspectives for High Value Chemicals. *Green Chem.*, 13(8), 1960–1979, (2011).

- [47] Augugliaro, V.; El Nazer, H.A.H.; Loddo, V.; Mele, A.; Palmisano, G.; Palmisano, L.; Yurdakal, S. Partial Photocatalytic Oxidation of Glycerol in TiO₂ Water Suspensions. *Catal. Today*. 151(1–2), 21–28, (2010).
- [48] Kim, H.J.; Choi, S.M.; Green, S.; Tompsett, G.A.; Lee, S.H.; Huber, G.W.; Kim, W.B. Highly Active and Stable PtRuSn/C Catalyst for Electrooxidations of Ethylene Glycol and Glycerol. *Appl. Catal., B-Environ.* 101(3–4), 366–375, (2011).
- [49] Hu, W.B.; Knight, D.; Lowry, B.; Varma, A. Selective Oxidation of Glycerol to Dihydroxyacetone over Pt-Bi/C Catalyst: Optimization of Catalyst and Reaction Conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49(21), 10876–10882, (2010).
- [50] Farnetti, E.; Kaspar, J.; Crotti, C. A Novel Glycerol Valorization Route: Chemoselective Dehydrogenation Catalyzed by Iridium Derivatives. *Green Chem.* 11(5), 704–709, (2009).
- [51] Worz, N.; Brandner, A.; Claus, P. Platinum-Bismuth-Catalyzed Oxidation of Glycerol: Kinetics and the Origin of Selective Deactivation. *J. Phys. Chem. C*. 114(2), 1164–1172, (2010).
- [52] Demirel, S.; Lehnert, K.; Lucas, M.; Claus, P. Use of Renewables for the Production of Chemicals: Glycerol Oxidation over Carbon Supported Gold Catalysts. *Appl. Catal., B-Environ.* 70(1–4), 637–643, (2007).
- [53] Pollington, S.D.; Enache, D.I.; Landon, P.; Meenakshisundaram, S.; Dimitratos, N.; Wagland, A.; Hutchings, G.J.; Stitt, E.H. Enhanced Selective Glycerol Oxidation in Multiphase Structured Reactors. *Catal. Today*. 145(1–2), 169–175, (2009).
- [54] Rodrigues, E.G.; Pereira, M.F.R.; Delgado, J.J.; Chen, X.; Orfao, J.J.M. Enhancement of the Selectivity to Dihydroxyacetone in Glycerol Oxidation using Gold Nanoparticles Supported on Carbon Nanotubes. *Catal. Commun.* 16(1), 64–69, (2011).
- [55] Kirillova, M.V.; Kirillov, A.M.; Mandelli, D.; Carvalho, W.A.; Pombeiro, A.J.L.; Shul'pin, G.B. Mild Homogeneous Oxidation of Alkanes and Alcohols Including Glycerol

with Tert-butyl Hydroperoxide Catalyzed by a Tetracopper(II) Complex. *J. Catal.* 272(1), 9–17, (2010).

[56] Shulpin, G.B.; Kozlov, Y.N.; Shulpina, L.S.; Strelkova, T.V.; Mandelli, D. Oxidation of Reactive Alcohols with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Manganese Complexes. *Catal. Lett.* 138(3–4), 193–204, (2010).

[57] Wolfson, A.; Dlugy, C.; Shotland, Y.; Tavor, D. Glycerol as Solvent and Hydrogen Donor in Transfer Hydrogenation-Dehydrogenation Reactions. *Tetrahedron Lett.* 50(43), 5951–5953, (2009).

[58] Crotti, C.; Kaspar, J.; Farnetti, E. Dehydrogenation of Glycerol to Dihydroxyacetone Catalyzed by Iridium Complexes with P-N Ligands. *Green Chem.* 12(7), 1295–1300, (2010).

[59] Miller, D.; Hong, X.; Lira, C.; Mcgiveron, O. (2012) Methods for Making 1,3-dihydroxyacetone (DHA) from Glycerol. US Patent 014889A1, (2012).

[60] Liang, D.; Gao, J.; Wang, J.H.; Chen, P.; Hou, Z.Y.; Zheng, X.M. Selective Oxidation of Glycerol in a Base-Free Aqueous Solution over Different Sized Pt Catalysts. *Catal. Commun.* 10(12), 1586–1590, (2009).

[61] Gil, S.; Marchena, M.; Fernández, C. M.; Sánchez-Silva, L.; Romero, A.; Valverde, J.L. Catalytic Oxidation of Crude Glycerol using Catalysts Based on Au Supported on Carbonaceous Materials. *Appl. Catal. A Gen.* 450, 189–203, (2013).

[62] Ketchie, W.C.; Fang, Y.L.; Wong, M.S.; Murayama, M.; Davis, R.J. Influence of Gold Particle Size on the Aqueous-Phase Oxidation of Carbon Monoxide and Glycerol. *J. Catal.* 250(1), 94–101, (2007).

[63] Mertens, P.G.N.; Vankelecom, I.F.J.; Jacobs, P.A.; De Vos, D.E. Gold Nanoclusters as Colloidal Catalysts for Oxidation of Long Chain Aliphatic 1,2-diols in Alcohol Solvents. *Gold Bull.* 38(4), 157–162, (2005).

- [64]** Villa, A.; Wang, D.; Su, D.S.; Prati, L. Gold Sols as Catalysts for Glycerol Oxidation: The Role of Stabilizer. *Chemcatchem*. 1(4), 510–514, (2009).
- [65]** Musialska, K.; Finocchio, E.; Sobczak, I.; Busca, G.; Wojcieszak, R.; Gaigneaux, E.; Ziolk, M. Characterization of Alumina- and Niobia-supported Gold Catalysts used for Oxidation of Glycerol. *Appl. Catal. A Gen.* 384(1–2), 70–77, (2010).
- [66]** Gao, J.; Liang, D.; Chen, P.; Hou, Z.Y.; Zheng, X.M. Oxidation of Glycerol with Oxygen in a Base-free Aqueous Solution over Pt/AC and Pt/MWNTs Catalysts. *Catal. Lett.* 130(1–2), 185–191, (2009).
- [67]** Dimitratos, N.; Lopez-Sanchez, J.A.; Anthonykutty, J.M.; Brett, G.; Carley, A.F.; Tiruvalam, R.C.; Herzing, A.A.; Kiely, C.J.; Knight, D.W.; Hutchings, G.J. Oxidation of Glycerol using Gold-Palladium Alloy-Supported Nanocrystals. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11(25), 4952–4961, (2009).
- [68]** Liang, D.; Gao, J.; Wang, J.; Chen, P.; Wei, Y.; Hou, Z. Bimetallic Pt-Cu Catalysts for Glycerol Oxidation with Oxygen in a Base-free Aqueous Solution. *Catal. Commun.* 12(12), 1059–1062, (2011).
- [69]** Zhou, C.-H.; Xia, X.; Lin, C.-X.; Tong, D.-S.; Beltramini, J. Catalytic Conversion of Lignocellulosic Biomass to Fine Chemicals and Fuels. *Chem. Soc. Rev.* 40(11), 5588–5617, (2011).
- [70]** Salprima, Y.S.; Dhital, R.N.; Sakurai, H. Gold- and Gold-Palladium/Poly(1-vinylpyrrolidin-2-one) Nanoclusters as Quasi-homogeneous Catalyst for Aerobic Oxidation of Glycerol. *Tetrahedron Lett.* 52(21), 2633–2637, (2011).
- [71]** Sankar, M.; Dimitratos, N.; Knight, D.W.; Carley, A.F.; Tiruvalam, R.; Kiely, C.J.; Thomas, D.; Hutchings, G. J. Oxidation of Glycerol to Glycolate by using Supported Gold and Palladium Nanoparticles. *Chemsuschem*. 2(12), 1145–1151, (2009).

- [72] Luque, R.; Budarin, V.; Clark, J.H.; Macquarrie, D.J. Glycerol Transformations on Polysaccharide Derived Mesoporous Materials. *Appl. Catal. B Environ.* 82(3–4), 157–162, (2008).
- [73] Purushothaman, R.K.P.; van Haveren, J.; van Es, D.S.; Melian-Cabrera, I.; Heeres, H.J. The Oxidative Esterification of Glycerol to Methyl Glycerate in Methanol using Gold on Oxidic Supports: An Insight in Product Selectivity. *Green Chem.* 14(7), 2031–2037, (2012).
- [74] Gandarias, I.; Arias, P.L.; Requies, J.; El Doukkali M.; Gueemez, M.B. Liquidphase Glycerol Hydrogenolysis to 1,2-propanediol under Nitrogen Pressure using 2-propanol as Hydrogen Source. *J. Catal.* 282(1), 237–247, (2011).
- [75] Ramirez-Lopez, C.A.; Ochoa-Gomez, J.R.; Fernandez-Santos, M.; Gomez-Jimenez-Aberasturi, O.; Aonso-Vicario, A.; Torrecilla-Soria, J. Synthesis of Lactic Acid by Alkaline Hydrothermal Conversion of Glycerol at High Glycerol Concentration. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49(14), 6270–6278, (2010).
- [76] Shen, Y.H.; Zhang, S.H.; Li, H.J.; Ren Y.; Liu, H.C. Efficient Synthesis of Lactic Acid by Aerobic Oxidation of Glycerol on Au-Pt/TiO₂ Catalysts. *Chem. Eur. J.* 16(25), 7368–7371, (2010).
- [77] Roy, D.; Subramaniam, B.; Chaudhari, R.V. Cu-Based Catalysts Show Low Temperature Activity for Glycerol Conversion to Lactic Acid. *ACS Catal.* 1(5), 548–551, (2011).
- [78] Hu W.; Lowry B.; Varma A. Kinetic study of glycerol oxidation network over Pt–Bi/C catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 106, 123– 132, (2011).
- [79] Zhou C.H.; Zhao H.; Tong D.S.; Wu L.M.; Yu W.H. Recent Advances in Catalytic Conversion of Glycerol, *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 55:4, 369-453, (2013).
- [80] Zhou C-H ; Beltramini J.N.; Fan Y-X.; Lu G.Q. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. *Chem. Soc. Rev.*, 37, 527–549, (2008).

- [81] Xiao-Yan H.; Chun-Yi L.; Chao-He Y. Influences of V_2O_5 Loadings on V_2O_5/Al_2O_3 Oxidative Activation Performances for n-Heptane Catalytic Cracking. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, 27 (9), 2209-2216, (2011).
- [82] Kim T., Wachs I. E. CH_3OH oxidation over well-defined supported V_2O_5/Al_2O_3 catalysts: Influence of vanadium oxide loading and surface vanadium–oxygen functionalities. *Journal of Catalysis* 255 (2008) 197–205.
- [83] Trunov M.A. ; Schoenitz M. ; Zhu X.; Dreizin E.L. Effect of polymorphic phase transformations in Al_2O_3 film on oxidation kinetics of aluminum powders. *Combustion and Flame* 140, 310–318, (2005).
- [84] Tang M.; Ge H.; Fan W.; Wang G.; Lyu Z.; Li X. Presulfidation and activation mechanism of Mo/Al_2O_3 catalyst sulfided by ammonium thiosulfate. *Korean J. Chem. Eng.*, (2014).
- [85] Wang X.; Wu G.; Wang F.; Ding K.; Zhang F.; Liu X.; Xue Y. Base-free selective oxidation of glycerol with 3% H_2O_2 catalyzed by sulphonato-salen-chromium(III) intercalated LDH. *Catalysis Communications* 28, 73–76, (2012).
- [86] Nunes C.A. ; Guerreiro M.C. Chemometric approaches on glycerol oxidation with H_2O_2 over supported gold nanoparticles. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 370, 145–151, (2013).
- [87] Lahousse P. Thèse de doctorat. Recherches géomorphologiques et cartographie des aléas naturels dans la vallée de la Guisane. Université de Lille, (1994).
- [88] Pagliaro M. Glycerol: The Platform Biochemical of the Chemical Industry. *Narcissus.me*, 2013).
- [89] Weckhuysen B.M. Chemical Imaging of Spatial Heterogeneities in Catalytic Solids at Different Length and Time Scales. *Angewandte Chemie International Edition*. V48, 4910–4943, (2009).

[90] Saliccioli M.; Yu W.; Barteau M.A.; Chen J.G.; Vlachos D.G. Differentiation of O–H and C–H Bond Scission Mechanisms of Ethylene Glycol on Pt and Ni/Pt Using Theory and Isotopic Labeling Experiments. *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 7996–8004, (2011).

[91] Beck B.; Harth M.; Hamilton N.G.; Carrero C.; Uhlrich J.J.; Trunschke A.; Shamil Shaikhutdinov S.; Schubert H.; Freund H-S.; Schlögl R.; Sauer J.; Schomäcker R. Partial oxidation of ethanol on vanadia catalysts on supporting oxides with different redox properties compared to propane. *Journal of Catalysis* 296, 120–131 (2012).

[92] Rozanska X. ; Kondratenko E.V. ; Sauer J. Oxidative dehydrogenation of propane: Differences between N₂O and O₂ in the reoxidation of reduced vanadia sites and consequences for selectivity. *Journal of Catalysis*, 256, 84–94, (2008).