

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**UNIVERSITÉ BLIDA 1**  
**Faculté de Technologie**  
**Département de Génie des Procédés**



## **Mémoire**

En vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER EN GENIE DES PROCEDES**

**Spécialité : Génie chimique**

Intitulé du mémoire

**Elaboration et préparation des catalyseurs hétérogènes  
à base d'oxyde de Nickel. Application à la conversion du  
glycérol**

**Présenté par :**

BAHTOUL Khaoula.

LOUNICI Nesrine.

KAIDI Zineb.

**Encadré par :**

YKRELEF Adel

**Co-promoteur :**

NADJI Lamia

Année universitaire 2021/2022

## ***Remerciements***

Avant de commencer la présentation de ce mémoire, nous remercions Dieu le tout puissant, de nous avoir donné la volonté, la patience et la santé qui nous ont été tout au long de notre parcours pour arriver à ce niveau et élaborer ce travail.

Nous tenons à exprimer notre sincère remerciement et toute notre gratitude à Monsieur **YKRELEF Adel**, Docteur au département génie de Procédés Blida 1, et Madame **NADJI Lamia** qui nous a fourni une aide inestimable et sans eux, ce Mémoire n'aurait jamais vu le jour, j'espère qu'ils trouvent ici l'expression de notre gratitude la plus distinguée.

Nous tenons également à remercier Monsieur **R.ISSAADI**, Professeur à l'Université de Blida 1, et le responsable de Laboratoire des Applications Énergétique de l'hydrogène – Université Blida 1-.

On présente aussi nos vifs remerciements aux membres du jury de la soutenance du ce projet de fin d'étude de Master, qui m'ont fait l'honneur d'évaluer ce travail.

**DEDICACE :**

*Au nom d'Allah, le tout miséricordieux,*

*Le très miséricordieux.*

*Je dédie ce modeste travail :*

*\*A mes très chers parents qui m'ont beaucoup aidé et*

*Encouragé durant toutes mes études.*

*\*A la mémoire de mes grands-parents.*

*\* A mes frères, Mustapha et Ziad.*

*\* A mes chères cousines Rekia, Rofaida et Maroua.*

*\*A mes amies Roumaïssa, Sofia et Loubna.*

*\*A tous mes amis et mes proches.*

*\*A tous ceux que j'aime et je respecte.*

*\* A mes copines Nesrine et Zineb et leurs familles.*

*BAHTOUL Khaoula.*

**DEDICACE :**

*Au nom d'Allah, le tout miséricordieux,*

*Je dédie ce modeste travail :*

*\*A ma très chère maman qui m'a beaucoup aidé et*

*Encouragé durant toutes mes études.*

*\*A la mémoire de mon père.*

*\* A mes sœurs CHIRAZE et AMEL.*

*\* A mon frère RAOUF et mes beaux-frères IMED et FATEH.*

*\*A tous mes amis et mes proches.*

*\*Ma petite nièce AYLINE.*

*\*A tous ceux que j'aime et je respecte.*

*\* A mes copines KHAOULA et ZINEB et leurs familles.*

*LOUNICI Nesrine.*

## ***Dédicace***

*Tout d'abord, je tiens à remercier DIEU De m'avoir donné la force et le courage de mener  
à bien ce modeste travail*

*A la flamme de mon cœur, A femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais  
dit non à mes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse: mon  
adorable mère Zoubida que j'adore.*

*A mon très cher père Abdelrahman*

*A ma chère sœur Keltoum pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral,  
tout au long de mes études. Que Dieu le protège et leur offre la chance et le bonheur et  
son mari.*

*A mon cher mari Abdelmoumen pour tout l'encouragement, le respect et l'amour que tu  
m'as offert*

*Merci d'être toujours là pour moi.*

*A mes chères sœurs Meriem et Amina et son mari.*

*A mes chers frères.*

*A mes adorables nièces Nadin, Lina, Hiba qui sait toujours comment procurer la joie et le  
bonheur pour toute la famille.*

*Sans oublié ma belle- famille pour leurs doua.*

*A mes copines : Khaoula et Nesrine pour leurs soutien moral, sa patience et sa  
compréhension tout au long de ce projet.*

*A tous mes amis qui m'ont toujours encouragé, et à qui je souhaite plus de succès.*

*KAIDI Zineb.*

## ملخص

يتم تحضير المحفزات القائمة على النيكل المترسبة على أكسيد مختلط Al-Ti بواسطة عملية تبخر من خطوة واحدة ويتم اختبارها في تحويل الجلسرين في الطور الغازي. يتم تحديد خصائصهم الفيزيائية والكيميائية من خلال حيود الأشعة السينية (XRD)، وامتصاص  $N_2$ ، والتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (FTIR) واختبار الحموضة. في ظل ظروف التشغيل لدينا، تظهر جميع المحفزات نشاطاً عالياً. لذلك يتم الحصول على أفضل النتائج عند درجة حرارة منخفضة على محفز (Ni / Al-Ti) (50-5025) مع عائد 56.70% عند 350 درجة مئوية، وتبين النتائج أن معدل تشتت النيكل يلعب أيضاً دوراً مهماً. هنا أيضاً، وجود الحموضة مهم للحصول على عائد جيد.

**الكلمات الرئيسية:** نزع الماء من الجلسرين؛ أكرولين. عملية التبخير، أكسيد مختلط Al-Ti، محفز قائم على النيكل.

## ABSTRACT

Nickel-based catalysts deposited on Al-Ti mixed oxide are prepared by a one-step evaporation process and tested in the conversion of glycerol in the gas phase. Their physicochemical characterizations are determined by X-ray diffraction (XRD),  $N_2$  adsorption, infrared spectroscopy (FTIR) and acidity test. Under our operating conditions, all the catalysts show high activity. The best results at low temperature are therefore obtained on the 25Ni/Al-Ti (50-50) catalyst with a yield of 56.70% at 350°C; the results show that the rate of nickel dispersion also plays an important role. Here too, the presence of acidity is important to obtain a good yield.

**Keywords:** glycerol dehydration; Acrolein; Evaporation process, Ti-Al mixed oxide, nickel-based catalyst.

## RESUME

Des catalyseurs à base de nickel déposés sur oxyde mixte Al-Ti sont préparés par un procédé d'évaporation en une seule étape et testés dans la conversion du glycérol en phase gazeuse. Leurs caractérisations physicochimiques sont déterminées par diffraction des rayons X (XRD), adsorption de  $N_2$ , spectroscopie infrarouge (FTIR) et test d'acidité des produits. Dans nos conditions opératoires, tous les catalyseurs montrent une activité élevée. Les meilleurs résultats à basse température sont donc obtenus sur le catalyseur 25Ni/Al-Ti (50-50) avec un rendement de 56.70% à 350°C. Les résultats montrent que le taux la dispersion de nickel joue également un rôle important. Aussi, une présence d'une acidité est importante pour obtenir un bon rendement.

**Mots-clés:** déshydratation du glycérol; Acroléine; Procédé d'évaporation, oxyde mixte Al-Ti, catalyseur à base de nickel.

**Remerciements**

**Dédicaces**

**Résumé**

**Table des matières**

**Liste des figures**

**Liste des tableaux**

**Nomenclature et acronymes**

**Introduction générale :.....1**

**Chapitre 1 : Synthèse bibliographique**

1. Transformation du glycérol par catalyse hétérogène : (aspects théoriques).....	3
1.1 La biomasse, une source d'énergie renouvelable :.....	3
1.2. la biodiesel :.....	3
1.3. Le glycérol : un alcool pas comme les autres :.....	4
1.3.1. Historique :.....	4
1.3.2. Propriétés physico-chimiques du glycérol :.....	4
1.3.3 Utilisation de glycérol :.....	5
1.3.4 Synthèse de glycérol :.....	6
a)Glycérol synthétique :.....	6
b) glycérol naturel :( origine naturelle) :.....	7
1.4. La conversion de glycérol :.....	8
1.4.1. Conversion catalytique :.....	9
1.4.1.1 Oxydation catalytique :.....	9
1.4.1.2. Hydrogénation du glycérol :.....	10
1.4.1.3. Déshydratation du glycérol :.....	13
1.4.1.4. Reformage du glycérol : .....	16

## TABLE DES MATIERES

---

1.4.1.5. Polymérisation oxydante :.....	18
1.4.1.6. Ethérification : Carburants oxygénés.....	18
1.4.2. Conversion biologique :.....	19
1.4.3. Conversion électrochimique :.....	19
1.5 Catalyse et Catalyseurs à base d'oxyde de Nickel :.....	20
1.5.1. Catalyse supportés : Propriétés générales.....	20
1.5.2 Catalyseurs à base d'oxyde de Nickel :.....	21
1.5.3 Méthodes de synthèse :.....	23
a) Co-précipitation : .....	23
b) Imprégnation :.....	24
c) Précipitation :.....	24
d) Sol-gel :.....	25
e) Rôle du séchage dans la préparation des catalyseurs :.....	25
f) Rôle de la calcination dans la préparation des catalyseurs :.....	25
1.5.4 Oxyde de titane :.....	26
1.5.5 Oxyde d'alumine :.....	27
1.5.6 Oxydes mixtes titano-Alumine (Ti-Al-O) :.....	27
1.5.7 Désactivation des catalyseurs :.....	27

### **Chapitre 2 : Partie expérimentale**

2. Elaboration et caractérisation des catalyseurs à base de nickel :.....	29
2.1. Préparation des catalyseurs :.....	29
2.1.1. Préparation des catalyseurs par évaporation:.....	29
2.1.2. Préparation des catalyseurs oxydes mixtes par Co-précipitation :.....	30
2.1.3. Traitement thermique :.....	30

## TABLE DES MATIERES

---

2.2. Caractérisation physico-chimique des catalyseurs :.....	31
2.2.1. Adsorption d'azote (N <sub>2</sub> ) :.....	31
2.2.2. Diffraction des rayons X (DRX) :.....	33
2.2.3. Spectroscopie infrarouge en transmission (IR) :.....	34
2.3. Tests catalytiques :.....	35
2.3.1. Réactions de décomposition des alcools :.....	35
2.3.2. Test de conversion de glycérol :.....	37
Description du montage :.....	37
Le réacteur de préchauffage (RC):.....	38
Le réacteur (R) :.....	38
2.4. Exploitation des résultats catalytiques :.....	39

### **CHAPITRE 3: Résultats et discussions**

3. Caractérisation physico-chimique des catalyseurs préparés : .....	40
3.1 Propriétés texturales : .....	40
3.1.1 Adsorption d'azote N <sub>2</sub> : .....	40
3.2.2 Analyses de diffraction des rayons X (DRX) : .....	43
3.2.3 Spectrométrie à Transformée de Fourier FTIR : .....	46
3.4 Tests catalytiques : .....	49
3.4.1 Résultats obtenus de la conversion d'éthanol : .....	49
3.4.2 Activité catalytique du glycérol : .....	53
3.4.2.1 Etude de la corrélation conversion-sélectivité sur les catalyseurs à base de nickel : .....	53

**Conclusion générale .....59**

**Perspective.....62**

## LISTE DES FIGURES

---

<b>Figure 1.1</b> : production du biodiesel par estérification d'acide gras ou une transestérification des triglycérides.....	03
<b>Figure 1.2</b> : Structure moléculaire du glycérol.....	04
<b>Figure 1.3</b> : Utilisation de le glycérol brute dans plusieurs produits.....	06
<b>Figure 1.4</b> : Voies pétrochimiques d'obtention du glycérol.....	07
<b>Figure 1.5</b> : Obtention du glycérol à partir des huiles végétales.....	08
<b>Figure 1.6</b> : Produits principaux de l'oxydation du glycérol.....	10
<b>Figure 1.7</b> : Mécanisme de l'hydrogénation du glycérol.....	11
<b>Figure 1.8</b> : Mécanisme de déshydrogénation initialement proposé par Montassier et al. Et développé par le groupe de Davis.....	12
<b>Figure 1.9</b> : Mécanisme de déshydrogénation proposé par Alhanash et al.....	13
<b>Figure 1.10</b> : Formation de 3-hydroxypropionaldéhyde (3-HPA), de 1,3-propanediol et d'acroléine.....	14
<b>Figure 1.11</b> : Mécanisme de déshydratation proposé par le groupe de Suppes.....	14
<b>Figure 1.12</b> : Mécanisme de déshydratation proposé par le groupe de Tomishige.....	15
<b>Figure 1.13</b> : Mécanisme de réforme proposé par le groupe de Jacobs.....	16
<b>Figure 1.14</b> : Partie du mécanisme de « reformage » proposé par Wawrzetz et al.....	17
<b>Figure 1.15</b> : L'acte catalytique.....	21
<b>Figure 1.16</b> : Structure de l'anatase (a) ; du rutile (b) et de la brookite (c).....	26
<hr/>	
<b>Figure 2.1</b> : Schéma de préparation des catalyseurs NiO supporté.....	29
<b>Figure 2.2</b> : Protocole de calcination des supports.....	31
<b>Figure 2.3</b> Les types d'isothermes (P/P <sub>0</sub> en abscisse, et en ordonnée le volume de gaz absorbé en cm <sup>3</sup> /g de solide).....	32
<b>Figure 2.4</b> : réaction de transformation d'éthanol.....	36
<b>Figure 2.5</b> : Dispositif expérimental pour les tests de conversion de l'alcool.....	36

## LISTE DES FIGURES

---

<b>Figure 2.6</b> : dispositif expérimental de reformage catalytique du glycérol.....	37
<hr/>	
<b>Figure 3.1</b> Isothermes d'adsorption-désorption obtenues sur les échantillons (a) 25Ni/Al et (b) 10Ni/Ti. ....	41
<b>Figure 3.2</b> Isothermes d'adsorption-désorption obtenues sur les échantillons (c) 25Ni /Ti-Al (50-50) et (d) 25Ni /Ti-Al (75-50). ....	41
<b>Figure 3.3</b> Diffractogramme à rayons X des échantillons (a)10Ni-Al.....	43
<b>Figure 3.4</b> Diffractogramme à rayons X des échantillons 25Ni-Al .....	44
<b>Figure 3.5</b> Diffractogramme à rayons X des échantillons 10Ni-Ti .....	44
<b>Figure 3.6</b> Diffractogramme à rayons X des échantillons 25Ni/Al-Ti (50-50) .....	45
<b>Figure 3.7</b> Spectres FT-IR pour le catalyseur 25Ni /Al-Ti (75-25) .....	46
<b>Figure 3.8</b> Spectres FT-IR pour le catalyseur 25Ni /Al-Ti (50-50) .....	46
<b>Figure 3.9</b> Spectres FT-IR pour le catalyseur 10Ni /Al-Ti (50-50) .....	47
<b>Figure 3.10</b> Spectres FT-IR pour le catalyseur 10Ni /Al-Ti (75-25). ....	47
<b>Figure 3.11</b> Spectres FT-IR pour le catalyseur 25Ni /Al .....	48
<b>Figure 3.12</b> Spectres FT-IR pour le catalyseur 25Ni /Al .....	48
<b>Figure 3.13</b> Effet de la température de réaction sur le taux de conversion de l'éthanol....	50
<b>Figure 3.14</b> Effet de la température de réaction sur la sélectivité en éthylène.....	51
<b>Figure 3.15</b> Effet de la température de réaction sur la sélectivité en acétaldéhyde.....	51
<b>Figure 3.16</b> : Conversion de glycérol 10Ni /Al-Ti (50-50) .....	53
<b>Figure 3.17</b> : Conversion de glycérol 10Ni /Al-Ti (75-25) .....	54
<b>Figure 3.18</b> : Conversion de glycérol 25Ni /Al-Ti (50-50).....	54
<b>Figure 3.19</b> : Conversion de glycérol 25Ni /Al-Ti (75-25).....	55

## LISTE DES TABLEAUX

---

<b>Tableau 1.1:</b> Propriétés physico-chimique de glycérol.....	05
<b>Tableau 1.2:</b> Principaux résultats de la conversion du glycérol en sur différents catalyseurs .....	22
<b>Tableau 1.3:</b> Principaux résultats de la déshydratation du glycérol en acroléine sur différents catalyseurs.....	22
<hr/>	
<b>Tableau 2.1 :</b> Désignation des différents catalyseurs préparés.....	30
<b>Tableau 2.2 :</b> Principales caractéristiques de la chaîne d'analyse chromatographique.....	39
<hr/>	
<b>Tableau 3.1.</b> Composition chimique et propriétés texturales des échantillons préparés par la méthode d'évaporation. ....	42
<b>Tableau 3.2</b> La taille moyenne des cristaux par l'équation de Scherrer .....	45
<b>Tableau 3.3.</b> Conversion de l'éthanol et sélectivité en en fonction de température de la réaction .....	49

BET : Brunauer-Emmett-Teller.

BJH : Barrett, Joyner et Halenda.

CPG : la chromatographie en phase gazeuse.

DRX : la diffraction des rayons X.

FID: Détecteur à ionisation de flamme.

FTIR : La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

FWHM: full width at half maximum.

Gly: Glycerol.

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry.

JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standards.

RC: Réacteur de préchauffage.

### **Introduction générale**

Dans le contexte actuel de diminution des ressources pétrolières, la biomasse est considérée comme une alternative renouvelable pour leur remplacement dans les domaines des carburants et de la fabrication des produits chimiques. De plus, la transformation chimique des bio-ressources a un impact réduit en termes d'émissions de dioxyde de carbone, comparativement aux procédés industriels dépendants du pétrole.

Le glycérol est un coproduit de la production du biodiesel à partir des huiles végétales par transestérification : il s'agit d'un « building-block » potentiel, à transformer dans les bio raffineries.[1] La valorisation de cette molécule plateforme abondante (1 kg de glycérol produit pour 9 kg de biodiesel) a été intensément mise en œuvre expérimentalement selon plusieurs voies.[2] Sa transformation par catalyse hétérogène en produits à forte valeur ajoutée a été particulièrement ciblée : en acroléine par déshydratation, en esters ou éthers de glycérol par estérification ou étherification, en 1,2-propane diol ou 1,3-propanediol par hydrogénolyse,[3] ou en produits d'oxydation tels que la dihydroxyacétone, l'acide glycérique ou l'acide lactique. Etant donné sa disponibilité, le glycérol a aussi été envisagé comme une source potentielle pour la production de combustibles, notamment par reformage en phase aqueuse. [4]

Les oxydes de molybdène, vanadium et tungstène sont de puissants catalyseurs redox pour de nombreux procédés industriels. Les mécanismes réactionnels ayant lieu sur ces catalyseurs ont été largement étudiés. Cependant, ils sont peu sélectifs et engendrent beaucoup des réactions secondaires. Plus récemment, les catalyseurs à base de NiO ont montré des propriétés catalytiques nettement plus intéressantes car ils sont plus actifs et sélectifs à basses températures [5].

Dans notre travail, faisant suite à des travaux précédents réalisés au laboratoire, nous nous sommes intéressés aux catalyseurs à base d'oxyde de nickel déposés sur support mixte Alumine-Titane et déterminer leur comportement dans la réaction de transformation de glycérol.

Après un aperçu bibliographique présenté dans le chapitre I, le chapitre II sera consacré à l'élaboration des catalyseurs et l'ensemble des techniques de caractérisation des catalyseurs. Dans le chapitre III, on exposera les résultats de la mise en œuvre nos catalyseurs (l'effet de la température, le support de catalyseur et pourcentage de nickel

## *Introduction générale*

---

dispersé sur le support) ainsi que les discussions. Enfin, nous terminons par une conclusion générale dans laquelle nous rappellerons brièvement les résultats de notre travail ainsi que les perspectives pour son développement.

***Chapitre 1 :***  
***Synthèse bibliographique***

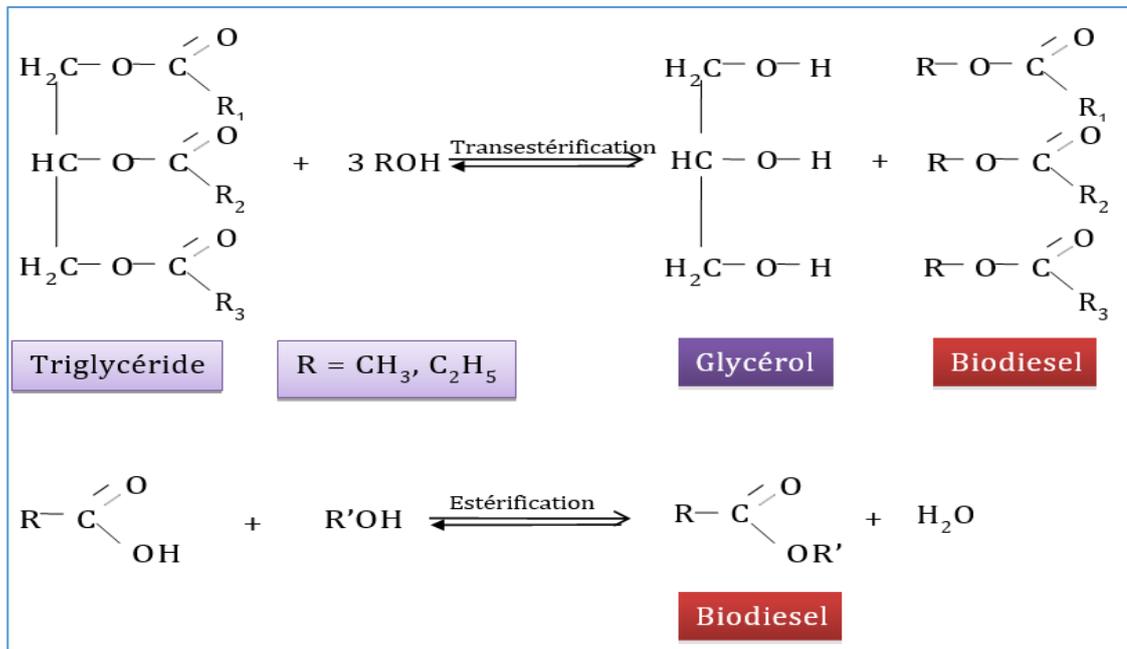
## 1. Transformation du glycérol par catalyse hétérogène : (aspects théoriques)

### 1.1 La biomasse, une source d'énergie renouvelable :

Une énergie renouvelable est une source d'énergie qui se renouvelle naturellement assez rapidement pour être considérée comme inépuisable à l'échelle humaine, issue de phénomènes naturels réguliers provoqués par les astres principalement le soleil : rayonnement solaire, mais aussi la lune : marée, et la terre : géothermie. Parmi les énergies renouvelables, la biomasse est considérée comme la source d'énergie ayant le meilleur potentiel pour contribuer aux besoins énergétiques de la société moderne, à la fois dans les pays développés et dans ceux en développement [6]. L'utilisation de la biomasse comme source d'énergie remonte à la préhistoire par l'utilisation du bois pour se chauffer, faire cuire de la nourriture et s'éclairer. C'est la première source d'énergie exploitée pendant des millénaires jusqu'à la découverte du charbon et des autres énergies fossiles.

### 1.2. Le biodiesel :

Le biodiesel est un ester méthylique (ou éthylique) d'acide gras ou d'huile végétale obtenu soit par estérification d'acide gras ou une transestérification des triglycérides avec le méthanol (ou l'éthanol) en présence d'un catalyseur (un acide, une base, ou une enzyme). Le but de la transestérification des huiles végétales est de faire diminuer la viscosité de l'huile [6].



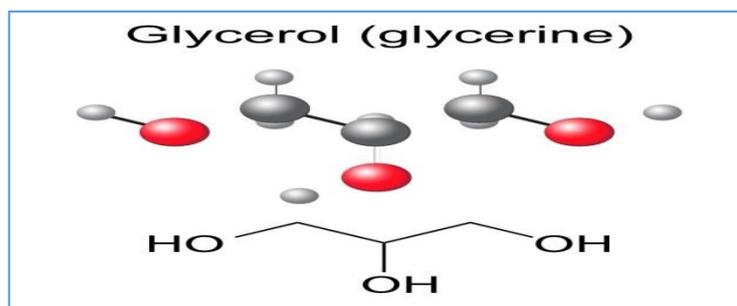
**Figure 1.1 :** Production du biodiesel par estérification d'acide gras ou une transestérification des triglycérides [6].

### 1.3. Le glycérol : un alcool pas comme les autres :

#### 1.3.1. Historique :

Le glycérol (propane-1, 2, 3-triol) est un produit chimique bien connu, découvert en 1779 par le chimiste suédois Carl Wilhelm Scheele lors du traitement alcalin d'huiles naturelles. Cependant, la découverte du glycérol n'a pas eu d'autre impact jusqu'en 1866, jusqu'à la production de la dynamite par les frères Nobel. À la fin du XIXe siècle, la croissance rapide du traitement des huiles et des graisses naturelles a entraîné la production de grandes quantités de glycérol [7].

La glycérine se présente sous forme d'un liquide polaire visqueux transparent à la température ambiante, incolore, inodore, non toxique et hygroscopique. , au goût légèrement sucré. Bien que son point de fusion soit de 17,8 °C, soluble dans l'eau et dans les liquides polaires. et insoluble dans les hydrocarbures et les autres milieux non polaires, elle présente un phénomène de surfusion et se solidifie seulement par un refroidissement prolongé. [8].



#### 1.3.2. Propriétés physico-chimiques du glycérol :

Le glycérol contient trois groupes hydroxyles hydrophiles qui sont responsables de sa solubilité dans l'eau et de sa nature hygroscopique. C'est une molécule hautement flexible formant à la fois des liaisons hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires. Il existe 126 conformées possible du glycérol. Toutes ces conformations ont été étudiées par Callam et al. [9]. En outre, le glycérol est très stable dans des conditions normales de stockage, compatible avec de nombreux autres produits chimiques, pratiquement non irritante dans ses diverses utilisations, et n'a pas connu les effets environnementaux négatifs [10]. Les principales propriétés physiques et chimiques du glycérol sont résumées dans le **Tableau 1.1**.

## Chapitre 1: Synthèse bibliographique

**Tableau1.1:** Propriétés physico-chimique de glycérol.

Propriétés physiques	Propriétés chimique
<b>Formule brute :</b> C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	<b>Masse volumique :</b> 1,261 g.cm <sup>-3</sup>
<b>Synonymes :</b> Propan-1, 2,3-propanetriol, glycérine, trihydroxpropane.	<b>Viscosité dynamique :</b> 1.49 Pa/s
<b>Masse molaire :</b> 92.0938 g/mol	<b>Densité :</b> 1.261 g/ml (20°C)
<b>pKa :</b> 14.4	<b>Point d'effusion :</b> 17.8 °C
<b>Diamètre moléculaire :</b> 0.547 nm	<b>Point d'ébullition :</b> 290 °C
<b>Composition :</b> C 39.13% ; H 8.76% ; O 52.12%	<b>Energie calorifique :</b> 4.32 kcal/g
<b>Moment dipolaire :</b> 4.21 D	<b>Tension de surface :</b> 64 N/m
	<b>Chaleur de combustion :</b> 397 kcal/mol

### 1.3.3 Utilisation de glycérol :

La polyvalence de l'utilisation du glycérol, notamment dans les produits cosmétiques, pharmaceutiques et dans l'industrie alimentaire, est liée à ses propriétés chimiques et /ou physiques. La présence de trois groupes hydroxyles sur la molécule de glycérol lui permet d'être complètement soluble dans l'eau et dans l'alcool, et d'être totalement insoluble dans les hydrocarbures. Le glycérol est un produit très hydrophile ; il est donc employé lorsque la quantité d'eau doit être contrôlée, comme dans la colle ou les autres produits adhésifs par exemple. La présence de groupes hydroxyles conduit à la formation de liaisons d'hydrogène intra- et intermoléculaires, ce qui explique son point d'ébullition élevé (290 °C à la pression atmosphérique) et sa viscosité élevée. Cette dernière propriété explique son utilisation comme adoucisseur dans les résines et les plastiques ou comme lubrifiant, par exemple dans des applications pharmaceutiques. [11]

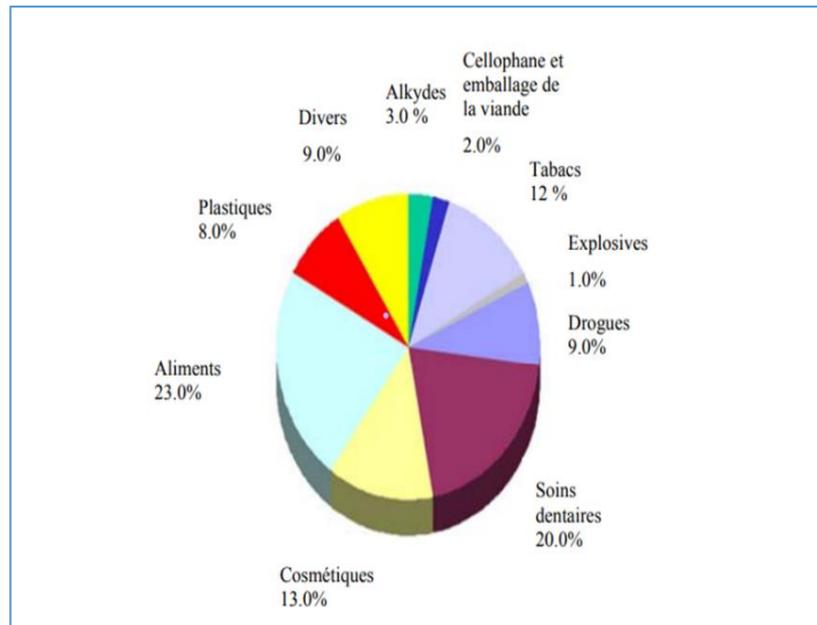


Figure 1.3: Utilisation du glycérol dans plusieurs produits. [11]

#### 1.3.4 Synthèse de glycérol :

Historiquement, le glycérol était utilisé dans la fabrication des bougies et provenait à l'époque de la graisse animale. Puis suite à la décadence du marché des huiles de l'après-guerre, l'année 1949 vit naître la production industrielle de glycérol libre par voie pétrochimique. Nous distinguerons alors le glycérol dit naturel et le glycérol synthétique.

##### a) Glycérol synthétique :

A l'heure actuelle, le glycérol synthétique est obtenu par la voie pétrochimique. Le propène est converti en glycérol en passant par des intermédiaires tels que l'épichlorhydrine (voie a), l'alcool allylique (voie b et c) et le glycidaldéhyde (voie e) selon la figure 1.4.

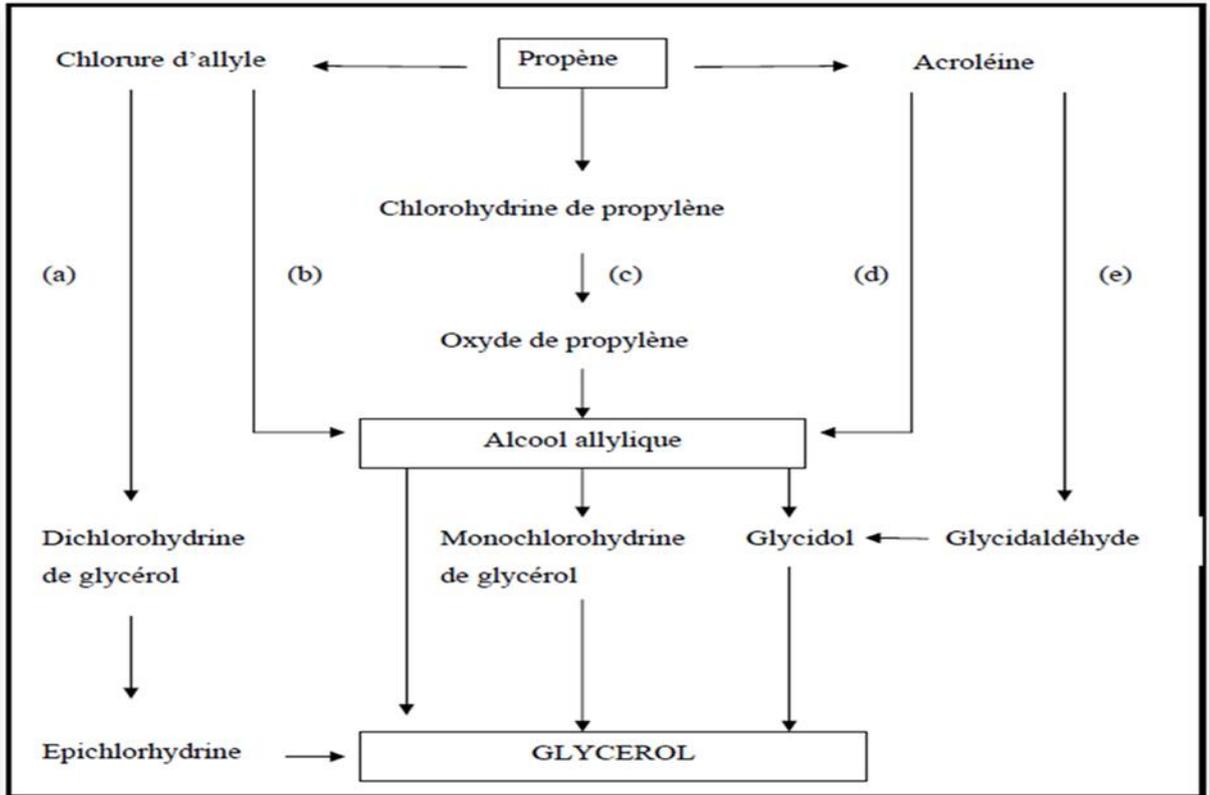


Figure 1.4 : Voies pétrochimiques d'obtention du glycérol. [12]

(a) Dow Chemical Etats-Unis (c) FMC Corporation (jusqu'en 1982) (d) Shell Chemical Company

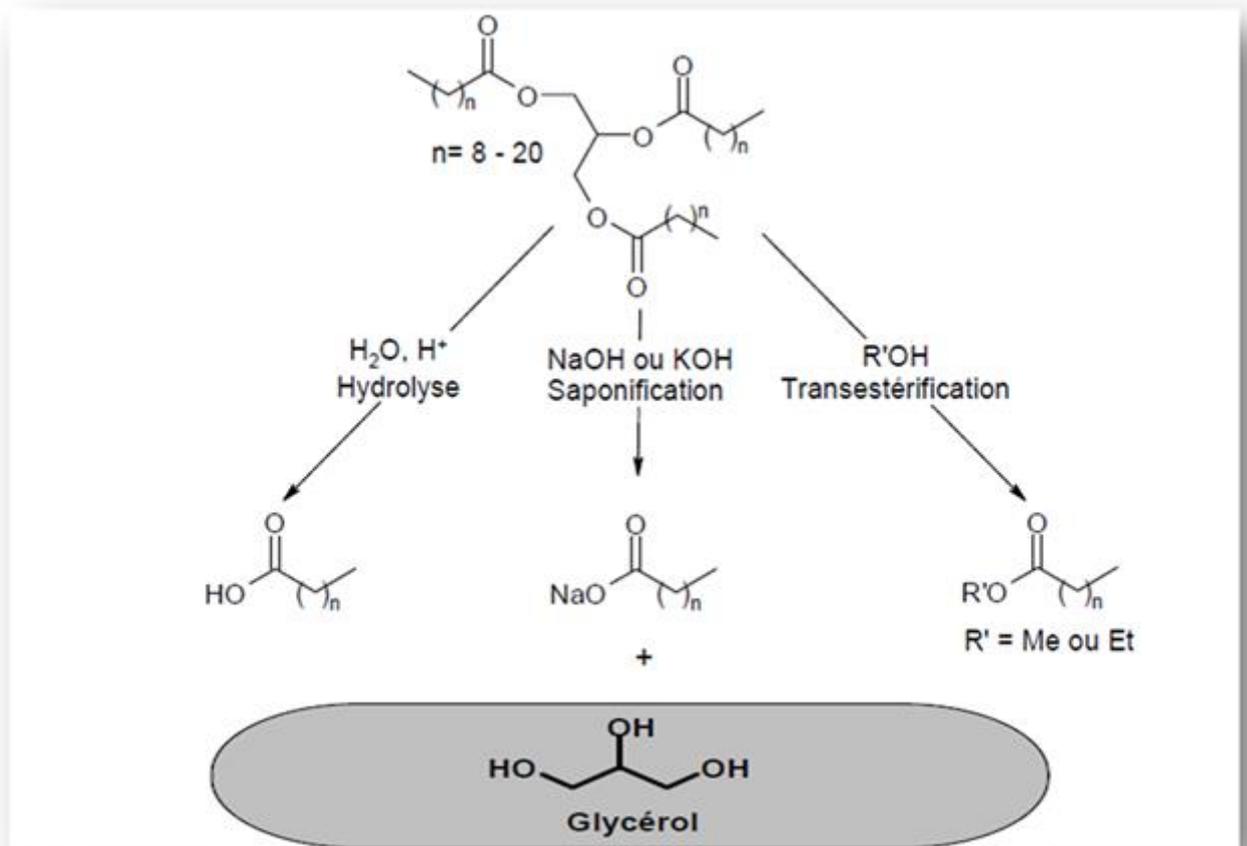
### b) glycérol naturel :( origine naturelle)

Le glycérol naturel quant à lui est obtenu à partir des triglycérides selon trois méthodes **figure 1.5:**

- la transestérification (par exemple dans le processus de fabrication de biocarburants ou biodiesel) ;
- l'hydrolyse,
- la saponification, méthode d'obtention des savons qui conduit à ce sous-produit à forte valeur ajoutée qu'est le glycérol.

Industriellement, le glycérol est un sous-produit de l'industrie des savons et du biodiesel (100 Kg de glycérol sont produits pour 1 tonne de savon ou de biodiesel) que l'on s'intéresse à sa valorisation.

Le glycérol produit industriellement, possède généralement une pureté de 75-90%. En effet, de l'eau et des sels résiduels (provenant des catalyseurs) sont les principaux contaminants du glycérol. [12]



**Figure 1.5.** : Obtention du glycérol à partir des huiles végétales. [12]

### 1.4. La conversion de glycérol :

La conversion du glycérol est la solution la plus efficace. Elle sert à réduire ou d'augmenter la chaîne moléculaire de carbone selon la réaction utilisée. Grâce à des catalyseurs spécifiques, le procédé de conversion de la glycérine a été développé rapidement pendant les dernières décennies afin de trouver un débouché au glycérol. [13] A partir de cette molécule, plusieurs voies réactionnelles peuvent être empruntées :

- Conversion catalytique ;
- Conversion biologique ;
- Conversion électrochimique ;

### 1.4.1. Conversion catalytique :

Afin de transformer le glycérol en large éventail de produits à grandes valeurs, différentes méthodes chimiques sont utilisées dans ce sens tels que : la déshydratation, L'oxydation, l'hydrogénolyse, la cyclisation et l'estérification du glycérol [14-15] et on peut citer aussi la pyrolyse, la carboxylation, l'oligomérisation, la polymérisation, et la pyrolyse par microonde [16]. Dans ce contexte on va décrire brièvement quelques méthodes de conversion chimique.

#### 1.4.1.1 Oxydation catalytique :

Le glycérol possède une grande réactivité chimique grâce à la présence des trois groupements hydroxyles: chacun des atomes de carbone portant une fonction alcool est potentiellement activé et peut subir des réactions d'oxydation. Les chemins réactionnels les plus importants pour la conversion du glycérol par oxydation sont présentés sur la **Figure 1.7**. Ce schéma réactionnel montre deux voies principales de réaction. La première consiste en l'oxydation d'un atome de carbone portant un groupement «alcool primaire» (voie de gauche), alors que la seconde consiste en l'oxydation du carbone portant un groupement «alcool secondaire» (voie droite).

En pratique, toutes les espèces oxygénées obtenues par oxydation sélective du glycérol sont commercialement utilisables. Par exemple, le 1,3-dihydroxyacétone (DHA) est un des produits chimiques importants de l'oxydation du glycérol d'un point de vue économique car il est utilisé dans de nombreuses industries, [17].

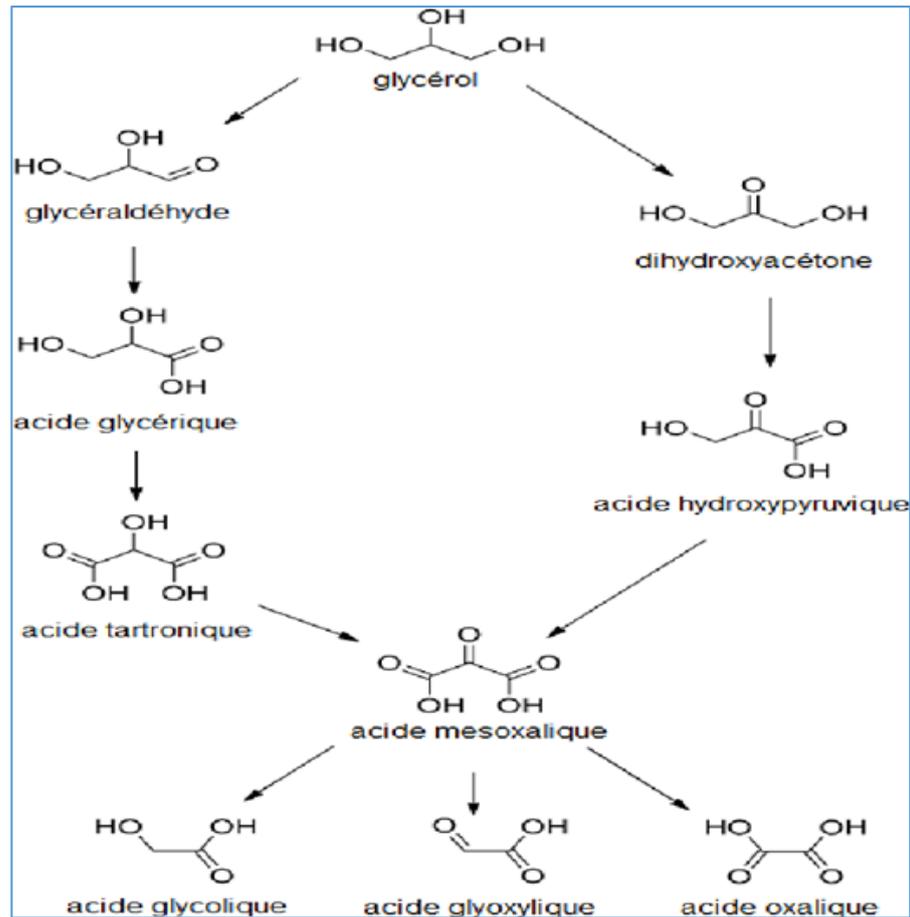
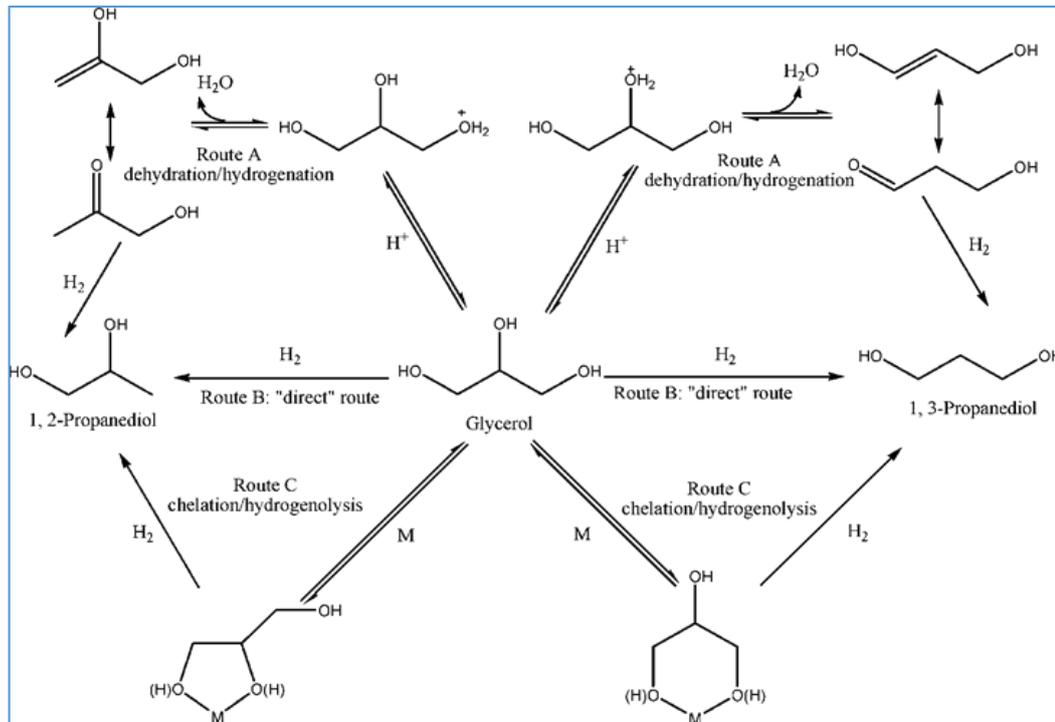


Figure 1.6 : Produits principaux de l'oxydation du glycérol. [17]

#### 1.4.1.2. Hydrogénation du glycérol :

L'hydrogénation du glycérol en présence de catalyseur permet d'obtenir des produits hautement valorisés comme les propandiols, par exemple le propylène glycol est obtenu à partir du glycérol par une réaction d'hydrogénation qui implique la rupture de la liaison chimique C = O et l'ajout simultané d'hydrogène. Les catalyseurs hétérogènes les plus couramment utilisés pour la réaction d'hydrogénation sont les métaux nobles, tels que Pt, Rh, Ru, Pd, Ir et Re, car ils présentent une sélectivité élevée pour le propylène glycol et une conversion élevée du glycérol. Cependant, les métaux non nobles, tels que Cu, Co et Ni, peuvent présenter une activité catalytique aussi élevée que les catalyseurs à base de métaux nobles, tout en ayant un coût inférieur. [18]



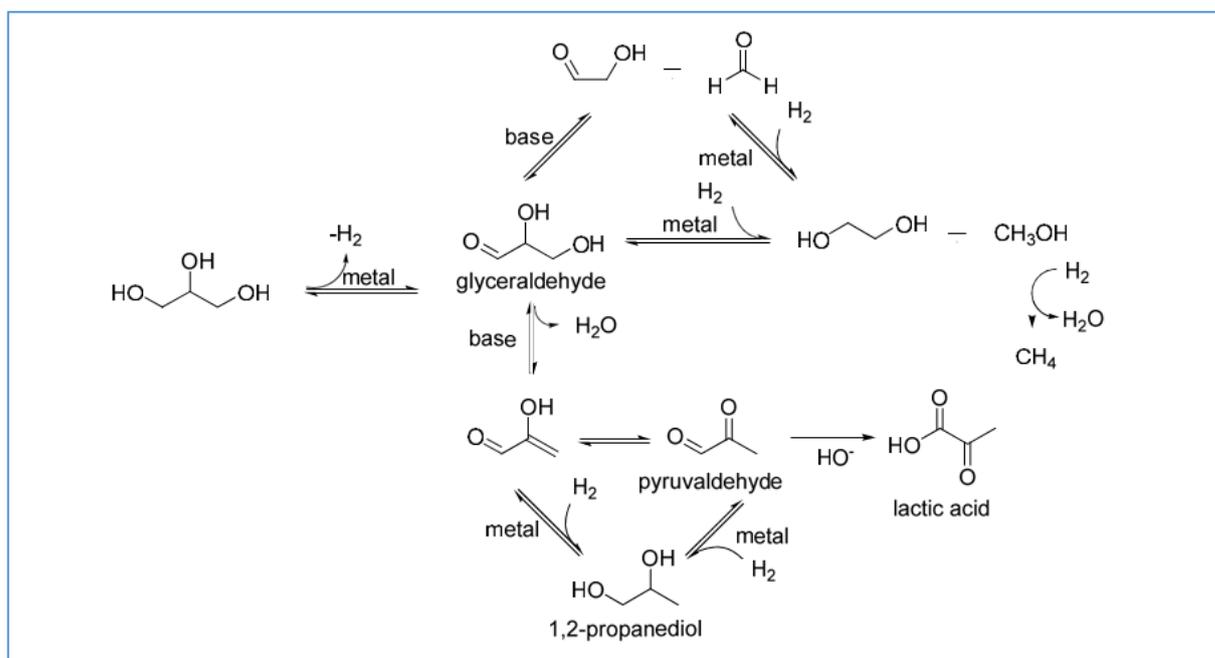
**Figure 1.7 :** Mécanisme de l'hydrogénation du glycérol. [18]

Xu et al. [18] Ont également rapporté le lien entre l'acidité du catalyseur et l'activité pour des catalyseurs de nickel supportés sur différentes zéolithes et ont observé quelques traces d'acétol. L'acétol a été également analysé lors de la réaction d'hydrogénolyse sous hydrogène en présence d'un catalyseur Ni/C, et sous azote pour le même catalyseur promu avec du cérium.

Compte tenu du fait qu'aucun 1,2-PDO n'a été observé lorsque la réaction d'hydrogénolyse a été réalisée sous atmosphère inerte, et de la forte relation entre l'acidité du système catalytique et son activité, le mécanisme de déshydratation semble être le plus probable pour les métaux du groupe VIII couplés à un Co-catalyseur acide ou supportés sur un support acide.

Montassier et al. [19] Proposer le mécanisme de déshydrogénation **Figure 1.8**. Cette étude mécanistique a été réalisée avec un catalyseur au cuivre de Raney . La pression de H<sub>2</sub> n'a eu aucune influence sur le taux de conversion initial à pH neutre, qui n'a même pas été affecté par l'absence d'hydrogène. De manière surprenante, le 1,2-propanediol (1,2-PDO) a été obtenu en même temps que l'acide lactique (AL) : il a été souligné que l'hydrogène nécessaire à l'étape finale d'hydrogénation conduisant au 1,2-PDO ne pouvait provenir que d'une étape de déshydrogénation antérieure.

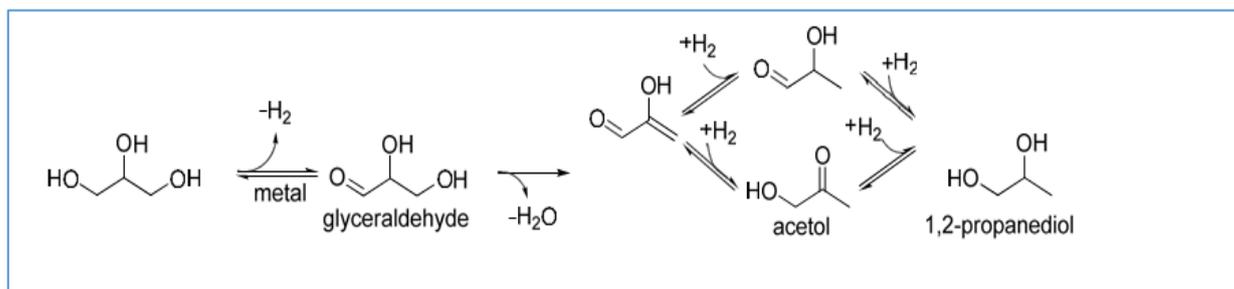
Le groupe de Davis [19] a soutenu ce mécanisme pour les catalyseurs à base de ruthénium et de platine. Ils ont d'abord mis en évidence qu'aucune conversion significative ne se produisait en l'absence du métal à pH neutre et basique. En présence de catalyseurs Ru/C et Pt/C, ils ont également observé l'effet promoteur d'un ajout de base sur le taux de conversion du glycérol, mais aussi sur le taux de formation du 1,2-PDO. La rupture de la liaison C-O nécessaire à la formation du 1,2-PDO a été supposée être catalysée par une base, plutôt que par un métal : dans ce cas, la formation plus rapide du 1,2-PDO dans des conditions alcalines correspondrait au mécanisme de déshydrogénation. Il faut néanmoins suggérer que, si la déshydratation directe du glycérol était exclusivement catalysée par la base, cet effet de promotion serait toujours observé. La formation de lactate à partir du glycéraldéhyde (GAL) en conditions alcalines a également été mise en avant pour ajouter de nouvelles sondes en faveur du mécanisme, mais le lactate pourrait également être obtenu à partir de la déshydrogénation de l'acétol en pyruvaldéhyde sur le catalyseur métallique. [19]



**Figure 1.8:** Mécanisme de déshydrogénation initialement proposé par Montassier et al. et développé par le groupe de Davis. [19]

Alhanash et al. [19] Ont également défendu le mécanisme de déshydrogénation des catalyseurs au ruthénium et au rhodium supportés sur des acides solides forts **Figure 1.9**. Ils ont souligné que l'acétol était absent lorsque l'hydrogénolyse du glycérol était réalisée en la seule présence du support acide (conduisant à moins de 1% de conversion),

alors qu'il était observé le long de la réaction en présence du catalyseur. Selon les auteurs, ceci était incompatible avec le mécanisme d'aldéhyde. La formation d'acétol a été proposée comme résultant de l'hydrogénation de l'énol provenant de la déshydratation du GAL. Cependant, des traces d'acétol ont été analysées lorsque la réaction a été réalisée sur le support sous atmosphère inerte. Ceci pourrait être une indication de certains processus de déshydratation qui seraient renforcés par la présence du métal.



**Figure 1.9:** Mécanisme de déshydrogénation proposé par Alhanash et al. [19]

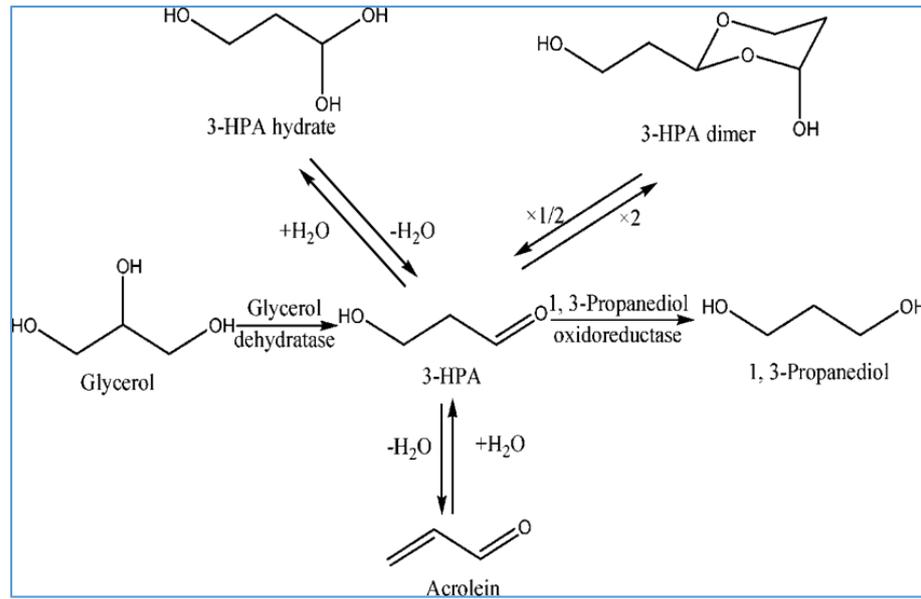
En résumé, depuis les indices sérieux fournis par Montassier [19], il y a eu un manque de preuves expérimentales, car par exemple les intermédiaires générés par la déshydrogénation du glycérol (glycéraldéhyde ou dihydroxyacétone) n'ont pas été observés. [19]

### 1.4.1.3. Déshydratation du glycérol :

Deux produits chimiques importants peuvent être produits directement par déshydratation du glycérol, l'acroléine et le 3-hydroxypropionaldéhyde.

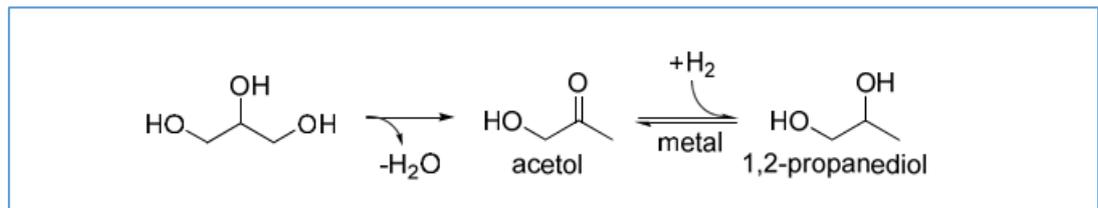
L'acroléine est un important produit chimique de base utilisé comme d'alimentation pour la production d'acide acrylique, les produits pharmaceutiques, le traitement des fibres, et d'autres utilisations. L'application directe la plus importante de l'acroléine est l'utilisation d'un herbicide pour contrôler la croissance des plantes aquatiques. Elle tue les cellules végétales par réaction avec molécules biologiques et la destruction de l'intégrité de la membrane cellulaire, ainsi que par son affinité pour les groupes sulfhydriles, provoquant la dénaturation des enzymes vitales.

Le 3-Hydroxypropionaldéhyde est un précurseur de nombreux produits chimiques moderne, notamment l'acroléine, l'acide acrylique et le 1,3-propanediol. Utilisé pour la production de polymères, et il 'Ya deux procédés chimiques sont connus pour produire du 3-hydroxypropionaldéhyde : les procédés Degussa et Shell189. [20]



**Figure 1.10 :** Formation de 3-hydroxypropionaldéhyde (3-HPA), de 1,3-propanediol et d'acroléine. [20]

Le mécanisme de déshydratation sur la **Figure 1.11** a été proposé en 2005 par le groupe de Suppes et plus récemment par Rode et al [19]. Pour l'hydrogénolyse du glycérol en utilisant un catalyseur cuivre-chromite. L'intermédiaire acétol a en effet été observé à l'état de traces au cours de la réaction et isolé en l'absence d'hydrogène à 473 K sous atmosphère d'azote. L'acétol formé a ensuite été hydrogéné en présence de H<sub>2</sub>. [19]



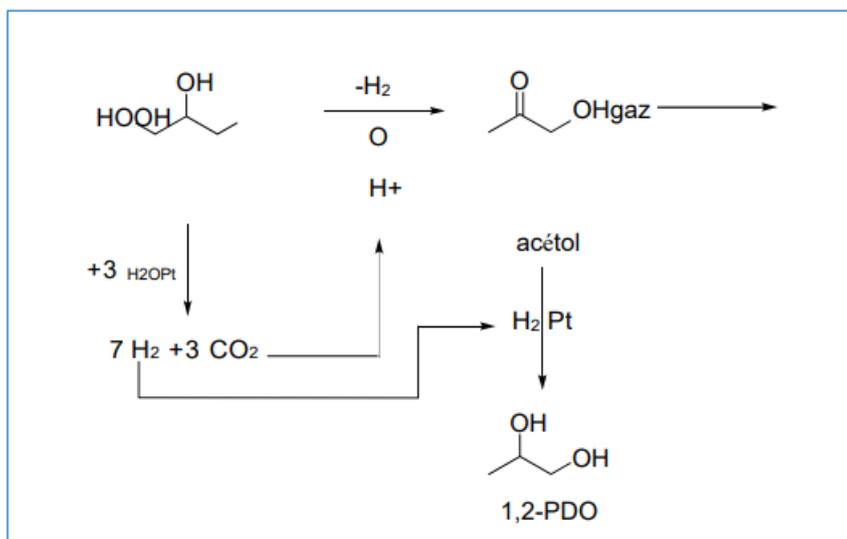
**Figure 1.11 :** Mécanisme de déshydratation proposé par le groupe de Suppes. [19]

Ce mécanisme a été facilement extrapolé aux catalyseurs d'oxyde de cuivre-zinc. Comme exemple probant du principe général, Wang et Liu [19] ont mentionné que le ZnO en vrac était actif pour la déshydratation du glycérol, tandis que le CuO en vrac était capable de catalyser la conversion du glycérol en 1,2-PDO (conversion de 4%). Les sites acides de ZnO dans le catalyseur cuivre-zinc ont donc été proposés comme responsables de la déshydratation du glycérol et des traces d'acétol et de glycidol (3-hydroxy-1,2-époxypropane) ont été détectées par GC-MS. L'hydrogénation de l'acétol a été attribuée aux particules de cuivre métallique formées in situ. Des sélectivités élevées en acétol ont été rapportées pendant l'hydrogénolyse continue en phase vapeur du glycérol en présence



### 1.4.1.4. Reformage du glycérol :

Un mécanisme alternatif impliquant un reformage partiel du glycérol ou de certains intermédiaires de réaction a été proposé. Le platine est un bon candidat, car il est particulièrement efficace pour le reformage en phase aqueuse (APR) de composés oxygénés à des températures supérieures à 493 K. Grâce à cette capacité, des catalyseurs au platine supportés sur des zéolites ont été utilisés pour réaliser la conversion du glycérol en 1,2- PDO sous atmosphère inerte. L'hydrogène et le dioxyde de carbone générés par ce processus sont proposés pour effectuer l'hydrogénation de l'acétol et pour conduire à l'acidification de la zéolite, respectivement. Nous avons nommé abusivement ce mécanisme "mécanisme de reformage **Figure 1.13**, mais il y a toujours une étape de déshydratation pour former l'acétol à partir du glycérol. Selon les auteurs, le support serait responsable de cette réaction de déshydratation. [19]



**Figure 1.13:** Mécanisme de réforme proposé par le groupe de Jacobs. [19]

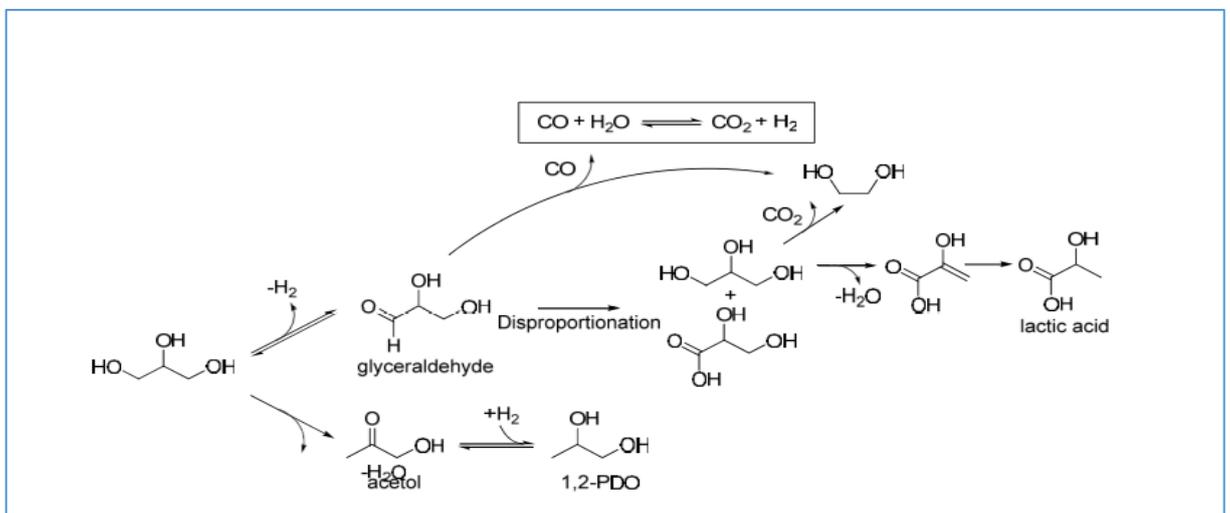
Gandarias et al. [19] Se sont également attachés à développer la compréhension de ces voies réactionnelles complexes susmentionnées pour un catalyseur de platine supporté sur de l'alumine-silice amorphe (Pt/ASA). La réactivité du glycérol dans les conditions de l'hydrogénolyse a été étudiée sous atmosphère d'azote et d'hydrogène en présence de Pt/ASA ou d'ASA. Le support ASA possède des sites acides et on s'attendait à ce qu'il catalyse la déshydratation du glycérol en acétol. En observant la formation de produits gazeux issus des réactions APR (CO et CO<sub>2</sub>), les auteurs ont conclu qu'aucune APR du glycérol n'a eu lieu en présence de Pt/ASA sous hydrogène et en présence d'ASA quelle que soit l'atmosphère. Au contraire, étant donné la diminution du bilan massique

## Chapitre 1: Synthèse bibliographique

après la réaction sur Pt/ASA sous N<sub>2</sub>, une APR du glycérol a été envisagée. Il serait responsable de la production de H<sub>2</sub> nécessaire à l'hydrogénation de l'acétol dans ces conditions. Il faut souligner que l'acétol a été observé dans toutes les réactions, mais sa sélectivité était augmentée en présence du métal : les auteurs ont donc conclu que le Pt jouait un rôle dans la déshydratation du glycérol.

Chaudhari et al. [19] Utilisant un mélange physique de platine et de ruthénium supporté sur de l'alumine ont également rapporté ce mécanisme pour des réactions sous atmosphère d'azote. Il a été vérifié que tous les produits ont subi des réactions APR et ont généré par conséquent l'hydrogène nécessaire à la réaction d'hydrogénolyse. La déshydrogénation du glycérol a également eu lieu sur le catalyseur puisque du glyceraldéhyde a été observé dans certaines expériences. En revanche, aucun acétol n'a été détecté, et le mécanisme de déshydratation n'a pas été envisagé. Contrairement à l'étude de Gandarias et al [19]. Les réactions APR ont eu lieu en présence d'hydrogène ajouté, mais dans ce cas, cela a conduit à une diminution de la sélectivité en produits liquides.

Une voie de réaction plus complexe a été rapportée par Wawrzetz et al [19]. **Figure 1.14.** En présence d'un catalyseur bi fonctionnel en platine supporté par de l'alumine, les auteurs ont proposé que les étapes initiales de la réaction soient la déshydrogénation et la déshydratation. La production de CO<sub>2</sub>, CO et H<sub>2</sub> se produit ensuite à partir de la décarboxylation des intermédiaires. Il a été évalué qu'environ 20% de l'hydrogène produit réagissait ensuite en phase liquide pour hydrogéner l'acétol en 1,2-PDO. [19]



**Figure 1.14:** Partie du mécanisme de "reformage" proposé par Wawrzetz et al. [19]

Les mécanismes de déshydratation, de déshydrogénation et de reformage en phase aqueuse ont été discutés pour différents catalyseurs. Les mécanismes de déshydrogénation et de déshydratation sont en concurrence sur les catalyseurs supportés par des métaux nobles, mais il manque la plupart du temps un argument décisif pour établir la suprématie du mécanisme défendu ou pour réfuter complètement l'existence du mécanisme alternatif. En ce qui concerne les catalyseurs contenant du cuivre, qui étaient traditionnellement associés au mécanisme de déshydratation, la brillante étude de Liu et al. [19] a sérieusement remis en question le schéma réactionnel généralement admis. Les solides contenant du platine peuvent parfois catalyser simultanément des réactions de reformage, de déshydratation et de déshydrogénation en phase aqueuse. Pour insister à nouveau sur le comportement versatile des catalyseurs métalliques hétérogènes dans l'hydrogénolyse du glycérol et sur la finesse de la frontière entre les mécanismes de déshydratation et de déshydrogénation, prenons un dernier exemple avec l'étude de Pietropaolo et al [19]. Sous atmosphère inerte, un catalyseur Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été utilisé pour déshydrogéner simultanément le solvant (2-propanol), déshydrater le glycérol et hydrogéner l'acétol résultant en 1,2-PDO. Ainsi, les catalyseurs métalliques hétérogènes peuvent, de manière concluante, être utilisés pour la déshydrogénation de l'acétol. [19]

### 1.4.1.5. Polymérisation oxydante :

L'oxydation du glycérol en présence du catalyseur multifonctionnel CeBiPt/C en milieu acide ou basique, permet de le convertir directement en polyketamalonate (PKM). C'est une polymérisation oxydante produite en one pot qui permet de produire un poly carboxylate à haute masse moléculaire qui entre souvent dans la fabrication des détergents de ménages. [10]

### 1.4.1.6. Ethérification : Carburants oxygénés

Le glycérol est utilisé aussi comme additif dans les carburants mais pas directement à l'état brut, car à la température de combustion sa polymérisation nuit au fonctionnement des engins et il s'oxyde en libérant l'acroléine qui est un gaz toxique.

D'autre part, des molécules oxygénées comme l'éther méthyltertiobutylique (MTBE) sont utilisés comme additifs précieux en raison de leurs propriétés antidétonante et sa contribution à l'amélioration d'indice d'octane. À cet égard, le glycérol éther tertio butylique (GTBE) est un excellent additif avec un grand potentiel pour le diesel et la

reformulation du biodiesel. Le GTBE est facilement synthétisé en mélangeant le glycérol et iso butylène en présence d'un catalyseur acide. [10]

### **1.4.2. Conversion biologique :**

La bioconversion du glycérol permet de produire des produits à haute valeur ajoutée comme l'hydrogène, le 1,3-propanediol et l'acide propénoïque ainsi que d'autres produits.[21] La technique la plus développée est la fermentation anaérobie en présence des cultures mixtes traitées à la chaleur. Mais cette voie de conversion reste limitée puisqu'il ne permet pas d'atteindre des rendements de production élevé. [10] Est se base sur l'utilisation de différentes espèces telles que les bactéries, la levure et les champignons et d'autres espèces où leur culture est très couteuse et compliquée. [22]

### **1.4.3. Conversion électrochimique :**

La conversion électrochimique est non seulement simple et robuste, mais elle montre également un intérêt économique car elle se fait à basse pression et à température ambiante, est apparue comme un processus très intéressant qui peut générer un certain nombre de produits chimique de haute pureté à valeur ajoutée [22]. De plus la conversion électrochimique peut être réalisée en milieu acide ou en milieu alcalin. Le choix du milieu sera principalement orienté par le coût de matériau nécessaire pour le fonctionnement du système. [17]

### 1.5 Catalyse et Catalyseurs à base d'oxyde de Nickel :

#### 1.5.1. Catalyse supportés : Propriétés générales

Un catalyseur est une substance qui permet d'augmenter la vitesse d'une transformation chimique et qui se retrouve inaltérée en fin de réaction. Le catalyseur peut aussi avoir, outre son effet accélérateur, un effet orienteur permettant d'obtenir sélectivement les produits désirés.

La catalyse hétérogène correspond au cas particulier où le catalyseur mis en œuvre est un solide, constituant ainsi une phase distincte du milieu réactionnel gazeux, liquide ou mixte. Pour être transformées, les molécules doivent entrer en contact avec le catalyseur, d'où le nom de catalyse de contact souvent donné à la catalyse hétérogène qui est le plus utilisé dans l'industrie. Le processus catalytique implique alors les étapes schématisées sur la **figure 1.15**. Les étapes sont :

- Diffusion des réactifs présents dans le milieu réactionnel homogène vers la surface du catalyseur.
- Réaction catalytique elle a lieu à la surface du catalyseur, en phase dite "adsorbée" et on distingue généralement encore trois étapes pour la réaction catalytique elle-même :
- Une étape d'adsorption des réactifs sur la surface du catalyseur qui porte les molécules au niveau énergétique du complexe activé intermédiaire : c'est l'étape dite de chimisorption ;
- Une étape de réaction chimique en surface du catalyseur entre réactifs adsorbés ;
- Une étape de désorption qui donne les produits de réaction sous leur forme stable dans le milieu réactionnel.
- Diffusion des produits formés, depuis la surface du catalyseur vers le milieu réactionnel.

[23]

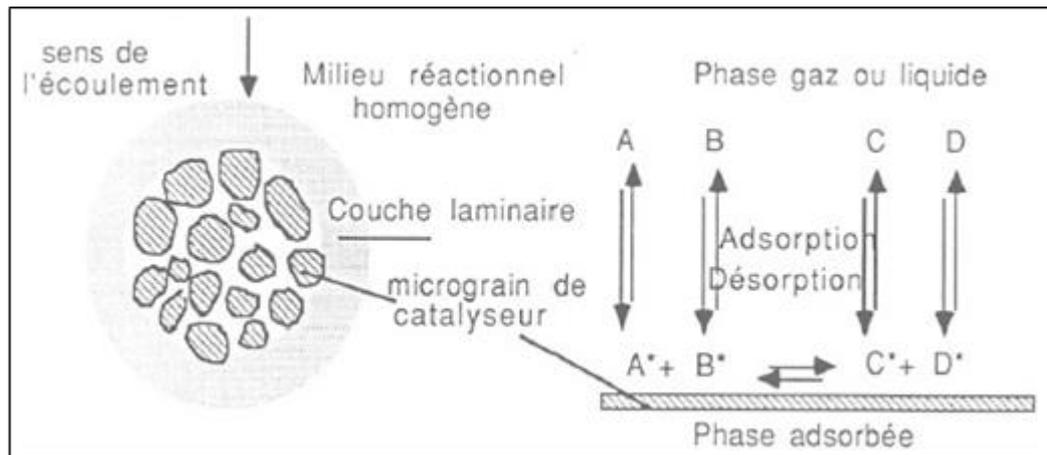


Figure 1.15:L'acte catalytique. [23]

### 1.5.2 Catalyseurs à base d'oxyde de Nickel :

Les catalyseurs à base de nickel existent depuis 1945, et ont connu un essor considérable particulièrement pour le reformage à la vapeur, et ce, jusqu'à ce jour. . Les catalyseurs de nickel sont généralement supportés ou combinés avec un autre composé pour former un alliage. Parmi les catalyseurs les plus répandus, on retrouve les catalyseurs de nickel sur support d'un ou plusieurs oxydes ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,...etc.), sur support de spinelle ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ,...etc.) et sur des zéolites (Cs-Zéolite Y, K-Zéolite Y...etc.).

L'utilisation de support a pour effet d'améliorer les propriétés physico-chimiques des catalyseurs de nickel telles que la surface spécifique, la dispersion, la stabilité. En effet, le support de nickel le plus courant est l'alumine souvent choisie pour sa disponibilité et sa stabilité thermique, sauf qu'il reste problématique au niveau de la cokéfaction. Les supports d'alumine sont souvent alliés à un Co-support ou simplement dopés ou combinés avec d'autres composés, tel que le Co, Ca, La,...etc. Ces dopants aident l'alumine à maintenir sa surface spécifique à haute température, comme ils peuvent diminuer la quantité de carbone formé en favorisant l'adsorption de l'eau. [24]

## Chapitre 1: Synthèse bibliographique

**Tableau 1.2:** Principaux résultats de la conversion du glycérol en sur différents catalyseurs.

Année	Catalyseur	Conversion (%)	Produit	Sélectivité (%)	Température (C°)	Temps (H)	Réaction	Réf
2013	NiSO <sub>4</sub>	65.5	Acroléine	62.6	340	3	Déshydratation	25
2015	NiCu81	98.8	Méthane	92.2	300	4	Hydrogénation	26
2005	Ni/C	39.8	Propylène glycol	68.6	200	24	Hydrogénation	27
2017	Ni0.3/graphite	95.1	Lactique acide	88	230	2	Oxydation	28
2013	NiO	57	Acétaldéhyde	21.3	300	4	Hydrogénation	29
2010	Ni/NaX	86.6	1,2-propyleneglycol	94.6	200	10	Hydrogénation	30
2015	Ni/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	65	Acétol	28.6	240	4	Reformage Hydrogénation	31
2013	Ni/ZrO <sub>2</sub>	99.9	Hydroxy acétone	77.5	300-530	8	Reformage Décarbonatation	32

**Tableau 1.3:** Principaux résultats de la déshydratation du glycérol en acroléine sur différents catalyseurs.

Catalyseurs	Conversion	Sélectivité		Conditions Exp.	Réf.
		Acroléine	A. Acrylique		
MCM-22	99.8	50.1	--	Anaérobie -320°C	[33]
MCM-36	89.0	7.5	--	Anaérobie -320°C	[33]
ITQ-2	58.1	76.5	--	Anaérobie -320°C	[33]
VOPO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	100	55	00	Aérobie-300°C	[34]
(VO) 2P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	100	41	01	Aérobie-300°C	[34]
10ZrSi	75	35	00	Aérobie-315°C	[35]
50TiSi	30	40	00	Aérobie-315°C	[35]
10WO <sub>x</sub> /PZrO <sub>2</sub>	100	62	---	Aérobie-320°C	[36]
H-ZSM-5	70	40	---	Anaérobie-320	[37]
WSi/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	54	00	Aérobie-300°C	[38]
MoV/WSi/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	2.9	12.1	Aérobie-300°C	[38]
WSi/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Mo <sub>3</sub> VO <sub>x</sub>	100	35.2	19.8	Aérobie-300°C	[38]
CsHPW-Liq	88.6	81.9	01	Aérobie-250°C	[39]
20HPW/HKT-1	100	48.3	00	Aérobie-280°C	[40]
WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	98	60	00	Aérobie--300°C	[41]

## Chapitre 1: Synthèse bibliographique

V/H-b zéolite	87	46	20.2	Aérobie-320°C	[42]
V/H-MCM22	76	56	21	Aérobie-320°C	[42]
HSiW	85	38	00	Aérobie -300	[43]
HSiWZrO <sub>2</sub> /20Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	97	88	00	Anaérobie-300	[43]
SiW/ZrAl (Zr/Al=2)	64	66	00	Anaérobie-300	[44]
0.25Nb-0.75WSi	100	70	00	Anaérobie-305	[44]
8Nb/ 5SiZr	77	45	00	Anaérobie-325	[45]
V-MFI	89	36	13	Aérobie-300	[45]

Comme le montre le **tableau 1.3**, ces catalyseurs permettent l'activation de glycérol à une température relativement basse ( $\leq$  à 320 °C), un rendement intéressant en acroléine de 85% dans le cas du catalyseur multi-oxydes HSiWZrO<sub>2</sub>/20Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et des rendements inégaux pour les catalyseurs à base de tungstène et de vanadium. Leurs hautes sélectivités en Acroléine ( $\geq$  50%) à basses températures les rendent particulièrement attractifs. Le rendement maximal rapporté est de l'ordre de  $\cong$ 70%.

### 1.5.3 Méthodes de synthèse :

Le choix d'une méthode de préparation adéquate est primordial pour l'obtention de catalyseur présentant des caractéristiques physiques et chimiques recherchées. Selon la méthode de préparation, il est possible d'obtenir différentes morphologies de phase de compositions variable, des systèmes présentant des interactions métal-support plus ou moins importantes et par conséquent une activation et une stabilité catalytique différentes. Plusieurs méthodes de préparation peuvent être distinguées :

#### a) *Co-précipitation* :

Le sel métallique et le support sont précipités en même temps puis calcinés en milieu aéré. Il se forme ainsi un oxyde métallique finement dispersé dans la matrice du support. Comme la phase active du catalyseur est le matériau métallique à l'état de valence zéro, l'oxyde métallique obtenu est ensuite traité généralement sous hydrogène pour le réduire. [47]

Les catalyseurs Co précipités sont très actifs et relativement stables à l'échelle du laboratoire.

### ***b) Imprégnation :***

La préparation d'un catalyseur par imprégnation est l'opération de mouillage du support par la solution des sels précurseurs métalliques. En effet, l'agent actif n'est jamais introduit dans un support poreux sous sa forme définitive mais par l'intermédiaire d'un précurseur dont le choix a une grande importance sur la qualité du dépôt final, à savoir sa structure, sa dispersion. Suivant qu'il y a ou non interaction entre le support et les précurseurs au moment du mouillage, deux types d'imprégnation peuvent être considérés. [47]

### ***c) Précipitation***

On définit la précipitation comme étant l'obtention d'un solide à partir d'un liquide. Le précipité est en effet le précurseur du catalyseur ou du support. Le principe de cette technique consiste à provoquer la précipitation d'un hydroxyde ou d'un carbonate métallique sur les particules d'un support en poudre par la réaction d'une base avec le précurseur métallique. Après l'étape de précipitation, le matériel est filtré, lavé et séché. [47]

Ces méthodes nécessitent une série de différentes opérations unitaires, dont les principales opérations dans la méthode d'imprégnation par voie humide sont :

- Séchage :

Cette opération, réalisée à des températures allant de 80 à 200 °C, élimine l'eau ou le solvant contenu dans les pores du solide et éventuellement l'eau physisorbée, sans provoquer de modifications de structure. [47]

- Calcination :

La calcination est effectuée sous atmosphère oxydante à une température supérieure à celle de la réaction catalytique et à celle de la régénération. Les objectifs visés sont l'obtention d'une structure bien déterminée pour les agents actifs ou le support, l'ajustement de la texture et l'obtention d'une bonne résistance mécanique. Une interaction spécifique métal-support peut être créée ou renforcée. [47]

- Réduction :

Lors de cette phase finale de l'élaboration, le précurseur métallique est transformé en métal par réduction sous hydrogène ou CO. Pour certains catalyseurs, la réduction s'opère en solution à l'aide d'un réactif chimique tel que le formaldéhyde ou le citrate.

Comme dans le cas des traitements thermiques précédents, les variables telles que le taux de chauffage, la température finale, le temps de réduction, la concentration en hydrogène et son écoulement, doivent être soigneusement choisies et contrôlées. [47]

### *d) Sol-gel*

Le principe de la méthode sol-gel consiste à préparer un gel (solide riche en liquide retenu dans sa masse) où la phase solide est constituée par un réseau polymérique tridimensionnel. Ce réseau résulte de l'hydrolyse contrôlée suivie de la condensation de précurseurs organiques d'éléments métalliques dissous dans un solvant. Les réactifs sont généralement des alcoxydes ou des carboxylates dissous dans le solvant organique correspondant. Le gel obtenu peut être directement calciné ou séché lentement pour former un solide. La complexité à maîtriser tous les paramètres liés à la préparation, et le coût élevé des alcoxydes ou des carboxylates sont les principaux inconvénients de cette méthode.

### *e) Rôle du séchage dans la préparation des catalyseurs*

Le séchage est une étape très importante dans la préparation des catalyseurs, ceci se traduit par un traitement thermique à des températures situées entre 80 et 200°C. Selon les systèmes préparés, le choix de temps et de la température du traitement, ainsi que le type d'atmosphère est primordial. Ces conditions affectent vraiment la structure et la texture finales du solide : un très lent temps de séchage conduit à une augmentation de concentration de la solution à l'intérieur des pores du solide par évaporation du solvant, permettant ainsi une diffusion profonde du sel dans les pores du solide. En revanche, un temps de séchage trop court produit une précipitation rapide due au gradient de température, ce qui attire la solution vers la couche externe des particules. [48]

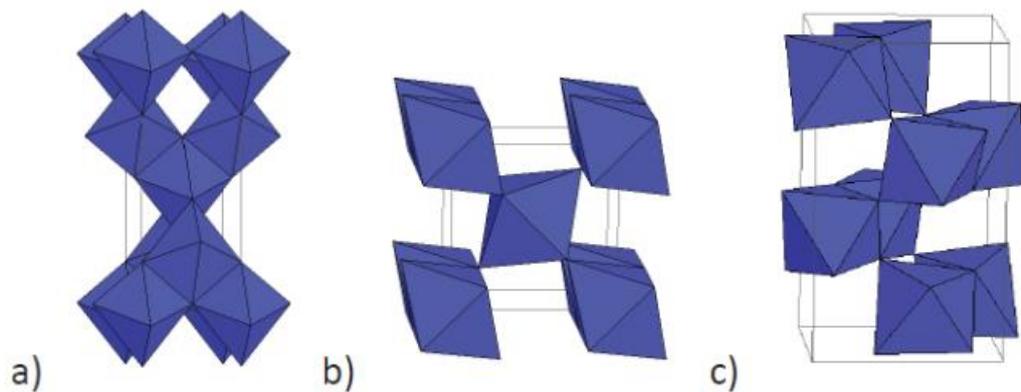
### *f) Rôle de la calcination dans la préparation des catalyseurs*

Ce traitement thermique, jusqu'à 1200°C, se fait en général sous atmosphère oxydante, permettant de décomposer le précurseur catalytique en plusieurs oxydes ou en un oxyde mixte. Ceci permet de purifier le catalyseur en évacuant les produits gazeux

(CO<sub>2</sub>, eau). Une agglomération des particules du précurseur, ainsi qu'une réaction oxyde-support peuvent se produire par migration. Les cations résultants de la décomposition du précurseur pendant ce traitement peuvent former des liaisons avec les anions du support. L'insertion des ions actifs dans le support, mène à la formation de composés d'interaction métal-support, tels que les aluminates dans le cas d'un support en alumine. Ces aluminates sont plus stables que les oxydes et exigent des hautes températures pour les réduire. Dans le cas des catalyseurs métalliques, le contrôle de la température de calcination est plus facile que celui des catalyseurs bimétalliques, car dans ces derniers, une formation de deux oxydes séparés ou une ségrégation d'un des deux composants peut se produire. [48]

### 1.5.4 Oxyde de titane :

Le dioxyde de titane, TiO<sub>2</sub>, existe sous trois formes cristallographiques: l'anatase (tétragonale), le rutile (tétragonale) et la brookite (orthorhombique) **figure 1.16**. L'anatase et la brookite sont deux formes allotropiques métastables qui se transforment en la forme stable, le rutile, si elles sont chauffées entre 600 °C et 800 °C. Ces structures sont composées d'arrangement d'octaèdres de TiO<sub>2</sub>. L'anatase est la phase la plus couramment obtenue par voies de synthèse en solution [49].



**Figure 1.16:** Structure de l'anatase (a), du rutile (b) et de la brookite (c).

Les structures anatase et rutile sont formées d'octaèdres de TiO<sub>6</sub> un cation de Ti<sup>4+</sup> étant au centre d'un octaèdre de six atomes d'oxygène. Les cristaux ne diffèrent que par l'arrangement des octaèdres et de leurs distorsions. Dans la forme anatase, chaque octaèdre est en contact avec huit autres octaèdres alors que dans la forme rutile, un octaèdre possède dix voisins. Les distances Ti-Ti sont plus grandes dans la forme anatase que dans la forme rutile alors que les distances Ti-O sont plus grandes dans la forme rutile que dans la structure anatase. L'anatase est moins dense que le rutile. Ce sont ces

différences de structure qui entraînent des différences de propriétés entre les deux formes. En effet, le rutile a plus de mal à adsorber l'oxygène. Ainsi, le piégeage des électrons est moins efficace [50].

### 1.5.5 Oxyde d'alumine :

L'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) est souvent employée comme support en catalyse. L'un des principaux domaines de son utilisation, on cite : la catalyse à trois voies (oxydation du monoxyde de carbone, des hydrocarbures et des oxydes d'azote) [51]. L'alumine n'est pas utilisée en tant que catalyseur car elle n'a pas des propriétés catalytiques intéressantes vis-à-vis de ces réactions, mais elle a des propriétés particulières qui en font d'elle un support idéal pour de telles applications. Tout d'abord, l'alumine est stable thermiquement ( $< 1000^\circ\text{C}$ ). Ce support possède une aire spécifique importante grâce à des procédés de synthèse particulière telle que la voie sol-gel. Cette importante surface spécifique permet une bonne dispersion des composants actifs du catalyseur, même pour des teneurs élevées. Elle présente également une grande surface de contact catalyseur/gaz, ainsi qu'une capacité accrue d'absorption d'eau. Pour ces raisons, l'alumine est un support privilégié dans la réaction du reformage montrant que l'alumine serait un support hydrophile présentant une mobilité d'OH tout à fait intéressante à partir de  $400^\circ\text{C}$ . C'est un très bon support de vaporeformage des hydrocarbures à des températures n'excédant pas  $400\text{-}500^\circ\text{C}$ . [52]

### 1.5.6 Oxydes mixtes titano-Alumine (Ti-Al-O)

Les oxydes de métaux mélangés sont définis comme des oxydes contenant deux ou plusieurs cations métalliques différents. Ils peuvent être binaires, ternaires et ainsi de suite par rapport au nombre de cations métalliques différents présents dans un oxyde. Les métallo-Alumine représentent une partie de la famille des oxydes mixtes. Les systèmes Métal-Ti-O mélangés sont des matériaux avancés largement utilisés dans de nombreux domaines de l'industrie, de la catalyse et de la céramique. Ces matériaux avec des propriétés acides, et / ou redox sont utilisés comme catalyseurs dans tous les domaines de la catalyse hétérogène, y compris le raffinage du pétrole, la synthèse des produits chimiques finis et la catalyse environnementale. [53]

### 1.5.7 Désactivation des catalyseurs :

Au cours de son fonctionnement, le catalyseur subit des altérations conduisant au blocage des centres actifs ; d'où leur disparition progressive. Cette désactivation est

## *Chapitre 1: Synthèse bibliographique*

---

essentiellement due, soit à la transformation structurale par agglomération et croissance des micro-cristallites de l'espèce catalytique, soit à un empoisonnement de la surface. En effet ; le catalyseur peut être contaminé par des substances contenues dans la charge à traiter qui s'absorbent sur les sites actifs menant à une désactivation rapide du catalyseur, ou par un dépôt de coke (dû à la formation de carbone pendant la réaction de dismutation), qui peut étouffer le catalyseur. [48]

*Chapitre II :*  
*Elaboration et méthodes de caractérisation des*  
*catalyseurs à base de Nickel*

## Chapitre II : Elaboration et méthodes de caractérisation des catalyseurs à base de Nickel

Ce chapitre est consacré aux méthodes et procédures expérimentales. Nous présenterons la méthode de synthèse des catalyseurs, ensuite les différentes techniques que nous avons utilisées pour la caractérisation de nos catalyseurs, ainsi que le dispositif qui nous a permis de réaliser le test catalytique.

### 2. Elaboration et caractérisation des catalyseurs à base de nickel :

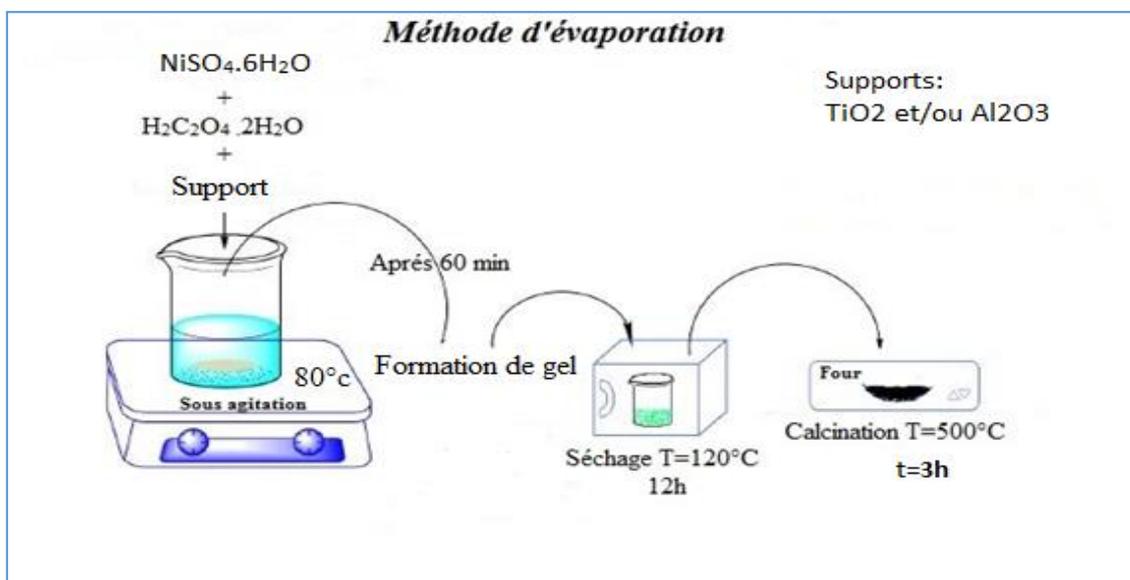
#### 2.1. Préparation des catalyseurs :

Plusieurs catalyseurs ont été préparés dans le but d'obtenir un catalyseur parent chargé entre 10 et 25% en poids de nickel  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  déposé sur le l'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$  et l'oxyde d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

##### 2.1.1. Préparation des catalyseurs par évaporation:

Les catalyseurs sont préparés par évaporation à  $80^\circ\text{C}$  par l'eau. Les deux solutions, la 1<sup>ère</sup> solution de nickel  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et la 2<sup>ème</sup> solution sulfate d'oxyde de titane  $\text{TiOSO}_4$  préalablement dissoute dans l'eau distillée pendant quelque minute sous une agitation moyenne.

Les deux solutions aqueuses sont mélangées sous agitation dans un bécher, en ajoutant une masse de l'acide oxalique avec un rapport de Ni/Acide oxalique = 1,7 dans le but d'améliorer la cohésion entre la phase active et le support utilisé. La solution obtenue est homogénéisée par agitation en même temps avec un barreau aimanté. L'excès de solvant est lentement évaporé sur une plaque chauffante jusqu'à la formation d'un gel. Le gel résultant est ensuite séché à  $120^\circ\text{C}$  dans une étuve pendant 12h puis calciné dans un four à  $500^\circ\text{C}$  pendant 3h. **Figure 2.1**



**Figure 2.1** : Schéma de préparation des catalyseurs NiO supporté.

## *Chapitre II : Elaboration et méthodes de caractérisation des catalyseurs à base de Nickel*

---

### 2.1.2. Préparation des catalyseurs oxydes mixtes par Co-précipitation :

L'hydroxyde mixte de sulfate d'oxyde de titane et d'oxyde d'aluminium  $TiOSO_4-Al_2O_3$  est obtenu par Co-précipitation par l'ajout d'une solution  $NH_4OH$  à 30 % jusqu'à un pH =10. Les volumes respectifs des deux solutions précurseurs de Ti et Al sont fixés de telle sorte à obtenir un oxyde mixte avec un rapport  $TiO_2/Al_2O_3=75/25$  et 50/50. Le gel obtenu est lavé avec l'eau distillée afin d'éliminer les ions  $Cl^-$  en excès, suivi d'une filtration et d'un séchage à  $110^\circ C$ .

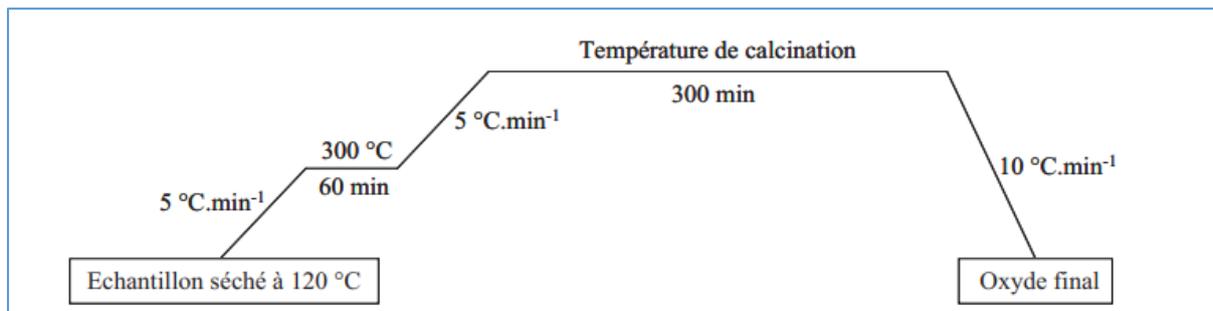
Nous avons également préparé de la même manière séparément les hydroxydes d'aluminium et de titane.

### 2.1.3. Traitement thermique :

La valeur de la température finale joue un grand rôle dans la localisation et la taille de particules obtenues et l'ajustement de la texture et l'obtention d'une bonne résistance mécanique. Par exemple il est montré que la meilleure dispersion est obtenue après une calcination de  $500^\circ C$  pour les catalyseurs à base de Nickel. Nous résumons par le **tableau 2.1** les catalyseurs préparés ainsi que leur désignation. La **figure 2.2** résume également la méthodologie de calcination de ces catalyseurs.

**Tableau 2.1 :** Désignation des différents catalyseurs préparés.

Catalyseurs préparés	Désignation
10% Ni/ $Al_2O_3$	10Ni-Al
25% Ni/ $Al_2O_3$	25Ni-Al
10% Ni/ $TiO_2$	10Ni-Ti
25% Ni/ $TiO_2$	25Ni-Ti
10% Ni/50Al-50 $TiO_2$	10 Ni/Al- $TiO_2$ (50-50)
25% Ni/50Al-50 $TiO_2$	25 Ni/Al- $TiO_2$ (50-50)
10% Ni/75Al-50 $TiO_2$	10 Ni/Al- $TiO_2$ (75-50)
25% Ni/75Al-50 $TiO_2$	25 Ni/Al- $TiO_2$ (75-50)



**Figure 2.2 :** Protocole de calcination des supports.

## 2.2. Caractérisation physico-chimique des catalyseurs

Dans ce chapitre nous décrirons succinctement les techniques utilisées pour caractériser les différents catalyseurs préparés puis en détail le montage expérimental mis au point pour mettre en œuvre la réaction de conversion chimique de glycérol.

### 2.2.1. Adsorption d'azote (N<sub>2</sub>)

Les mesures des surfaces spécifiques des catalyseurs ont été déterminées par physisorption d'azote en utilisant la méthode Brunauer, Emmet et Teller (BET). Cette méthode BET [54] permet de quantifier le volume adsorbé sous forme de monocouche à partir des premiers points de l'isotherme d'adsorption puis d'en déduire la surface spécifique de l'échantillon. La méthode BET repose sur l'adsorption en multiples couches de molécules de diazote à 77 K. La quantité de gaz adsorbé augmente avec la pression. Il est alors possible de tracer l'isotherme d'adsorption et d'en déduire la quantité de gaz adsorbé sous forme de monocouche.

Les mesures ont été effectuées au centre de recherche scientifique et technique en analyses physico-chimique à Bous Ismail, à l'aide d'un appareil micromeritics ASAP 2020. Dans un premier temps, une masse connue de solide, de l'ordre de 200 à 250 mg, est introduit dans une cellule spécifique puis chauffée à 400°C pendant 5 heures sous vide. La cellule est ensuite placée sur le poste de mesure. Les processus d'adsorption et de désorption sont suivis par mesure de la variation de la conductivité thermique d'un flux gazeux composé d'azote (adsorbat) à 99.9 % et de 70% d'hélium (gaz vecteur) à 99.9 %.

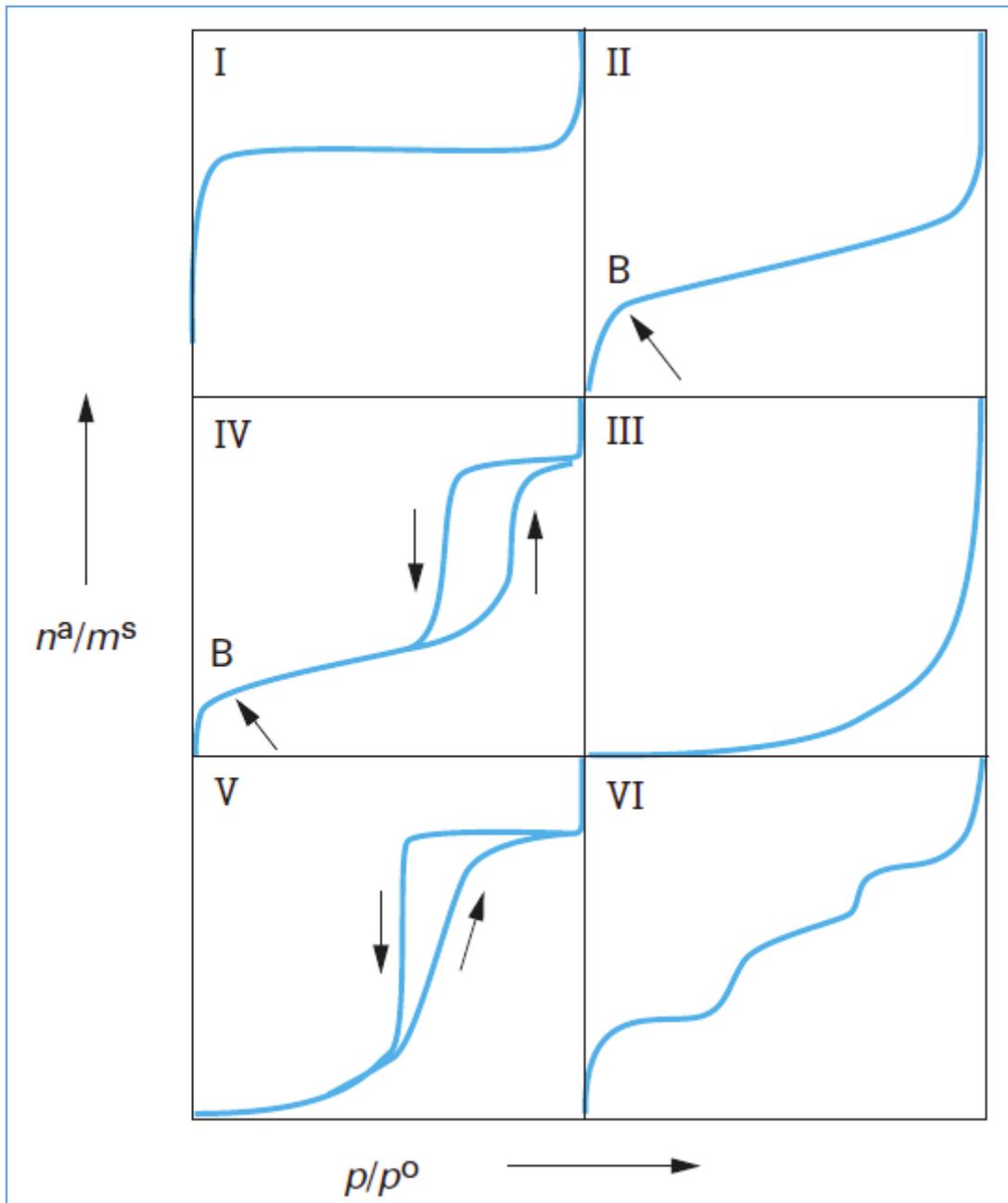
Le volume poreux est déterminé en considérant la condensation capillaire de l'azote dans les pores de l'échantillon. Cette condensation se produit tout d'abord dans les pores les plus petits, puis les plus grands. La méthode BJH [55] (Barrett, Joyner et Halenda) permet alors d'estimer la distribution de la taille des pores à partir des isothermes de désorption. Les

**Chapitre II : Elaboration et méthodes de caractérisation des catalyseurs à  
base de Nickel**

---

pores de diamètre supérieur à 50 nm sont qualifiés de macropores. A l'inverse, les pores de taille inférieure à 2 nm sont appelés micropores. La famille intermédiaire regroupe les mésopores.

L'analyse de la forme de l'isotherme et de l'hystérésis entre l'adsorption et la désorption apporte des informations sur la morphologie de l'échantillon étudié. Cette analyse peut être faite à l'aide de la classification des isothermes d'adsorption physique de l'IUPAC [56]. Cette classification comprend six familles d'isothermes **figure 2.3**.



**Figure. 2.3** Les types d'isothermes ( $P/P_0$  en abscisse, et en ordonnée le volume de gaz absorbé en  $cm^3/g$  de solide).

## *Chapitre II : Elaboration et méthodes de caractérisation des catalyseurs à base de Nickel*

---

- ✓ L'isotherme d'adsorption de type I est obtenue avec des adsorbants non poreux ayant uniquement des micropores qui se remplissent à des pressions d'autant plus basses que leur largeur est plus faible.
- ✓ L'isotherme d'adsorption de type II est obtenue avec des adsorbants non poreux ou macroporeux. Elle est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire.
- ✓ L'isotherme d'adsorption de type IV a la même allure que l'isotherme d'adsorption de type II pour les pressions relatives basses. Pour les pressions plus élevées, elle est caractérisée par un palier de saturation dont la longueur est très variable (parfois réduit à un point d'inflexion) ; cet isotherme d'adsorption est obtenu avec des adsorbants méso poreux dans lesquels se produit une condensation capillaire. L'adsorption de l'azote condensé par capillarité dans les méso pores n'est pas réversible et une hystérèse est généralement observée à la désorption.
- ✓ Les isothermes d'adsorption de type III et V sont beaucoup plus rares : elles diffèrent des isothermes d'adsorption de type II et IV aux pressions les plus faibles. Ce changement de courbure du début de l'isotherme d'adsorption est interprété par le fait des interactions adsorbant/adsorbat faibles. L'isotherme d'adsorption à marches de type VI est observée dans le cas de l'adsorption par des surfaces énergétiquement homogènes sur lesquelles les couches adsorbées se forment les unes après les autres.
- ✓ L'isotherme d'adsorption de type VI, ce type d'isotherme en « marches » est très rare : il ne se rencontre que pour des surfaces très homogènes.

### 2.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)

Cette technique permet de déterminer les diverses phases cristallines présentes dans un échantillon. Les mesures ont été effectuées au centre de recherche scientifique et technique en analyses physico-chimique à Bou Ismail, à l'aide d'un appareil D8 ADVANCE BRUKER. Les diffractogrammes sont exploités avec le logiciel EVA, l'identification des phases se fait à partir de la base de données JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

#### ➤ Principe

La méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X de longueur d'onde ( $\lambda$ ) connue sur un échantillon. Le faisceau est diffracté par les plans cristallographiques. Les conditions de diffraction suivent la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} * \sin\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

Avec :

## *Chapitre II : Elaboration et méthodes de caractérisation des catalyseurs à base de Nickel*

---

$d_{hkl}$  : distance réticulaire

$\theta$ : Angle de Bragg (rad)

$\lambda$  : Longueur d'onde du faisceau incident (Å), dans notre cas  $\lambda = 1,5406$  nm

$n$  : ordre de diffraction des raies.

### ➤ Conditions d'analyses

Les tailles de particules ont été estimées à partir de données DRX en utilisant la formule de Scherrer:

$$D = 0,9\lambda / [(2\theta) FWHM \cos\theta] \quad (2.2)$$

Où est la taille du domaine, et  $\theta$  l'angle du pic de Bragg (FWHM: pleine largeur à la moitié du maximum). Cette formule a été appliquée aux pics liés aux plans cristallins. La taille moyenne des cristallites peut être évaluée à partir de l'élargissement des raies de diffraction selon la relation de Debye-Scherrer :

$$L_{hkl} = k\lambda[\beta \cos(2\theta/2)] \quad (2.3)$$

Avec :

$L_{hkl}$  : Taille moyenne des cristaux dans la direction hkl, exprimée en Å,

$k$  : Constante caractéristique de l'appareil,

$\lambda$ : Longueur d'onde du rayonnement X monochromatique incident (en Å),

$\beta$  ; Largeur angulaire des raies à mi-hauteur du pic de diffraction relatif au plan réticulaires (hkl), exprimée en radian,

$\theta$  : Angle de Bragg au sommet de la raie, exprimé en degrés.

### 2.2.3. Spectroscopie infrarouge en transmission (IR)

La spectroscopie IR est une technique d'analyse permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans un échantillon et d'en caractériser les groupements moléculaires afin d'obtenir de nombreuses informations sur la conformation et les éventuelles interactions. La région infrarouge est localisée entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes. Le domaine infrarouge s'étend de 0,8  $\mu\text{m}$  à 1000  $\mu\text{m}$ . Il comprend 3 zones : le proche infrarouge (0,8 à 2,5  $\mu\text{m}$  soit 12500-4000  $\text{cm}^{-1}$ ), le moyen infrarouge (2,5 à 25  $\mu\text{m}$  soit 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) et le lointain infrarouge (25 à 1000  $\mu\text{m}$  soit 400-10  $\text{cm}^{-1}$ ). Les différents

## *Chapitre II : Elaboration et méthodes de caractérisation des catalyseurs à base de Nickel*

---

mouvements de vibration de la molécule ou du cristal étudié vont se traduire par un spectre en nombre d'onde qui est caractéristique des constantes de force des liaisons chimiques [57].

Le spectre infrarouge représente l'absorbance « A » en fonction de la longueur d'onde «  $\lambda$  » qui est traditionnellement exprimée sous la forme du nombre d'onde «  $\nu$  ».

$$\nu = 10^4 / \lambda \text{ en cm}^{-1} \text{ Avec } \lambda \text{ en } \mu\text{m.}$$

### ➤ Mode opératoire

Les spectres infrarouges ont été enregistrés à température ambiante sur un spectromètre FTIR Nicolet 710 (Université Blida 1). 5 mg d'échantillon séché ont été mélangés avec 100 mg de KBr sec et pressés dans un disque (600 kg / cm<sup>2</sup>). Les données ont été collectées en mode transmission.

### 2.3. Tests catalytiques

#### 2.3.1. Réactions de décomposition des alcools

Beaucoup de travaux ont été consacrés à l'étude de la détermination de l'acidité des catalyseurs solides. Parmi les techniques d'analyses :

- la méthode des indicateurs colorés,
- la mesure de la quantité d'amines de différents pK<sub>b</sub> et désorbées à différentes températures,
- l'analyse des spectres infra- rouge d'amines chimisorbées,
- mesure de l'acidité du support par décomposition des alcools.

Ces techniques de caractérisation sont complémentaires et aucune d'elles n'est suffisante pour caractériser correctement l'acidité de surface d'un solide (nombre de sites acides, force d'acidité)

Dans notre travail, nous nous sommes proposé de mesurer l'acidité de nos catalyseurs par la conversion de l'éthanol. La réaction peut conduire par déshydratation à l'éthylène correspondant lorsqu'il y a présence de sites acides de Bronsted et par déshydrogénation à acétaldéhyde correspondante lorsqu'il y a des sites métalliques ou des sites d'oxydoréduction. La réaction s'écrit alors : [58]

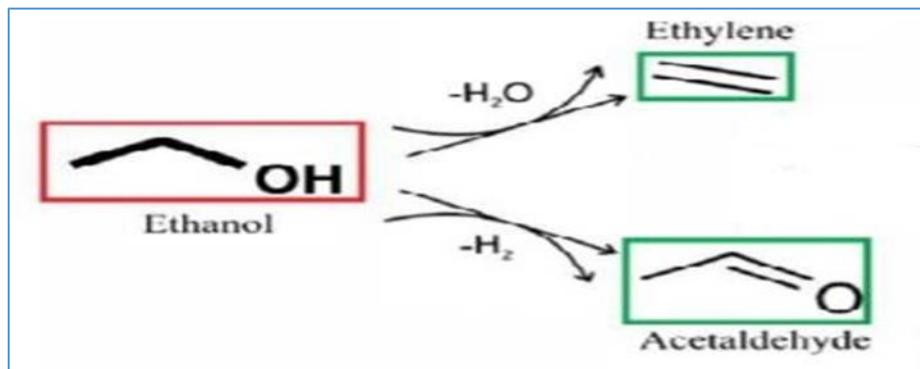


Figure 2.4 : réaction de transformation d'éthanol. [58]

Le test catalytique est réalisé à des températures de réaction allant de 200 °C à 400 °C et un débit gazeux stabilisé à 0,020 l/min. Le réactif est introduit dans un piège (3) puis entraîné sous forme de vapeur par un gaz vecteur inerte (Azote (1)) vers le réacteur (5) où se trouve le catalyseur (50mg). Le réacteur est chauffé à l'aide d'un four tubulaire (6) dont la température est régulée à l'aide d'un régulateur de température (7). Le schéma du dispositif expérimental est schématisé par la figure 2.5. La pression de vapeur du réactif est déterminée par la température du saturateur dans lequel plonge le piège (4).

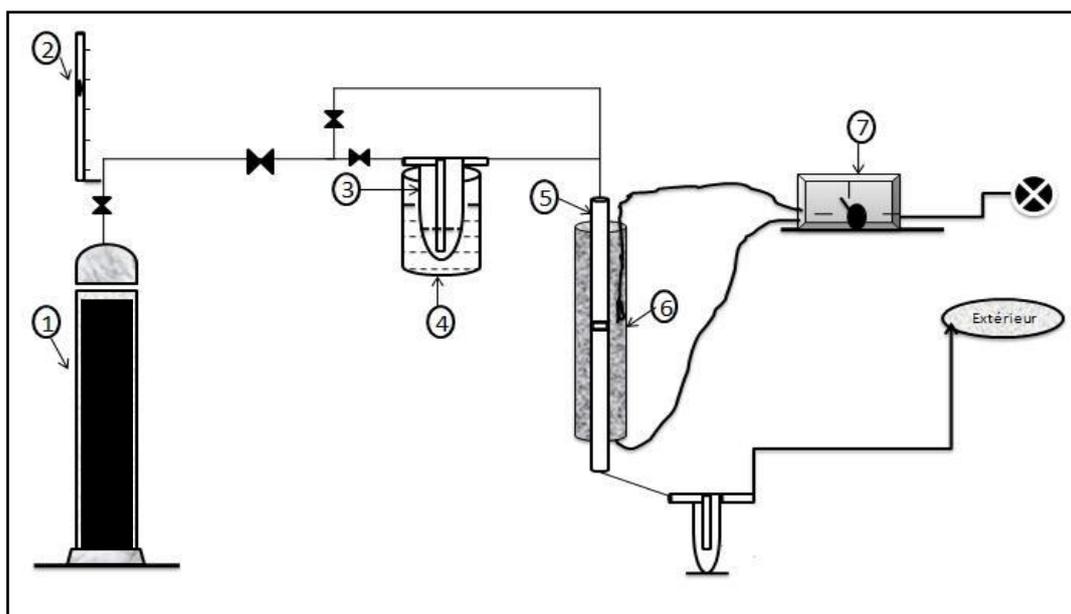


Figure 2.5: Dispositif expérimental pour les tests de conversion de l'alcool.

- (1) azote (2) régulateur de débit (3) réactif (4) un piège d'alcool (5) réacteur  
(6) four tubulaire (7) régulateur de température.

Les produits de la réaction sont prélevés sous forme gazeuse à l'aide de micro seringues chaque 10 min et analysés par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'un CPG

## *Chapitre II : Elaboration et méthodes de caractérisation des catalyseurs à base de Nickel*

SHIMADZU type GC 17A muni d'un détecteur FID et une colonne capillaire (OV 1701.CB.0, 25) de diamètre intérieur 0,25mm et une longueur 25m. Pour la séparation des produits et des réactifs nous avons fixé les conditions opératoires suivantes :

- Température du détecteur = 220°C, Température de l'injecteur= 200°C.
- Débit de gaz vecteur (azote) de 32ml/min et une pression de 80 kPascal.

La durée d'une analyse chromatographique est d'environ 7à 10 minutes dans des conditions isothermes à 30 °C.

### 2.3.2. Test de conversion de glycérol

#### Description du montage

Le montage du système catalytique utilisé pour la conversion du glycérol a été mis au point au laboratoire des applications énergétiques de l'hydrogène, Université de Blida 1, (Algérie). Le schéma de ce dispositif catalytique est présenté sur la **figure 2.6**.



**Figure 2.6 :** Dispositif expérimental de reformage catalytique du glycérol.

## *Chapitre II : Elaboration et méthodes de caractérisation des catalyseurs à base de Nickel*

---

### ✚ Le réacteur de préchauffage (RC):

Un réacteur d'un diamètre de 1.5cm et une hauteur de 45cm enveloppé d'un four cylindrique équipée d'un régulateur de température garnie en marbre traitée [broyage, tamisage, (amplitude 0.8mm/'g', temps 20min, série de tamis 4mm jusqu'à 0,8mm)] de diamètre >4mm, la hauteur de garnissage est 22.5cm (1/2 réacteur).

### ✚ Le réacteur (R) :

Le réacteur utilisé est un réacteur en acier d'une hauteur de 25cm et 1cm de diamètre, un lit catalytique (extrédues d'alumine de 2mm de diamètre), permet de soutenir la poudre de catalyseur dans le réacteur qui est placé à l'intérieur d'un four électrique, la température est contrôlée par un thermocouple placé au centre du lit catalytique.

Les catalyseurs élaborés sont testés dans la réaction de reformage du glycérol avec un rapport massique glycérol/eau égal à 1/4 , les mélange liquide est entraîné par l'azote(0.060 l/min) vers un réacteur de préchauffage à 120°C , qui permet de transformer le réactif de la phase liquide en phase gazeuse à l'aide de garnissage qui augmente la surface de contact ainsi que le temps de passage , avant chaque réaction le catalyseur est préalablement réduit à pression atmosphérique à 300°C pendant 1h sous gaz d'hydrogène puis on envoie le mélange réactionnel glycérol/eau avec un débit de 3,5ml/h , le courant d'effluent sortant du réacteur contenant encore l'azote, les oxydes de carbone, et les produits non condensés est prélevé avec des micro-seringues ainsi que les produits condensables de la réaction qui sont condensés en passant à travers un réfrigérant et analysés à l'aide d'une chromatographie en phase gazeuse par un CPG SHIMADZU type GC 17A muni d'un détecteur FID et une colonne capillaire (OV 1701.CB.0,25).

Les conditions chromatographiques pour l'analyse du mélange gazeux sortant du réacteur, sont présentées dans le tableau 2.2. Après la mise au point du test catalytique et de la méthode d'analyse, nous avons vérifié qu'en absence de catalyseur, le réacteur étant chargé avec du quartz de même granulométrie, la conversion restait faible sur toute la plage de température utilisée.

## *Chapitre II : Elaboration et méthodes de caractérisation des catalyseurs à base de Nickel*

**Tableau.2.2** : Principales caractéristiques de la chaîne d'analyse chromatographique.

Caractéristiques CPG	GC 17A
Remplissage	OV 1701.CB.0, 25
Longueur	25 m
Diamètre	0,25 mm
<b>Température (°C)</b>	
Four	40
Détecteur	220°C
Injecteur	200°C
Gaz vecteur	G=32 ml/min
N <sub>2</sub>	P=82Kpascal
Détecteur	Ionisation de flamme

- Programmation du four : 40°C (0min) 15°C/min 120°C (0min) 40°C/min 220°C (0min)
- La durée d'une analyse chromatographique est d'environ 18 minutes.
  - ✓ Les catalyseurs préparés ont été testés dans la gamme de 325 à 400°C,

### 2.4. Exploitation des résultats catalytiques :

- ✓ Taux de conversion du glycérol à un instant t :

Le taux de conversion du glycérol à un instant t est défini comme étant le rapport entre la quantité du glycérol ayant réagi et la quantité introduite, multiplié par un facteur 100, tel que :

$$(T.C)_t = \frac{\text{quantité du gly ayant réagit}}{\text{quantité du gly introduite}} \times 100$$

L'intégrateur couplé au CPG nous donne directement la composition massique de l'échantillon. Le taux de conversion se déduit directement par la relation suivante :

$$(T.C) = 100 - (\%gly. non réagi)$$

- ✓ Sélectivité en produit i à l'instant t :

On définit une sélectivité vis-à-vis d'un produit i par le rapport de la quantité i formée par la quantité du glycérol ayant réagi multiplié par un facteur 100. Soit :

$$(S_i) = \frac{\text{produit formé}}{\text{gly. ayant réagi}} \times 100$$

## ***Chapitre III : Résultat et discussion***

Dans ce chapitre, on présente les différents résultats obtenus durant les tests catalytiques ainsi que les caractérisations des catalyseurs, et aussi les discussions liées pour chaque résultat.

### 3. Caractérisation physico-chimique des catalyseurs préparés :

Différents analyses physico-chimiques sont effectuées sur les échantillons préparés: la mesure de la surface spécifique et du volume poreux, la diffraction des rayons X, la spectroscopie FTIR et la mesure de l'acidité par test de décomposition de l'éthanol.

#### 3.1. Propriétés texturales :

##### 3.1.1. Adsorption d'azote $N_2$ :

Environ 200 mg d'échantillon sont soumis à un traitement d'activation qui consiste en un dégazage sous vide ( $\approx 10^{-6}$  bar) à 120 °C pendant 1 heure puis à 400 °C pendant 4 heures. Cette procédure permet d'éliminer l'eau et les vapeurs emprisonnées dans les pores des solides. La cellule d'analyse est alors remplie de gaz inerte puis refroidie par un bain d'azote liquide. La pression partielle d'azote est alors augmentée progressivement dans la cellule par paliers dans l'intervalle  $P/P_0$  (0,001 à 0,995) et le volume gazeux adsorbé est enregistré. Une fois que la pression partielle d'azote est égale à la pression atmosphérique, l'azote adsorbé est désorbé progressivement par paliers. Les données ont été traitées suivant la méthode décrite par Barrett, Joyner et Halenda (BJH). La **figure 3.1** schématise les isothermes obtenues sur les échantillons 25Ni/Al et 10Ni/Ti, et sur la **figure 3.2** les isothermes obtenues sur les échantillons 25Ni /Al-Ti (50-50) et 25Ni /Al-Ti (75-50).

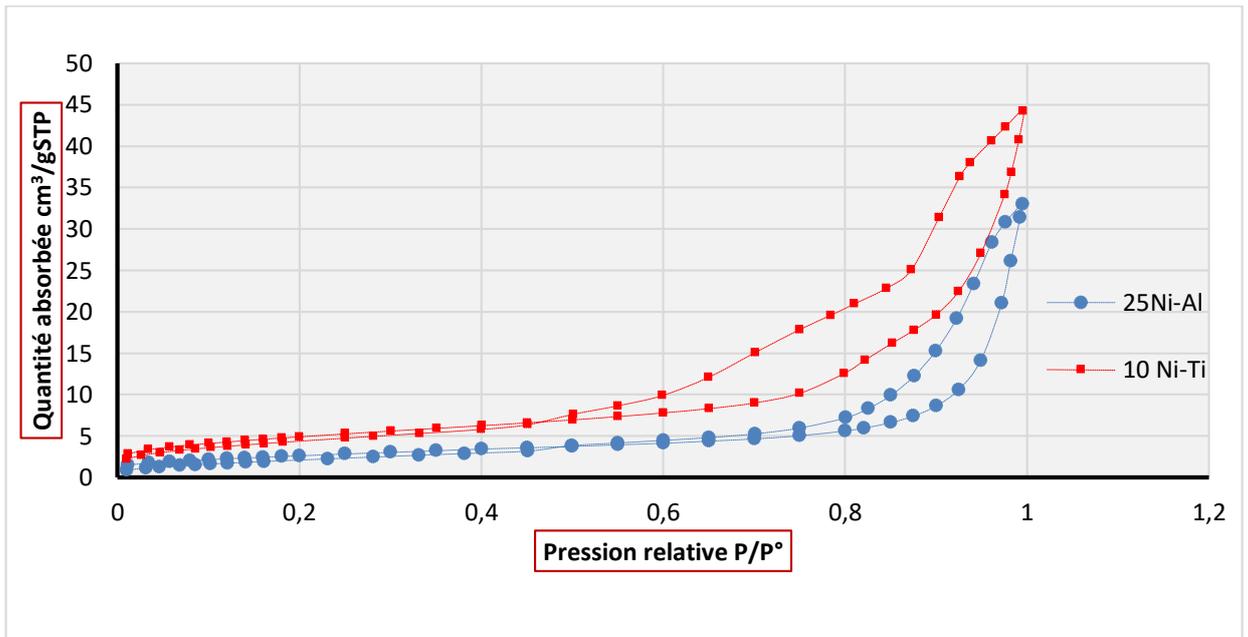


Figure 3.1 Isothermes d'adsorption-désorption obtenues sur les échantillons (a) 25Ni/Al et (b) 10Ni/Ti.

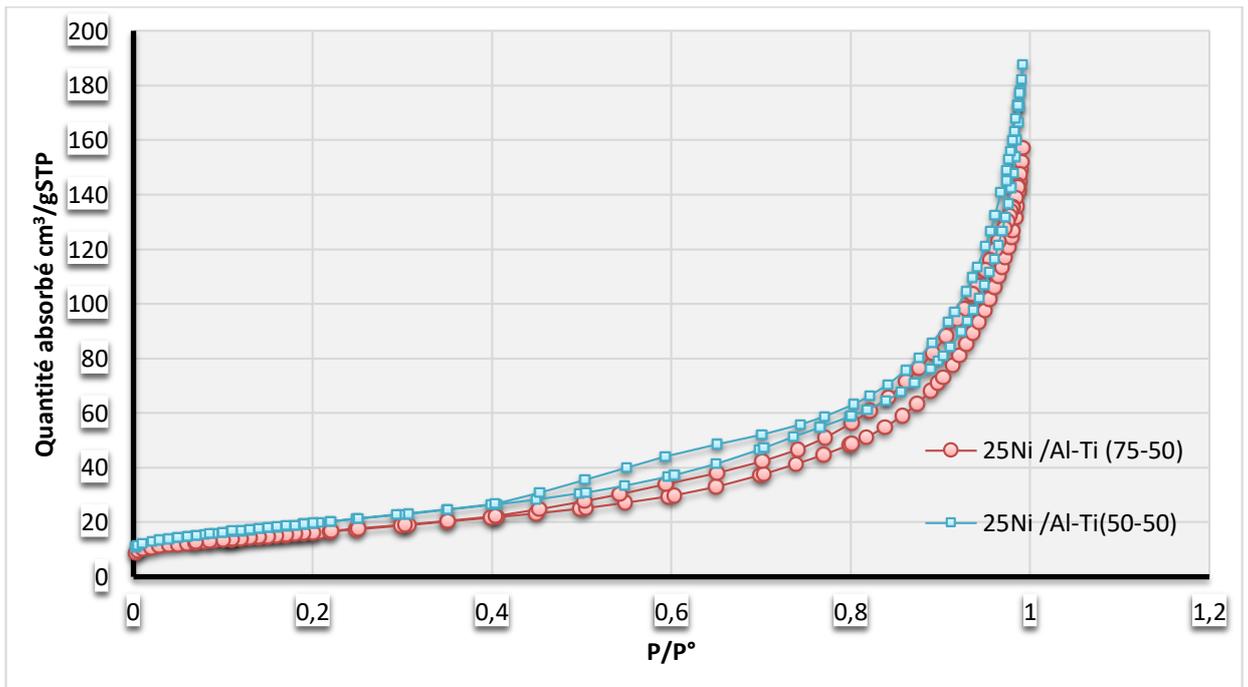


Figure 3.2 Isothermes d'adsorption-désorption obtenues sur les échantillons (c) 25Ni /Ti-Al (50-50) et (d) 25Ni /Ti-Al (75-50).

Les isothermes d'adsorption de N<sub>2</sub> sur les différents catalyseurs à base de nickel obtenues sont du type IV selon la classification d'IUPAC. [56] Ces isothermes sont exploitées par les différents modèles (BET, BJH, t-plot) pour mesurer leurs propriétés texturales (surface spécifique, diamètre moyen des pores et volume poreux). Les résultats de ces mesures sont résumés sur le **tableau 3.1** qui suit.

**Tableau 3.1.** Composition chimique et propriétés texturales des échantillons préparés par la méthode d'évaporation.

Catalyseurs	S <sub>BET</sub> <sup>(a)</sup> (m <sup>2</sup> /g)	Diamètre de pores (Å) <sup>(b)</sup>	Volume poreux <sup>(c)</sup> V <sub>P</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
NiO	15	-	-
TiO	47	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	102	-	-
25Ni-Al	12.5	166	0,05
10Ni-Ti	25	101	0,07
25Ni/Al-Ti (50-50)	38	146	0,13
25Ni/Al-Ti (75-25)	60	144	0,26

Ni, Ti et Al sont des échantillons de référence [58].

<sup>a</sup> Surface spécifique calculé par la méthode BET ;

<sup>b</sup> Taille moyenne des pores, calculée en appliquant la méthode BJH sur les branches de désorption des isothermes.

<sup>c</sup> Volume de pores à un seul point, calculé à partir de l'isotherme d'adsorption à P / P<sub>0</sub> = 0,99.

On observe que la surface spécifique et le volume poreux sont relativement faible mais fortement dépendants du rapport Ni/support. Ainsi, les surfaces et les volumes de pores des échantillons diminuent considérablement lorsque la teneur en Ni dans les échantillons augmente. Pour les deux échantillons de 25Ni/Ti-Al (50-50) et 25Ni/Ti-Al (25-75) la surface spécifique est de 38 m<sup>2</sup>/g et 60 m<sup>2</sup>/g respectivement. Cette surface dépend de la teneur en Alumine (de 25 à 50%) dans les échantillons.

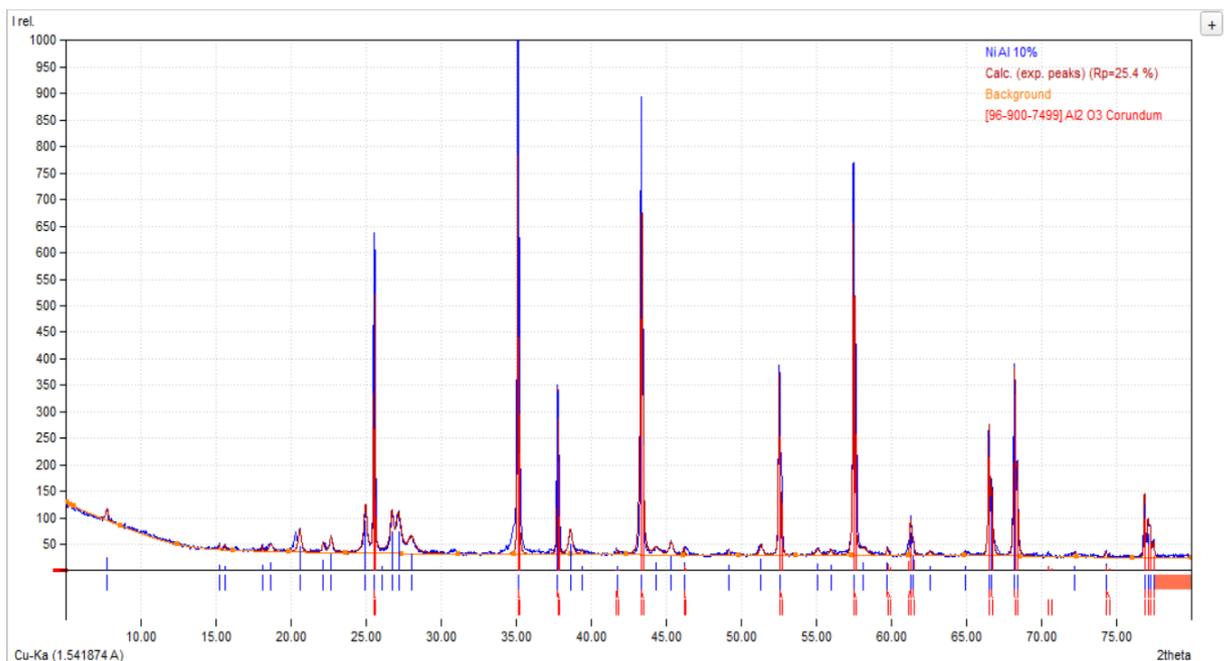
On montre ainsi que l'ajout de nickel (Phase active) et le traitement thermique ont provoqué une diminution très importante de la surface spécifique du catalyseur résultant. Dans le cas de la teneur en 25 % de NiO par exemple, on observe une baisse de l'ordre de 70 à 80% de la surface spécifique des supports Al, Ti, et Ti-Al.

Cette diminution est due au blocage de la porosité du support par la présence de cristaux NiO et également à la surface superficielle inférieure des particules NiO. Cependant, l'addition d'oxyde de nickel à l'oxyde de titane a à peine modifié la surface par rapport au support pur.

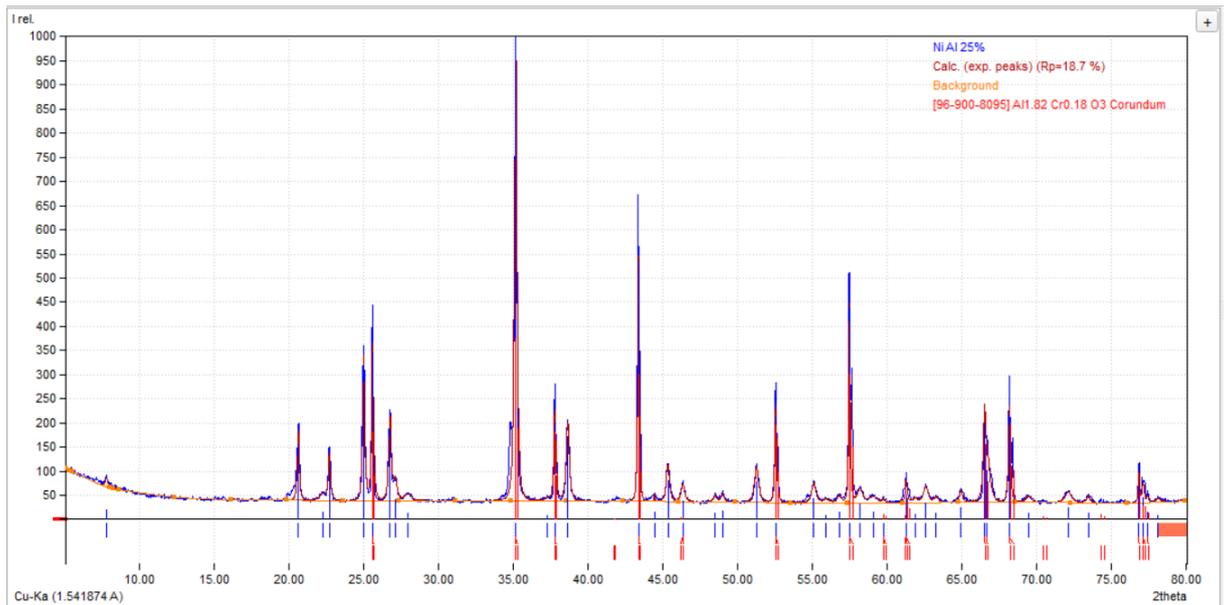
Par, contre, la forme des hystérésis caractérisé par une condensation capillaire dans l'intervalle  $0,5 < P/P_0 < 1$  obtenues indique que les échantillons possèdent une structure méso poreuse. Les diamètres moyens de pores sont dans la plage de méso pores, entre 20 et 50 nm.

### 3.2.2 Analyses de diffraction des rayons X (DRX)

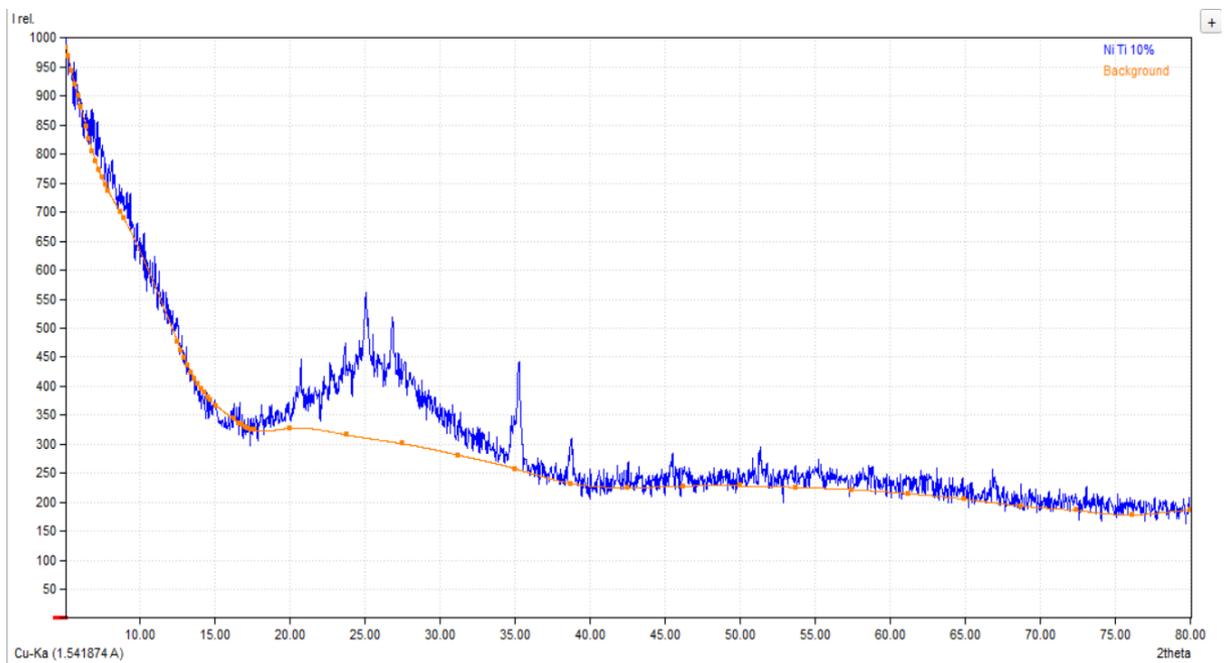
Les solides sont finement broyés et placés dans le porte-échantillon. La poudre est compressée de manière à présenter une surface la plus lisse possible. Les figures ci-dessus donnent les spectres DRX obtenus sur les échantillons 10Ni/Al, 25Ni/Al, 10Ni/Ti, 25Ni /Al-Ti (50-50) et 25Ni /Al-Ti (75-50).



**Figure 3.3** Diffractogramme à rayons X des échantillons (a)10Ni-Al



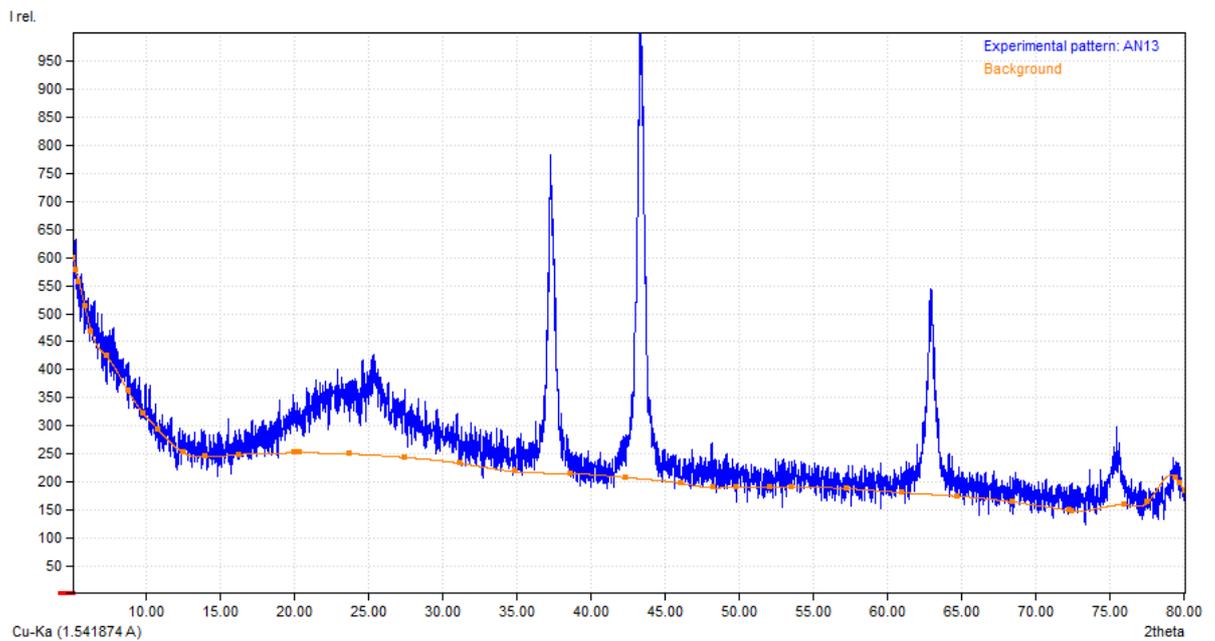
**Figure. 3.4** Diffractogramme à rayons X des échantillons 25Ni-Al



**Figure. 3.5** Diffractogramme à rayons X des échantillons 10Ni-Ti

L'analyse de ces spectres montre que la composition chimique des différents catalyseurs a une influence directe sur leur cristallisation.

Ses spectres de nickel sur alumine (10 et 25), la seule phase cristalline contenant du nickel observée est le Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS: 96-900-7499 ; JCPDS: 96-900-8095). [59] L'échantillon 10Ni-Ti présente une ligne de base amorphe sans autre réflexion caractéristique.



**Figure. 3.6** Diffractogramme à rayons X des échantillons 25Ni/Al-Ti (50-50)

Les catalyseurs à base de nickel sur support mixte Ti-Al-O avec de faibles charges de Ti (25% en poids) présentent des motifs de diffraction similaires.

Cependant, pour une charge de 50% de titane, l'apparition de pics correspondant au  $\text{TiO}_2$  en phase anatase (JCPDS: 96-152-6409) [60] est observée. De façon analogue à ce qui a été observé dans les supports purs, pour les charges de Ti faibles, le nickel est bien dispersé à la surface mixte Ti-Al.

On peut déduire que la méthode de préparation utilisée assure une bonne dispersion de la phase active dans la structure du support mixte.

Les analyses par diffraction de rayons X permettent de calculer la taille des cristallites, la composition en phase des catalyseurs préparés par la méthode d'évaporation. Les valeurs de la taille moyenne des cristaux en nm, sont présentées dans les **tableaux 3.2**.

**Tableau.3.2** La taille moyenne des cristaux par l'équation de Scherrer

Catalyseurs	D (nm) <sup>a</sup>
10Ni/Al	101,98
25Ni/Al	52,02
25Ni/Al-Ti (50-50)	51,20

<sup>a</sup> Estimation de la taille moyenne des cristaux par l'équation de Scherrer;

Suite à la tendance attendue, la taille moyenne des cristaux de NiO présentent la plus petite taille dans les catalyseurs à base de Ti-Al-O mixte.

### 3.2.3 Spectrométrie à Transformer de Fourier FTIR

La caractérisation des échantillons préparés par la méthode évaporation est complétée par spectroscopie Infrarouge. Cette dernière permet de détecter les différentes liaisons entre les atomes de l'oxyde mixte. Les Figure ci-dessus présentent les spectres infrarouges obtenus sur les échantillons calcinés à 500°C. Ces spectres FTIR sont enregistrés dans la gamme spectrale de 500-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

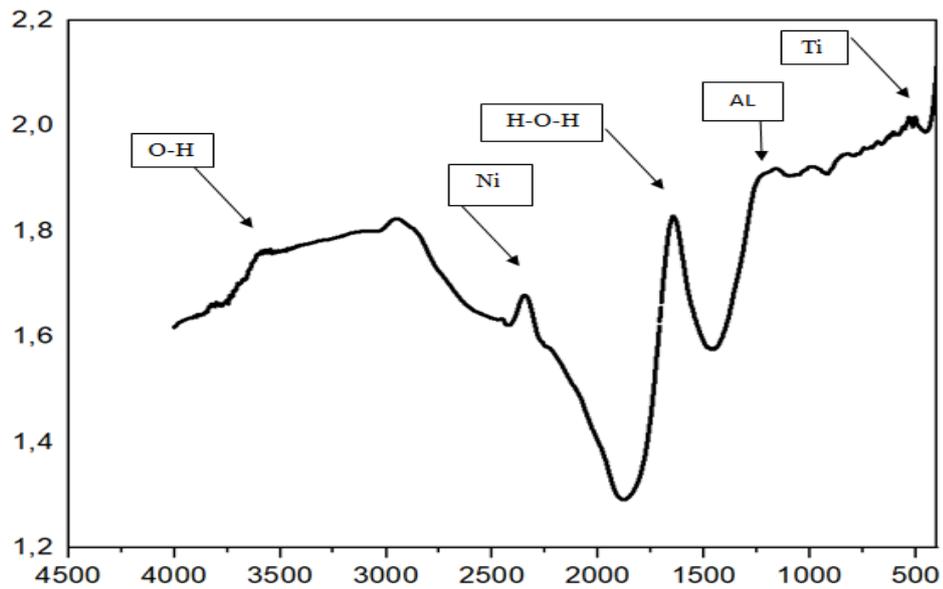


Figure. 3.7 Spectres FT-IR pour le catalyseur 25Ni /Al-Ti (75-25)

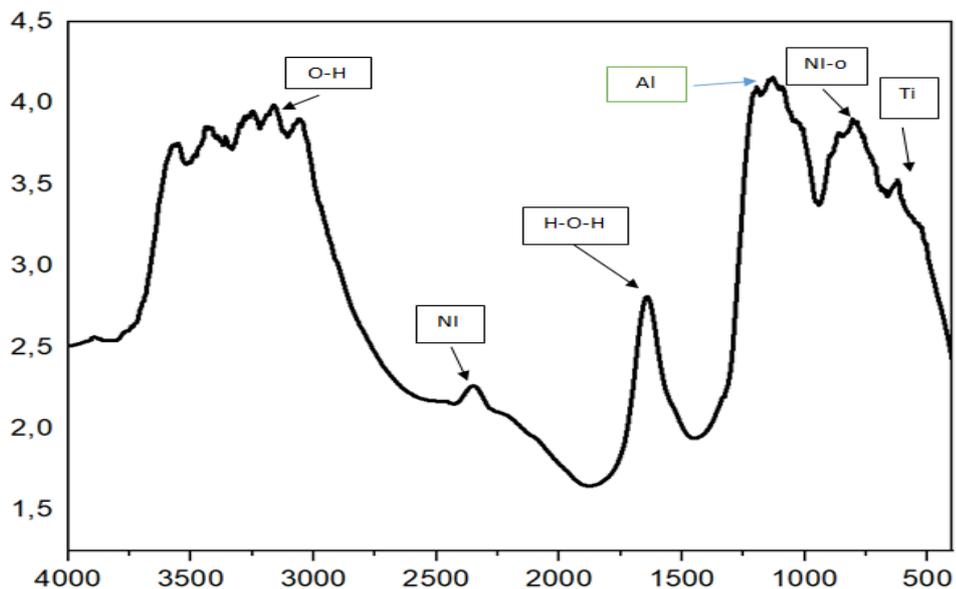


Figure. 3.8 Spectres FT-IR pour le catalyseur 25Ni /Al-Ti (50-50)

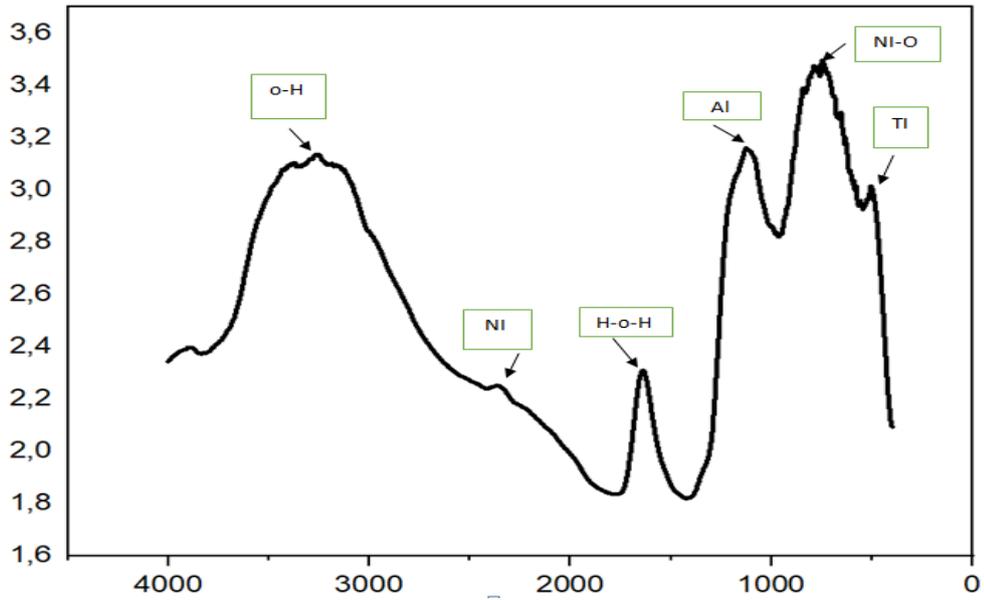


Figure.3.9 Spectres FT-IR pour le catalyseur 10Ni /Al-Ti (50-50)

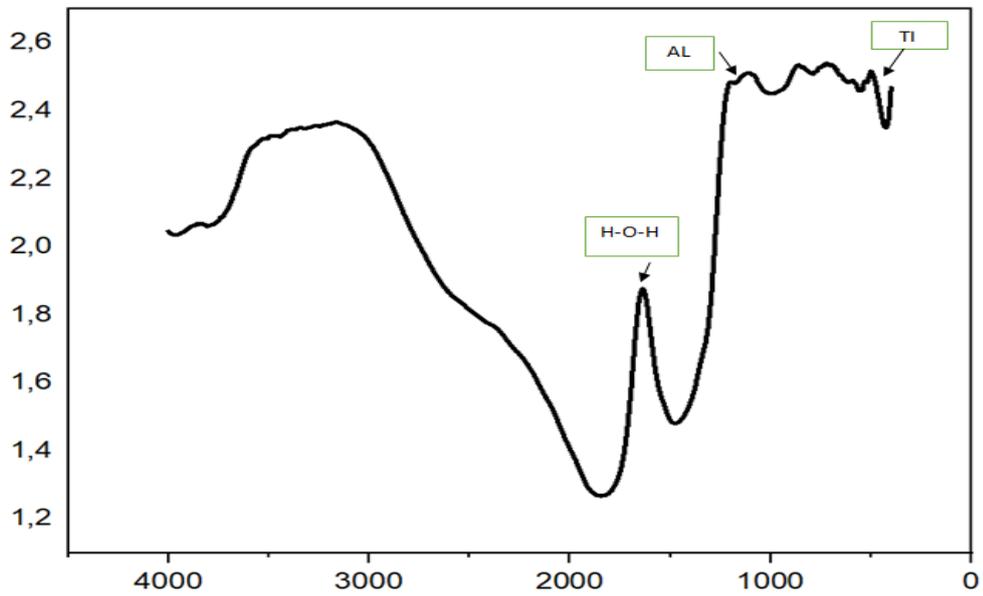


Figure.3.10 Spectre FT-IR pour le catalyseur 10Ni /Al-Ti (75-25)

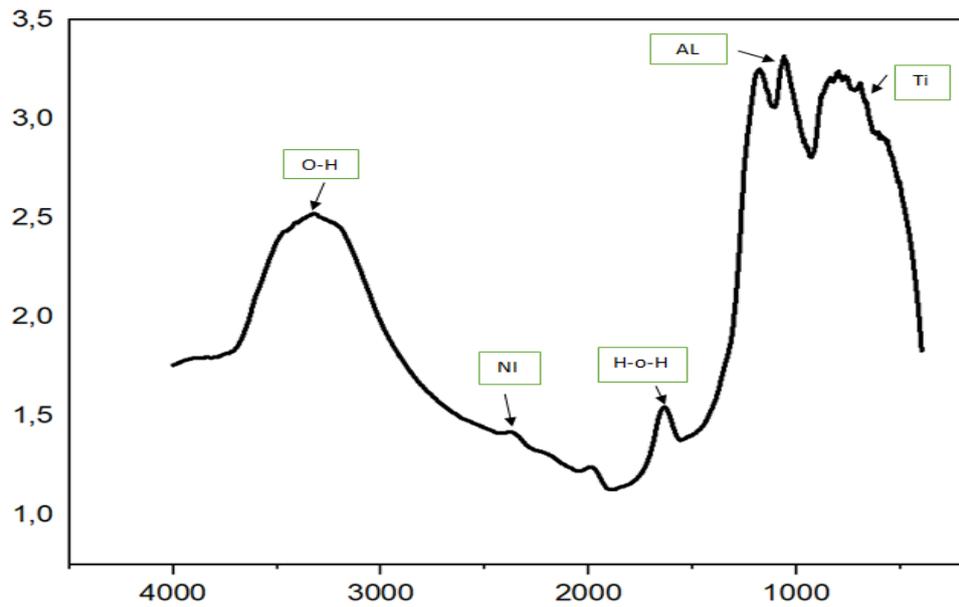


Figure.3.11 Spectres FT-IR pour le catalyseur 25Ni /Al

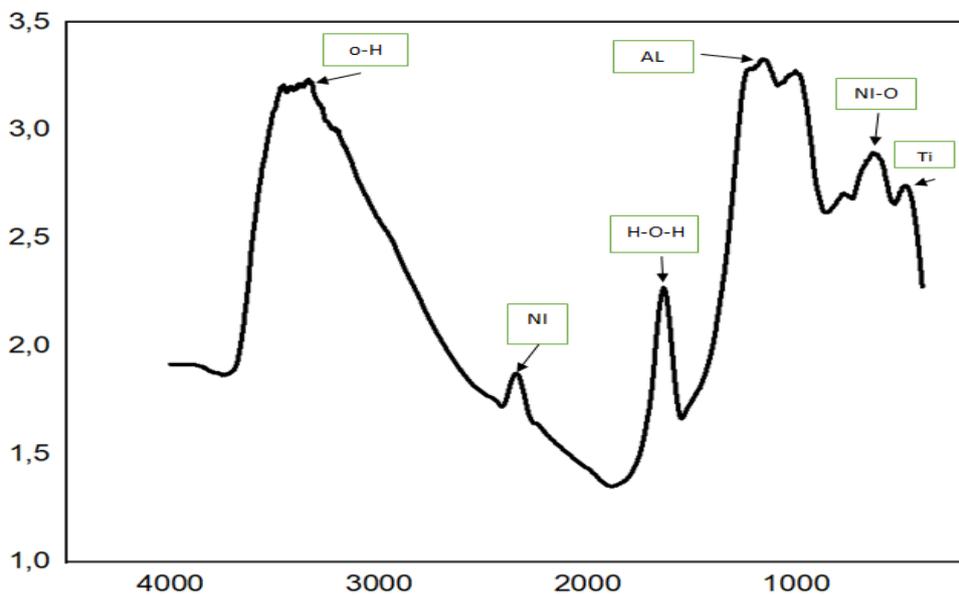


Figure.3.12 Spectres FT-IR pour le catalyseur 25Ni /Al

Les spectres IR montrent trois pics différents : une bande faible de nickel à 2300  $\text{cm}^{-1}$ , et une bande à 450  $\text{cm}^{-1}$  qui est attribué au titane. L'intensité des bandes caractéristiques des liaisons diminue avec l'augmentation de la charge de métal. Le signal relié à la présence de l'oxyde de nickel est caractérisé par une bande à 420  $\text{cm}^{-1}$ . On remarque que : aucun pic indiquant la présence de liaisons Ni-Al, Ni-Ti, n'est présent sur ces spectres.

Tous les catalyseurs montrent une bande à 1628  $\text{cm}^{-1}$  attribuée à la réflexion H-O-H des molécules d'eau physisorbé [58]. Un autre pic représentant les groupements OH est

observé à 3440 cm<sup>-1</sup>. Les bandes d'alumine et titane ne sont pas détectées selon les résultats de cette analyse.

### 3.4 Tests catalytiques

#### 3.4.1 Résultats obtenus de la conversion d'éthanol

La conversion de l'éthanol a été choisie comme réaction test de mesure de l'acidité de la série de catalyseurs préparée à base de Nickel. Les conditions opératoires sont:

- température: compris entre 300 et 375 °C,
- masse de catalyseur: W = 50 mg,
- débit de gaz vecteur : Q = 0,02 l/min.

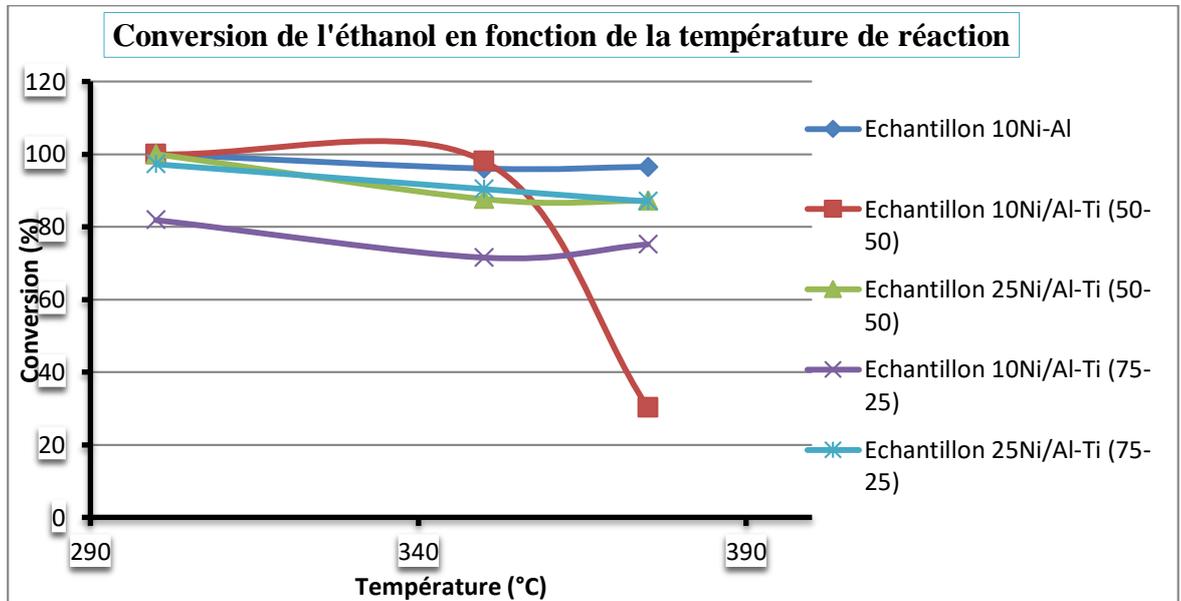
Les résultats de conversion de l'éthanol à différentes températures de réaction sur les catalyseurs à base de nickel calcinés à 500°C sont regroupés dans le **tableau 3.3**.

**Tableau. 3.3.** Conversion de l'éthanol et sélectivité en en fonction de température de la réaction

<b>Echantillon 10Ni-Al</b>			
<b>Conversion</b>	<b>Sélectivité</b>		<b>Température de la réaction (°C)</b>
Ethanol (%)	Ethylène (%)	Acétaldéhyde (%)	
100	100	0	300
96	98,05	1,75	350
96.5	31.55	66,22	375
<b>Echantillon 10Ni/Al-Ti (50-50)</b>			
100	68,05	29,15	300
98.11	55,55	10,14	350
30.24	70.43	25.87	375
<b>Echantillon 25Ni/Al-Ti (50-50)</b>			
100	96,58	1,41	300
87,7	88,12	11,87	350
87,23	95,24	4,75	375
<b>Echantillon 10Ni/Al-Ti (75-25)</b>			
81,88	63,81	36,19	300
71,55	52,81	5,94	350
75,20	77,59	22,43	375
<b>Echantillon 25Ni/Al-Ti (75-25)</b>			
97,27	62,95	33,93	300
90,44	92,56	4,50	350
87,02	83,11	5,48	375

➤ Effet de température sur la conversion de l'éthanol :

Les résultats de conversion de l'éthanol à différentes températures de réaction sur les catalyseurs à base de Nickel, sont présentés dans la **figure 3.13**.



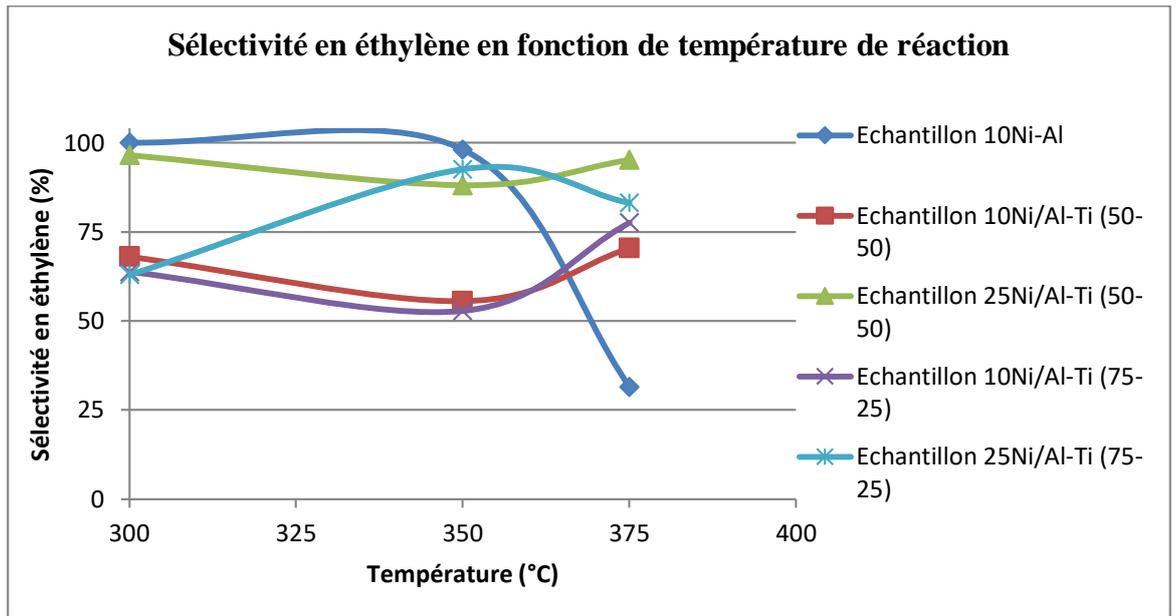
**Figure.3.13** Effet de la température de réaction sur le taux de conversion de l'éthanol.

Conditions expérimentales : W = 50 mg; débit gaz vecteur (N<sub>2</sub>) Q= 0.020 l/min.

On observe d'une façon générale, un taux de conversion élevé et stable à basse température (inférieure de 375°C). Une chute de conversion est observée à 375 °C sur le catalyseur 10Ni/Al-Ti (50-50), en raison de la formation de coke à la surface du catalyseur qui conduit à la désactivation du catalyseur. [61]

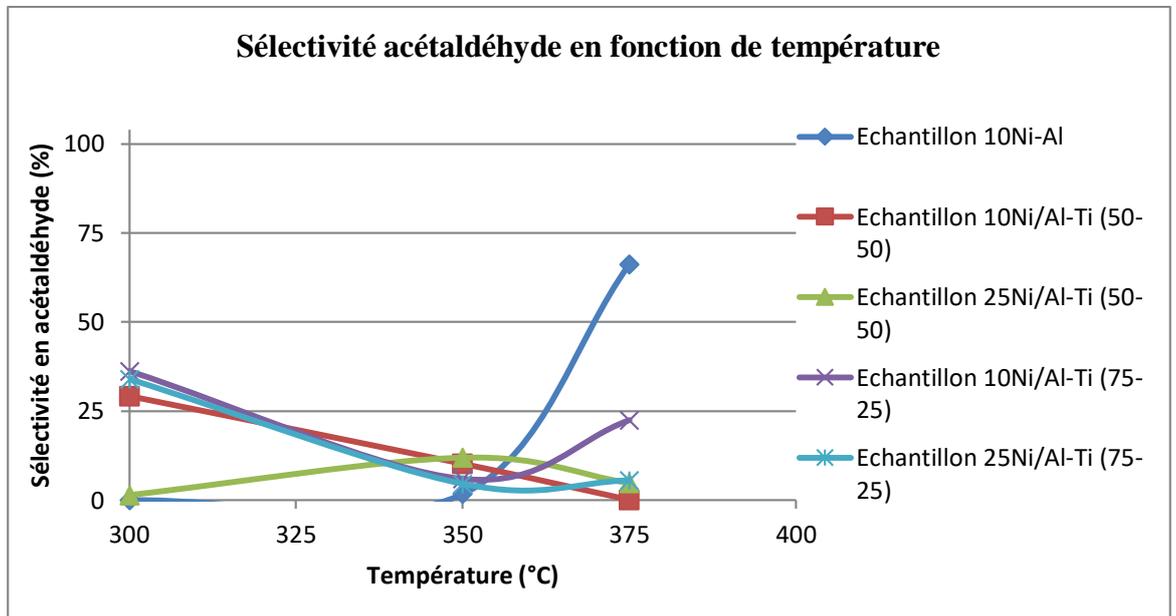
➤ Effet de température sur la sélectivité en produits de la réaction:

Les résultats de l'effet de la température sur la sélectivité en produits de la réaction et de la conversion de l'éthanol sur différents catalyseurs à base de nickel préparés par la méthode d'évaporation, sont présentés dans les **figures 3.14** et **3.15**.



**Figure 3.14** Effet de la température de réaction sur la sélectivité en éthylène

Conditions expérimentales : W = 50 mg; débit gaz vecteur (N<sub>2</sub>) Q= 0.020 l/min.



**Figure.3.15** Effet de la température de réaction sur la sélectivité en acétaldéhyde

Conditions expérimentales : W = 50 mg; débit gaz vecteur (N<sub>2</sub>) Q= 0.020 l/min.

La sélectivité en produit de déshydratation (Ethylène) est importante, par contre le produit de la déshydrogénation (Acétaldéhyde) présente une sélectivité faible, et ce quel que soit le catalyseur étudié.

On remarque que l'acidité du catalyseur Ni-Al diminue en fonction de temps ce qui indique soit la désactivation du catalyseur, traduit par la surface faible de catalyseur à base

de nickel (mesuré par la méthode BET), ce qui indique aussi la relation entre la méthode de préparation, la structure et texture de catalyseur et l'activité catalytique, soit le développement d'un caractère redox (la sélectivité en acétaldéhyde est importante à 375°C)

Pour les catalyseurs 25Ni/Al-Ti (50-50) et 25Ni/Al-Ti (75-25), on remarque que la conversion est plus importante (**figure 3.13**), et la sélectivité en éthylène meilleure. Ceci traduit de la bonne dispersion de la phase active (Nickel) sur le support mixte.

Par contre sur les échantillons à nickel (10%), si le taux de conversion est pratiquement identique quel que soit la température de la réaction comprise entre 300 et 375°C, la sélectivité en éthylène est meilleure. A l'inverse la sélectivité en acétaldéhyde est faible.

Cependant les meilleures sélectivités en acétaldéhyde sont obtenues à 375 °C sur les catalyseurs de 10Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> (75-25) et 10Ni /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui possède une sélectivité plus forte comparée aux autres catalyseurs, La formation l'acétaldéhyde et de l'éthylène à la température de 375°C dans notre résultat montre que les catalyseurs développent des propriétés redox de Lewis sur la surface du catalyseur. Ce qui conduit simultanément à la déshydratation et la déshydrogénation de l'éthanol.

Si maintenant on compare l'effet du support avec le même taux de nickel déposé, on remarque que pour le support mixte que la sélectivité en éthylène est meilleure pour un taux de Ni de 25% par contre pour un taux de 10%.

On voit donc l'acidité de surface des catalyseurs au nickel déposé sur support mixte alumine-titane dépend étroitement du taux de nickel dispersé sur la surface du support et de la nature du support. La température de la réaction favorise la réaction de déshydratation (formation d'éthylène) au détriment de la réaction de déshydrogénation (formation d'acétaldéhyde) et joue donc un rôle important sur le développement des sites acides et du mécanisme réactionnel qui en résulte.

Donc, les catalyseurs peuvent être classés en termes d'acidité et stabilité par ordre comme suit :

25Ni /Al-Ti (50-50) > 25Ni /Al-Ti (75-25) > 10Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 10Ni /Al-Ti (50-50) > 10Ni /Al-Ti (75-25).

### 3.4.2 Activité catalytique du glycérol :

#### 3.4.2.1 Etude de la corrélation conversion-sélectivité sur les catalyseurs à base de nickel:

Les catalyseurs à base de nickel préparés par la méthode d'évaporation sont testés dans la conversion en phase gazeuse du glycérol dans l'intervalle de température de réaction compris entre 325 et 400 °C. Pour mieux saisir les évolutions nous nous proposons de les présenter sous forme graphes. Ces représentations sont schématisées sur les figures 3.16 à 3.19 suivantes

Les seuls produits identifiés dans la partie gazeuse avec les conditions expérimentales utilisées dans notre travail sont : l'acroléine, l'acide glycérique et autre produits non identifiés.

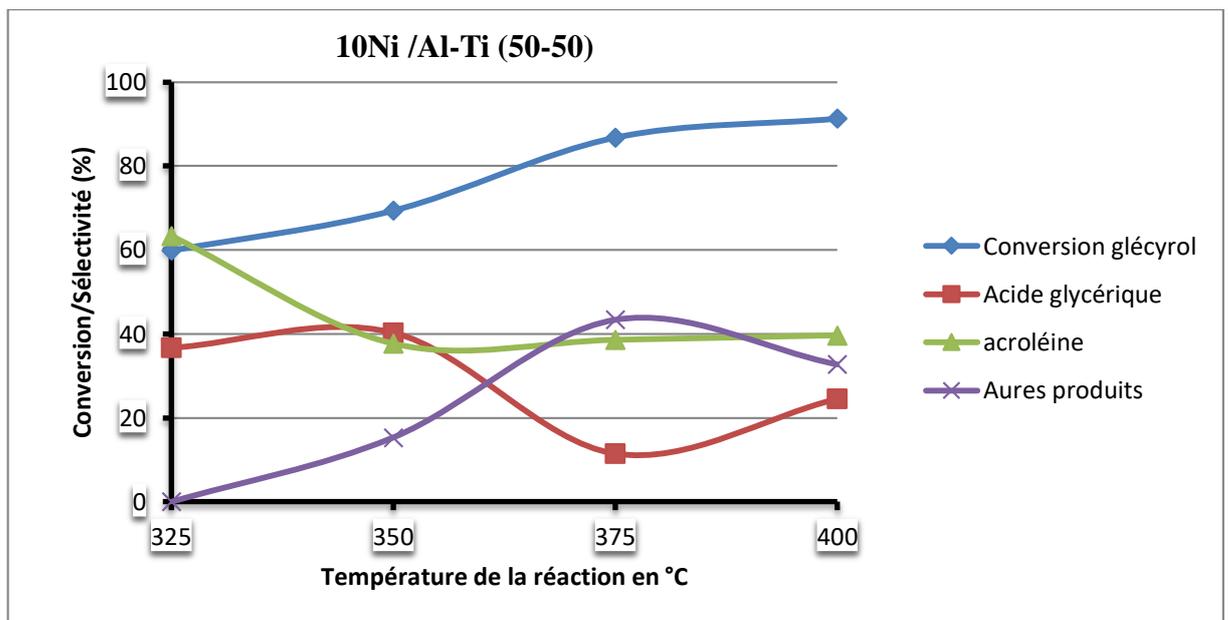


Figure. 3.16 : Conversion de glycérol,

Sélectivité: acroléine, Acide glycérique, autres produits

Conditions expérimentales :  $W/Q=110 \text{ g}_{\text{cath}} (\text{mol}_{\text{glycérol}})^{-1}$ , masse de catalyseur(W): 0.3 g.

Alimentation : débit glycérol-eau= 3,5ml/h: Rapport glycérol/eau 1/4,  $t_{\text{test}}=20 \text{ min}$ .

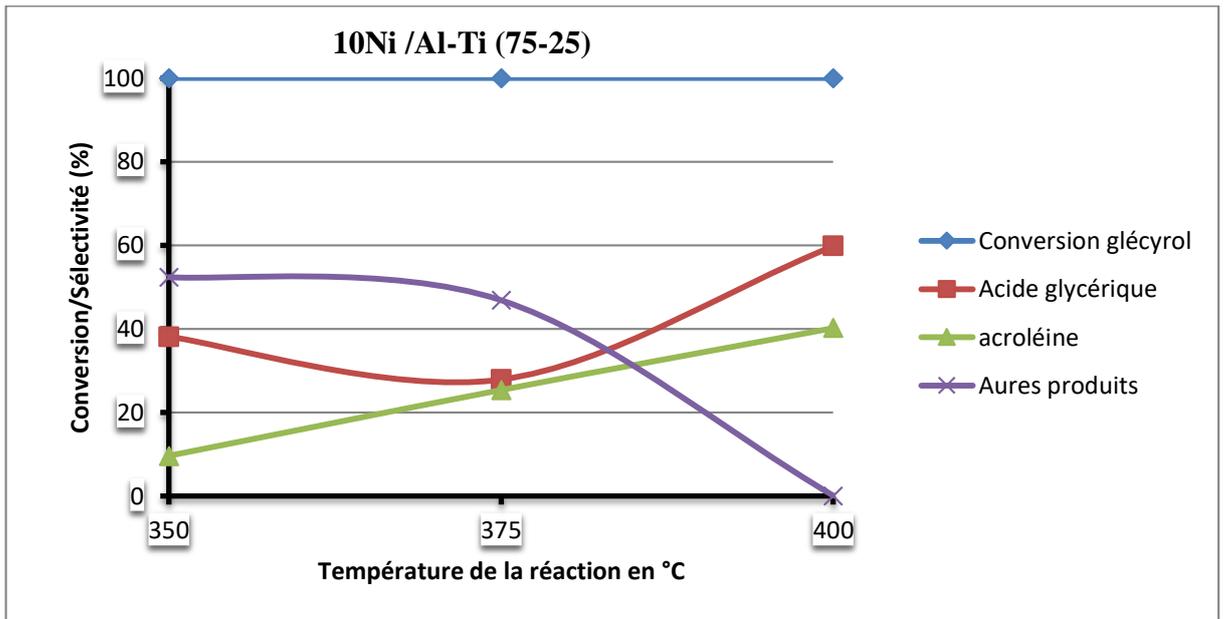


Figure. 3.17 : Conversion de glycérol,

Sélectivité: acroléine, Acide glycérique, autres produits

Conditions expérimentales :  $W/Q=110 \text{ g}_{\text{cath}} (\text{mol}_{\text{glycérol}})^{-1}$ , masse de catalyseur(W): 0.3 g.

Alimentation : débit glycérol-eau= 3,5ml/h: Rapport glycérol/eau 1/4,  $t_{\text{test}}=20 \text{ min}$ .

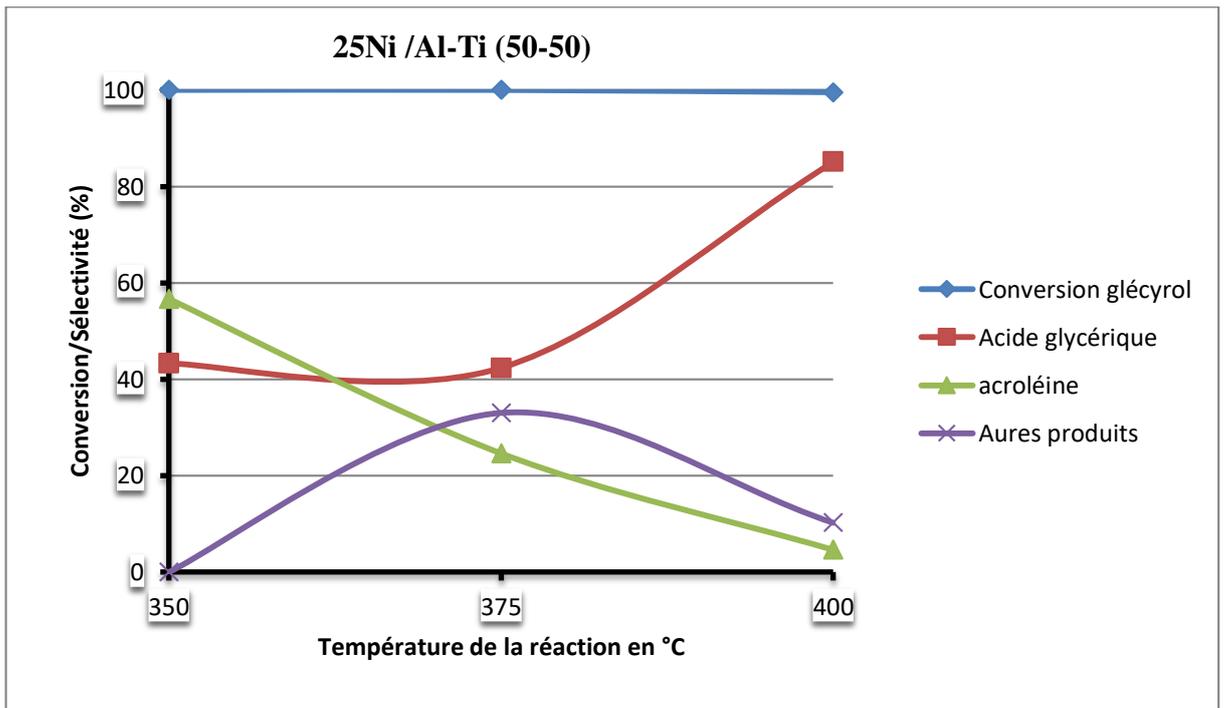
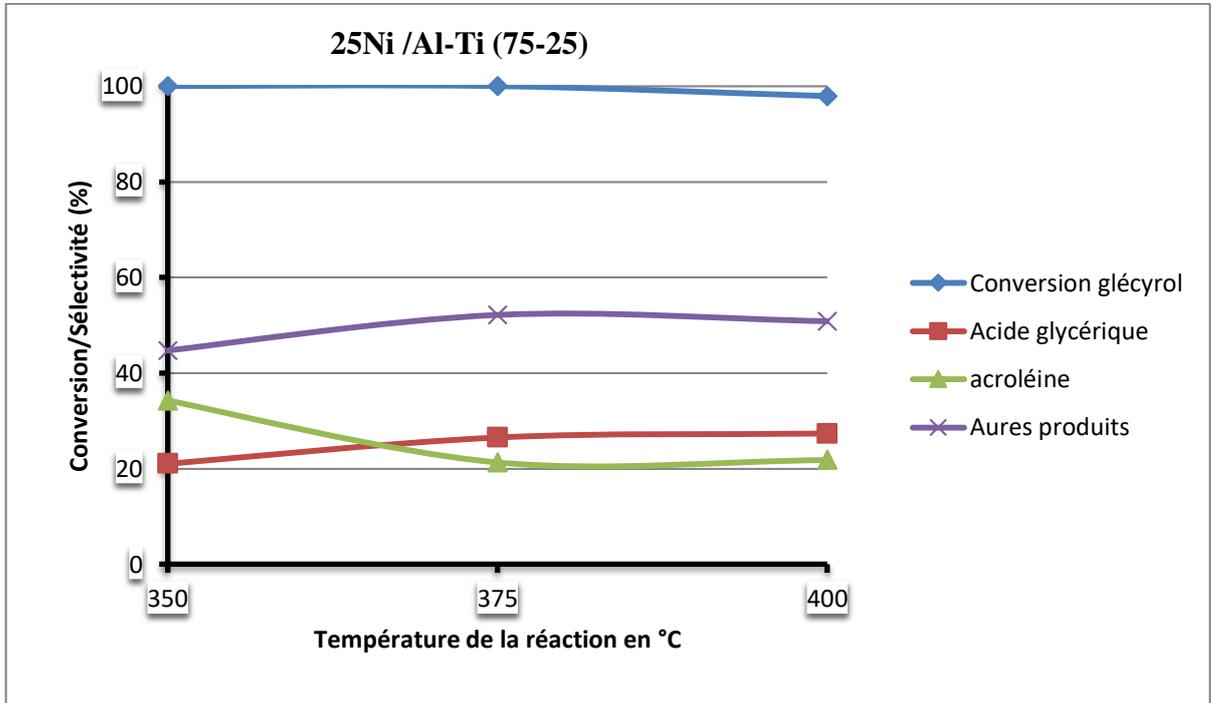


Figure. 3.18 : Conversion de glycérol,

Sélectivité: acroléine, Acide glycérique, autres produits

Conditions expérimentales :  $W/Q=110 \text{ g}_{\text{cath}} (\text{mol}_{\text{glycérol}})^{-1}$ , masse de catalyseur(W): 0.3 g.

Alimentation : débit glycérol-eau= 3,5ml/h: Rapport glycérol/eau1/4,  $t_{\text{test}}=20 \text{ min}$ .



**Figure. 3.19** : Conversion de glycérol,

Sélectivité: acroléine, Acide glycérique, autres produits

Conditions expérimentales :  $W/Q=110 \text{ g}_{\text{cath}} (\text{mol}_{\text{glycérol}})^{-1}$ , masse de catalyseur(W): 0.3 g.

Alimentation : débit glycérol-eau= 3,5 ml/h: Rapport glycérol/eau1/4,  $t_{\text{test}}=20 \text{ min}$ .

On observe une conversion stable totale de 100% du glycérol dans nos conditions de réaction sauf dans le cas du catalyseur 10Ni/Al-Ti (50-50). On montre que l'augmentation de la teneur en Ni de 10 à 25% augmente les sites actifs du catalyseur. La diminution de la teneur en Ti et l'augmentation en Al améliore la dispersion de la phase active (Ni), ce qui est remarqué sur les catalyseurs préparés sur support mixte Al-Ti avec un pourcentage de (75-25) quel que soit la teneur en nickel utilisé 10 ou 25%.

Tous les matériaux préparés montrent des sélectivités en acroléine supérieures à 35% à une température de réaction de 350°C. Cette sélectivité diminue lorsqu'on augmente la température de réaction au profit des produits carbonés, sauf dans le cas de catalyseur 10Ni/Al-Ti (75-25) on remarque une sélectivité faible en acroléine de 10% à 350 °C et augmente jusqu'à 40% à la température de 400°C.

Une chute remarquable sur le catalyseur 25Ni/Ti-Al (50-50), due à la forte acidité de ce catalyseur et la faible surface spécifique, cette proportion de sites acides forts pourrait expliquer la chute de la sélectivité de l'acroléine en fonction de la température et le pourcentage analogue des produits secondaires.

Les produits secondaires de la réaction (Autres produits) obtenus par coupure d'une liaison C-C sont favorisés lorsque la température de la réaction augmente. Un caractère acide du catalyseur va aussi dans ce sens.

Néanmoins, la diminution légère de la sélectivité en acroléine est plus faible pour les catalyseurs 10Ni/Al-Ti (50-50) et 25 Ni/Al-Ti (75-25), qui sont les matériaux les plus sélectifs. De plus, la sélectivité aux d'autres sous-produits est également inférieure pour ces deux catalyseurs. Donc le catalyseur 25 Ni/Al-Ti (75-25) présente le rendement le plus élevé en produits secondaires et en composés lourds, ce qui se traduit par une sélectivité inférieur en acroléine.

Les meilleurs résultats à basse température sont donc obtenus avec le catalyseur 25Ni/Al-Ti (50-50) qui présente un rendement de 56.70% à 350°C. On conclut que le taux de nickel joue également un rôle important. Là aussi, une présence d'une acidité est importante pour obtenir un bon rendement. Alors, une concentration se rapprochant d'un recouvrement total sur support sera donc recherchée.

Alors il faut noter que la quantité de sites acides ne suffit pas, et ne déterminent ni l'activité catalytique ni la formation d'acroléine. En fait, aucune corrélation n'a été observée entre les sites acides et la conversion du glycérol (ou la sélectivité en acroléine).

Les produits qui apparaissaient à basses températures et son absence dans les hautes températures ne sont pas identifiés à cause de l'absence des étalons, on peut les considérer comme produits secondaires de la réaction de déshydratation de glycérol conventionnelle une preuve pour la production d'hydrogène et les CO<sub>x</sub> qui ne sont pas pu être détecté par le CPG.

Dans ce cas le catalyseur préparé par évaporation devient le plus performant pour la déshydratation catalytique du glycérol, ce qui est confirmé par le calcul de tailles de cristaux à partir du DRX.

La quantité et la bonne dispersion de nickel sur le support influe principalement à l'activité catalytique du glycérol en voie de conversion, sélectivité et rendement vers les produits désirables.

## *Conclusion générale*

---

### **Conclusion générale**

A travers cette étude, nous avons remis en perspective la réaction de conversion du glycérol par catalyse hétérogène. Nous avons tout d'abord effectué une synthèse bibliographique, qui a fait ressortir les deux hypothèses existantes pour le mécanisme de la réaction. La première étape de la réaction peut en effet être soit une déshydratation, soit une déshydrogénation. Néanmoins, le mécanisme est très complexe et implique souvent les deux voies, ainsi que dans certains cas, le reformage en phase aqueuse du glycérol ou d'autres intermédiaires réactionnels. Nous nous sommes par la suite intéressés à l'activité d'un métal peu employé jusqu'ici pour cette réaction : le Nickel, que nous avons utilisé supporté sur oxyde mixte Al-Ti.

Nous avons montré en particulier par diffraction aux rayons X que lorsque le support possède une surface spécifique importante, on obtient une forme cristalline, d'une façon où le nickel est bien réparti, ce qui augmente les sites acides actifs sur la surface de catalyseur.

Par la technique d'adsorption d'azote, on montre que les échantillons préparés sur l'alumine, présentent des propriétés de surface et des propriétés texturales plus intéressantes que l'échantillon préparé avec un support de titane. Cette mésoporosité est plus importante sur les échantillons préparés avec l'incorporation de l'alumine.

La réaction de décomposition de l'éthanol a mis en évidence des réactivités différentes des catalyseurs oxyde de nickel déposé sur support mixte Ti-Al dépendant de la charge de nickel et de l'alumine. Dans nos conditions opératoires, la sélectivité en produits de déshydratation est très élevée à température supérieure à 325°C. Ceci traduit que l'ensemble de nos catalyseurs présente des propriétés catalytiques acides. Ceci montre aussi que les sites acides de nos catalyseurs se développent avec l'augmentation de température.

Comparé aux catalyseurs préparés sur support mixte Al-Ti avec 10 et 25% en poids de nickel, le catalyseur 25Ni/Al-Ti (50-50), présente une activité plus importante dans la réaction de déshydratation de glycérol. La sélectivité en acroléine va dans le même sens que le taux de conversion. La présence de nickel avec une bonne dispersion explique ces résultats.

D'autre part, une forte différence de performances catalytiques est observée lorsque la réaction est effectuée en présence ou en absence d'oxygène [62] dans l'alimentation.

## *Conclusion générale*

---

Ainsi, en absence d'oxygène, une désactivation importante du catalyseur est observée sur nos catalyseurs, en conséquence de la formation de sous-produit de glycérol et de dépôt de coke en plus de la formation d'acroléine.



### **Perspective**

La déshydratation du glycérol n'est pas facile, car la liaison C=C est thermodynamiquement plus favorable que la liaison C = O (enthalpie de réaction libre est de 35 kJ mol<sup>-1</sup> moins). La liaison C=C est cinétiquement plus active que les liaisons C = O et le point d'ébullition du glycérol est de 290 ° C, alors que pour la déshydratation catalytique du glycérol, il faut utiliser normalement une température de chauffage importante. Ainsi, la désactivation du catalyseur se produisant pendant le processus de déshydratation est due à la formation de sous-produit de glycérol, le dépôt de coke et l'acroléine.

A cet effet, une étude de la stabilité du catalyseur est à entreprendre également, et il faut trouver les moyens de limiter les réactions secondaires. L'ajout d'éléments tel que la silice pourrait être très intéressante puisque cette dernière possède une surface spécifique importante.

Que ce soit au niveau expérimental ou au niveau théorique, la biomasse est considéré comme une alternative renouvelable pour leur remplacement dans les domaines des carburants et de la fabrication des produits chimiques. Les résultats de cette étude sont donc susceptibles de permettre une meilleure compréhension de la transformation chimique de glycérol par catalyse hétérogène.

**Références**

- [1] B. Sels, E. D'Hondt, P. Jacobs, "Catalytic glycerol conversion into 1,2-propanediol in absence of added hydrogen". In *Catalysis for Renewables* (Eds.: G. Centi, R. A. van Santen), (2007).
- [2] C.-H. Zhou ; J. N. Beltramini ; Y.-X. Fan ; G. Q. Lu, *Chem ; Soc. Rev.* "Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals" (2008), p. 37, 527.
- [3] Y. Nakagawa; K. Tomishige; *Catal. Sci. Technol.* "Heterogeneous catalysis of the glycerol hydrogenolysis" (2011), p. 1, 179.
- [4] R. R. Davda, J. W. Shabaker, G. W. Huber, R. D. Cortright, J. A. Dumesic, *Appl. Catal. B Environ.* "Renewable Hydrogen Produced from Different Renewable Feedstock by Aqueous-Phase Reforming Process" (2005), p. 56, 171.
- [5] Moncada, J; J.A. Tamayo; C.A. Cardona; "Integrating first, second, and third generation biorefineries: Incorporating microalgae into the sugarcane biorefinery". *Chemical Engineering Science*, 118(2014), p.126-140.
- [6] Thèse de doctorat : Zaoui-Djelloul ; Daouadji Manel « Propriétés thermodynamiques, volumétriques et acoustiques de systèmes binaires contenant des composés dérivés de la production du biodiesel » (2016).
- [7] Thèse de doctorat: Nanda, Malaya Ranjan, "Catalytic Conversion of Glycerol to Value-Added Chemical Products" (2015).
- [8] Claudio J.A. Mota • Bianca Peres Pinto Ana Lúcia de Lima "Glycerol A Versatile Renewable Feedstock for the Chemical Industry" (2017).
- [9] Pagliaro, Mario; Rossi, Michele, "in the Future of Glycerol", (2008), p. 1–17.
- [10] Rapport final : Cagnet Patrick ; Lucchese Yolande ; Fabre Paul-Louis ; Reynes Olivier « Mise au point d'un procédé électrochimique de valorisation du glycérol »; Rapport final-projet plus glyvalelec, (2018).
- [11] Thèse de doctorat : Isabelle Martinuzzi. « Étude de la formation d'acroléine par déshydratation catalytique en phase gazeuse du glycérol issu de végétaux : mécanisme

réactionnel et modélisation de la désactivation du catalyseur ».Université de Lorraine (2014).

[12]Mémoire de master : Nadji lamia « Contribution à l'étude de la déshydratation du glycérol via la technique de distillation réactive sur catalyseur à base de tungstène déposé sur oxyde mixte Alumine-Zircone » (2012).

[13]Mémoire de master : Youssef farrie « Conversion catalytique de la glycérine en acroléine dans un lit fluidisé »» MONTRÉAL (2011).

[14]Len, c; Luque, r; “Continuous flow transformations of glycerol to valuable products: an overview”; Sustain Chem Process; vol. 2, n°1, (January 2014),p.1-10.

[15]Bagheri, s; Julkapli, n, m; Yehye, w, a; “Catalytic conversion of biodiesel derived raw glycerol to value added products”; Renewable and Sustainable Energy Reviews; vol. 41, (January 2015), p.113–127.

[16]Nomanbhay, s; Hussein, r; Ong, m, y; “Sustainability of biodiesel production in Malaysia by production of bio-oil from crude glycerol using microwave pyrolysis: a review”; Green Chemistry Letters and Reviews; vol. 11, n°2, (March2018), p.135-157.

[17]Thèse de doctorat : Anna Zalineeva « Influence d'une modification par des éléments du groupe p de catalyseurs de palladium nanostructures sur l'oxydation électro catalytique du glycérol» Université de Poitiers (2014).

[18]Isabelle C.Freitas; Robinson L.Manfro; Mariana M.V.M.Souza, “Hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol in continuous system without hydrogen addition over Cu-Ni catalysts”, vol 220 (January 2018) p 31-41.

[19]Thèse de doctorat : Florian AUNEAU « Transformation du glycérol par catalyse hétérogène : aspects théoriques et expérimentaux. Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, Français. (2011)

[20]Zheng, Yuguo; Chen, Xiaolong; Shen, Yinchu “Commodity Chemicals Derived from Glycerol, an Important Biorefinery Feedstock” (2008).

- [21]Garlapati, v, k; Shankar, u; Budhiraja, a;“Bioconversion technologies of crude glycerol to value added industrial products”; Biotechnology Reports; vol. 9, (March 2016), p.9–14.
- [22]Mémoire de master Touil fella « Oxydation électro catalytique du glycérol », Blida, (2019).
- [23]J. Philippe, «préparation de catalyseurs supportés. Preparation of supported catalysts,» sciences géologiques. Bulletin, vol. minéraux finement divisés, 11-4(1993), p.281-289.
- [24]98 Alvarez-Galvan; M. C., Navarro; R. M., Rosa; F., Briceño; Y., Gordillo Alvarez; F. et Fierro; J. L. G. ”Performance of La,Ce-modified alumina-supported Pt and Ni catalysts for the oxidative reforming of diesel hydrocarbons” International Journal of Hydrogen Energy, vol 33, n° 2, (2008), p. 652-663.
- [25]Yunlei Gu a , Shizhe Liu a , Chunyi Li a,† , Qiukai Cui b. “Selective conversion of glycerol to acrolein over supported nickel sulfate catalysts”, Journal of Catalysis 301 (2013), p.93–102.
- [26]B.C. Mirandaa,b, R.J. Chimentãoa,f,\*, J. Szanyi c, A.H. Braga d, J.B.O. Santos d, F. Gispert-Guiradoa, J. Llorca e, F. Medinaa. “Influence of copper on nickel-based catalysts in the conversion of glycerol”, Applied Catalysis B: Environmental (May 2015), p. 166-180.
- [27]Mohanprasad A. Dasaria , Pim-Pahn Kiatsimkula , Willam R. Sutterlinb , Galen J. Suppesa. “Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol” , General 281 (2005), p. 225–231.
- [28]Haixu Yin, Hengbo Yin\*, Aili Wang\*, Lingqin Shen. “Catalytic conversion of glycerol to lactic acid over graphite-supported 2 nickel nanoparticles and reaction kinetics”, journal of Industrial and Engineering Chemistry (2017).
- [29]B.C. Mirandaa,b, R.J. Chimentãoa,\*, J.B.O. Santos c, F. Gispert-Guiradoa, J. Llorca d, F. Medinaa, F. López Bonilloa, J.E. Sueiras a. “Conversion of glycerol over 10%Ni/-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst”, Applied Catalysis B: Environmental 147 (2014), p. 464-480.3

- [30]Jing Zhao • Weiqiang Yu • Chen Chen • Hong Miao • Hong Ma • Jie Xu. “Ni/NaX: A Bifunctional Efficient Catalyst for Selective Hydrogenolysis of Glycerol”, *Catal Lett* (2010), p. 134:184–189.
- [31]A. Seretis, P. Tsiakaras. “Hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol by in situ produced hydrogen from aqueous phase reforming of glycerol over SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported nickel catalyst”, *Fuel Processing Technology* 142 (2016), p. 135-146.
- [32]Robinson L. Manfro, Nielson F.P. Ribeiro, Mariana M.V.M. Souza. “Production of hydrogen from steam reforming of glycerol using nickel catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>”, *Catalysis for Sustainable Energy* (2013), p. 60-70.
- [33]Camila S. Carriço, Fernanda T. Cruz , Maurício B. dos Santos , Daniel S. Oliveira , Heloise O. Pastore, Heloysa M.C. Andrade, Artur J.S. Mascarenhas.”MWW-type catalysts for gas phase glycerol dehydration to acrolein”. *Journal of Catalysis* 334 (2016), p. 34–41.
- [34]Feng Wang, Jean-Luc Dubois, Wataru Ueda.”Catalytic dehydration of glycerol over vanadium phosphate oxides in the presence of molecular oxygen”. *Journal of Catalysis* 268 (2009), p. 260–26.
- [35]Tao L-Z , Chai S-H , Zuo Y , Zheng W-T , Liang Y , Xu B-Q . “Sustainable production of acrolein: acidic binary metal oxide catalysts for gas-phase dehydration of glycerol”. *Catal today* 158(2010), p.310–16.
- [36]Srinivasa Rao G , Pethan Rajan N , Hari Sekhar M , Ammaji S , Chary KVR. “Porous zirconium phosphate supported tungsten oxide solid acid catalysts for the vapour phase dehydration of glycerol”. *J Mol Catal A: Chem* 395(2014), p.486–93.
- [37]Ahmad Galadima, Oki Muraza “A review on glycerol valorization to acrolein over solid acid catalysts”. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 67(2016), p. 29–44.
- [38]Licheng Liu, Bo Wang, Yonghua Du, Ziyi Zhong, Armando Borgna.”Bifunctional Mo<sub>3</sub>VO<sub>x</sub>/H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for one-step conversion of glycerol to acrylic acid: Catalyst structural evolution and reaction pathways”. *Applied Catalysis B* 174–175 (2015), p. 1–12.

- [39]Sharifah Bee Abd Hamid, Nur Atiqah Daud , Durga Devi Suppiah, Wageeh Abdulhadi Yehya ,Putla Sudarsanam, Suresh K. Bhargava. “Catalytic dehydration of glycerol to acrolein over  $M_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$  (M = Cs, Rb and K) phosphotungstic acids: Effect of substituted alkalimetals”. *Polyhedron* 120(2016), p.154–161.
- [40]Marjan Dalil, Mahesh Edake, Camille Sudeau, Jean-Luc Dubois, Gregory S. Patience.”Coke promoters improve acrolein selectivity in the gas-phase dehydration of glycerol to acrolein”. *Applied Catalysis A: General* 522 (2016), p. 80–89.
- [41]Marjan Dalil , Davide Carnevali, Mahesh Edake, Aline Auroux, Jean-Luc Dubois, Gregory S. Patience. “Gas phase dehydration of glycerol to acrolein: Coke on  $WO_3/TiO_2$  reduces by-products”. *Journal of Molecular Catalysis A* 421 (2016), p.146–155.
- [42]Thamyris Q. Silva, Mauricio B. dos Santos, Alex A.C. Santiago, Danilo O. Santana, Fernanda T. Cruz, Heloysa M.C. Andrade, Artur J.S. Mascarenhas “Gas phase glycerol oxidative dehydration over bifunctional V/H-zeolite catalysts with different zeolite topologies”. *Catalysis Today* 289(2017), p. 38–46.
- [43]Amin Talebian-Kiakalaieh, Nor Aishah Saidina Amin, Zaki Yamani Zakaria.”Gas phase selective conversion of glycerol to acrolein over supported silicotungstic acid catalyst”. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 34 (2016), p. 300–312.
- [44]A.S. Ivanovaa,b, E.V. Korneevaa, V.M. Bondarevaa, T.S. Glazneva,”Gas-phase dehydration of glycerol over calcined tungsten-modified Zn–Al–O hydrotalcite-type catalysts”. *Journal of Molecular Catalysis A* 408 (2015), p. 98–106.
- [45]Mariano Massa, Arne Andersson, Elisabetta Finocchio, Guido Busca. “Gas-phase dehydration of glycerol to acrolein over  $Al_2O_3$ -,  $SiO_2$ -, and  $TiO_2$ -supported Nb- and W-oxide catalysts”. *Journal of Catalysis* 307(2013), p. 170–184.
- [46]C. García-Sancho, J.A. Cecilia, A. Moreno-Ruiz, J.M. Mérida-Robles, J. Santamaría-González, R. Moreno-Tost, P. Maireles-Torres. “Influence of the niobium supported species on the catalytic dehydration of glycerol to acrolein”. *Applied Catalysis B* 179(2015), p. 139–149.
- [47]A. Gil; A. Diaz; L. M. Gandia; M. Montes, “Influence of the preparation method and the nature of the support on the stability of nickel catalysts”. *Applied Catalysis A: Gen*”, 109(1994), p.167-179.

- [48]Mémoire de master Laidi Rachida ; Boukhelf Youcef, « Etude structurale et texturale des catalyseurs à base du Nickel et de terres rares préparés par imprégnation et sol-gel (contribution à la conversion catalytique des hydrocarbures) ».Université Bouira (2018).
- [49]France Schmit, « Catalyseurs à base d'oxyde de manganèse pour l'oxydation en voie humide catalytique de la méthylamine ».Université Claude Bernard Lyon 1(2004).
- [50]Ménana Haddou, « Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse » Université Paul Sbatier Toulouse III (2010).
- [51]X. Courtois ; V. Perrichon ; M. Primet. « Comptes Rendus de l'Académie des Sciences » – SeriesIIC - Chemistry3 (2000), p. 429-436.
- [52]D. Duprez, “Studies in Surface Science and Catalysis” 112 (1997), p.13-28.
- [53]J Livage. “Sol–gel synthesis of heterogeneous catalysts from aqueous solutions”. Catalysis Today, 41(1998), p.3–19.
- [54]K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T.Siemieniewska,” Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity”. Pure Appl. Chem. 57 (1985), p. 603.
- [55]T. M. Phuong, D. D.Do Nguyen, D. Nicholson,J. “On the Hysteresis Loop of Argon Adsorption in Cylindrical Pores”. Colloid Interface Sci. 396. (2013), p. 242.
- [56] J.P. Bortolozzi, E.D. Banús, N.L. Courtalón, M.A. Ulla, V.G. Milt, E.E. Miró. Flexible NiZr-based structured catalysts for ethylene production through ODH of ethane: Catalytic performance enhancement. Catalysis Today. 273 (2016) 252–258.
- [57]Hollas M.J. « Spectroscopie », Sciences Sup, Edition Dunod, Paris (2003).
- [59]Thèse de doctorat : Damien Dussol. « Étude expérimentale et modélisation cinétique de la transformation d'éthanol en butadiène ». Université de Lyon. (2019)
- [58]A.Ykrelef, L. Nadji, R. Issaadi, S. Agouram, E. Rodríguez-Castellón, B. Solsona, J.M. López Nieto. « Mixed oxide Ti Si O prepared by non-hydrolytic Xerogel method as a diluter of nickel oxide for the oxidative dehydrogenation of ethane”. CatalysisToday.299(2018), p.93-101.

- [59] Gamaliel Che-Galicia, Richard S. Ruiz-Martinez, Felipe Lopez-Isunza, Carlos O. Castillo-Araiza. NiCe/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coated onto cordierite monoliths. *CatalysisToday*. 273 (2016) 259–265.
- [60] Mariano Massa, Arne Andersson, Elisabetta Finocchio, Guido Busca ‘Gas-phase dehydration of glycerol to acrolein over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-, SiO<sub>2</sub>-, and TiO<sub>2</sub>-supported Nb- and W-oxide catalysts’ *Journal of Catalysis* 307(2013)170–184.
- [61] THESE DE DOCTORAT En Génie des Procédés Hydrogénolyse en phase vapeur du glycérol sur des catalyseurs à base de Tungstène déposés sur des matériaux mésostructurés (2018) université de Blida 1
- [62] L. Nadji, A. Massó, D. Delgado, R. Issaadi, E. Rodriguez-Aguado, E. Rodriguez-Castellón, and J.M. LópezNieto.”Gas phase dehydration of glycerol to acrolein over WO<sub>3</sub>basedcatalysts prepared by non-hydrolytic sol-gel synthesis”. *RSC Advances*, 8(2018), p.13344-13352.

## Annexe

**Tableau.1** : Paramètres des principaux produits de conversion catalytique du glycérol.

Produits	Temps de rétention (min)
Glycérol	7,35
Acétaldéhyde	1,613
Pyruvaldéhyde	1,69
Hydroxyacétone	1,825
Acide pyruvique	1,958
Ethylène glycol	3,364
Acide lactique	5,01
Acroléine	7,07
Acide glycérique	10,19

**Tableau.2** : conversion du glycérol, sélectivité catalytique des catalyseurs, rendement en fonction de température de réaction.

10Ni/Al-Ti [50-50]		Sélectivité (%)			Rendement (%)	
Température °C	Conversion glycérol	Acide glycérique	Acroléine	Autres Produits	Acroléine	Acide glycérique
325	59,85	36,63	63,36	0	37,92	21,92
350	69,39	40,24	37,67	15,32	26,14	27,92
375	86,79	11,49	38,56	43,34	33,47	9,97
400	91,31	24,5	39,64	32,73	36,20	22,37

**Tableau.3** : conversion du glycérol, sélectivité catalytique des catalyseurs, rendement en fonction de température de réaction.

10Ni/Al-Ti [75-25]		Sélectivité (%)			Rendement (%)	
Température °C	Conversion glycérol	Acide glycérique	Acroléine	Autres produits	Acroléine	Acide Glycérique
350	100	38,12	9,53	52,35	9,53	38,12
375	100	27,83	25,34	46,83	25,34	27,83
400	100	59,79	40,2	0,01	40,2	59,79

**Tableau.4** : conversion du glycérol, sélectivité catalytique des catalyseurs, rendement en fonction de température de réaction.

25Ni/Al-Ti [75-25]		Sélectivité (%)			Rendement (%)	
Température °C	Conversion glycérol	Acide glycérique	Acroléine	Autres Produits	Acroléine	Acide glycérique
350	100	21,07	34,24	44,69	34,24	21,07
375	100	26,53	21,32	52,15	21,32	26,53
400	97,92	27,36	21,81	50,83	21,36	26,79

**Tableau.5** : conversion du glycérol, sélectivité catalytique des catalyseurs, rendement en fonction de température de réaction

25Ni/Al-Ti [50-50]		Sélectivité (%)			Rendement (%)	
Température °C	Conversion glycérol	Acide glycérique	Acroléine	Autres produits	Acroléine	Acide glycérique
350	100	43,29	56,7	0,01	56,70	43,29
375	100	42,35	24,63	33,02	24,63	42,35
400	99,51	85,14	4,61	10,25	4,59	84,72