

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
UNIVERSITÉ SAAD DAHLAB, BLIDA



Faculté de Technologie
Département de Chimie industrielle

Mémoire

Présenté en vue de l'obtention de diplôme de

MASTER EN GENIE CHIMIQUE

OPTION : génie catalytique

PAR

CHERGUI Nabila

*Déshydratation du glycérol sur catalyseurs
à base de tungstène déposé sur une
zéolithe Y désaluminé*

Encadré par :
Pr. R.ISSAADI

2013/2014

A la mémoire de ma mère qui aurait été fière de moi,

A mon très cher père,

A ma très chère et honorable famille

A Malek

Remerciements

Avant tout, je dois remercier dieu le tout puissant qui m'a donné la force pour achever ce mémoire après un long et dur travail.

*Je tiens à remercier vivement Monsieur **Rachid Issaadi**, Professeur à l'université Saad Dahlab de Blida de m'avoir offert l'opportunité de réaliser mon travail sous sa supervision. Je le remercie pour l'aide, l'autonomie, la confiance et pour toutes les idées innovatrices qu'il m'a accordé. Ses conseils justes et éclairés sur le sujet et sa réalisation m'ont gardée motivée et confiante tout au long de mon projet.*

Mes remerciements vont également aux membres du jury qui ont accepté de juger ce travail.

Merci aux doctorants Adel Yekhllef et Lamia Nadji qui ont suivi ce travail et qui ont contribué avec leurs suggestions et idées. Ils ont toujours trouvé du temps pour écouter mes doutes et répondre à mes questions. J'ai bien aimé nos discussions scientifiques durant mon travail.

Merci aux gens qui ont contribué avec leurs connaissances dans les différents domaines en particulier Mr Benmaamer et Melle Benomar, enseignants à l'université Saad Dahlab de Blida, Merci pour votre disponibilité.

Je remercie très amicalement tous ceux qui de près ou de loin dans le laboratoire, m'ont apporté leur aide et leur camaraderie.

Merci à mes amis qui m'ont soutenue depuis toujours...

Merci à ma famille à qui je dédie ce mémoire. Ce sont des gens exceptionnels qui m'ont donné l'opportunité magnifique d'étudier.

Résumé

Un catalyseur de tungstène a été choisi comme phase active supportés sur une zéolithe Y désaluminé .les catalyseurs de zéolithe Y sont préparés par échange ionique en solution du précurseur $[NH_4Cl]$, Ces catalyseurs sont caractérisés à l'aide de dosage de Boehm, la spectroscopie IR, la diffraction aux rayons X et l'adsorption d'azote et par mesure d'acidité en utilisant le test de la conversion de l'isopropanol.

Les résultats montrent que la déshydratation du glycérol peut conduire à la production de plusieurs produit tel que l'acroléine, l'acide acrylique, le propane diol (1,2 et/ou 1,3)et des oligomères du glycérol dans des conditions douce de réaction, en effet, le catalyseur de tungstène supporté sur Y présente les meilleurs performances dans la déshydratation du glycérol, ce qui donne un taux de conversion a voisinant les 41 %, La meilleure sélectivité en acroléine ne dépassant pas les 6% est obtenu sur Y et W/Y, par contre elle est a 11% en Acide Acrylique sur W/Y

Mots clé : glycérol, déshydratation, acroléine, acide acrylique, tungstène.

Abstract

A tungsten catalyst was selected as active phase supported on a zeolite Y disaluminated les catalysts of zeolite Y are prepared by ionic exchange in solution of precursor $[NH_4Cl]$, These catalysts are characterized using proportioning of Boehm, the IR spectroscopy, diffraction with x-rays and adsorption of nitrogen and by measurement of acidity by using the test of the conversion of the isopropanol.

The results show that the dehydration of glycerol can lead to the production of several product such as acrolein, the acrylic acid, propane diol (1,2 and/or 1,3)et of oligomers of glycerol under conditions soft of reaction, indeed, the tungsten catalyst supported on Y presents best the performances in the dehydration of glycerol, which gives a conversion rate has being neighbourly 41 %, the best acrolein selectivity not exceeding the 6% is obtained on Y and W/Y, on the other hand it is has 11% in Acrylic Acid on W/Y

Key words: glycerol, dehydration, acrolein, acid acrylic, tungsten.

ملخص

تم اختيار حافظ

ا لتتغستان المحمل على الزيوليت Y المنزوعة الالمنيوم .أعدت محفزات الزيوليت بواسطة التبادل الأيوني

مع محلول NH₄Cl. وتم الكشف عن خصائص المواد الحافزة عن طريق Dosage de Boehm ،أشعة

تحت الحمراء ،حيود الأشعة السينية و عن طريق امتصاص النتروجين و عن طريق قياس الحموضة باستخدام اختبار تحويل الإيزوبربانول.

وتظهر النتائج أن نزع الماء من الجلسرين يمكن أن يؤدي إلى إنتاج الأكرولين، حمض الاكريليك، والبروبان ديول(2،1 أو الزيوليت لديه أفضل 1.3) والأوليغومرات من الجلسرين في بشروط ميسرة . في الواقع، المحفز التتغستان المحمل على وهي بنسبة 11% W/Y أداء في نزع الماء من الجلسرين بمعدل تحويل يقارب 41%، أفضل انتقائية للالأكرولين لا تتجاوز 6% على تتجاوز 6% على W / Y و Y. لحمض الاكريليك على

مفتاح البحث : الجليسرين،نزع الماء، الأكرولين، حمض الأكريليك،تاكستان .

Sommaire

Résumé	3
liste des abréviations.....	7
Introduction générale.....	9

Chapitre I: LE GLYCEROL

I.1. Valorisation non alimentaire des agro-ressources.....	12
I.1.1 Utilisation de la biomasse.....	12
I.1.2 Utilisation de la biomasse comme source d'énergie renouvelable	12
I.2. Le biodiesel.....	13
I.3. Glycérol.....	13
I.3.1. Glycérine pure.....	13
I.3.2. Glycérine brute	15
I.4. Origine du glycérol	16
I.4.1 Origine naturelle	16
I.4.2 Glycérol synthétique	17
I.5. Utilisation du glycérol	18
I.6. Conversion du glycérol	19
I.7. Déshydratation du glycérol	19
I.7.1 Catalyseurs utilisés	20
I.7.1.1. Les hétéropolyacides (HPAs)	20
I.7.1.2. Les zéolites	21
I.7.1.3. Les oxydes	21
I.7.2. Déshydratation du glycérol en acroléine	22
I.7.3. Déshydratation du glycérol en acétol	23
I.8. L'effet de l'acidité des catalyseurs	24

Chapitre II: LES CATALYSEURS A BASE DE TUNGTENE

II.1 Préparation des catalyseurs supportés	28
II.1.1 Méthodes de préparation	28
II.1.1.1 Méthode d'imprégnation	28
II.1.1.2. Méthode de co-précipitation	29
II.1.1.3. Méthode de précipitation	29
II.1.2. Séchage	29
II.1.3 Calcination	29
II.1.4. Réduction	29
II. 2. Catalyseur a base de tungstène	30
II.2.1 Paratungstate d'ammonium (APT)	30
II.2.1.1. Acide tungstique	31
II.2.1.2 Trioxyde de tungstène	31
II.2.2 Mécanismes et cinétiques de réduction	32
II.2.3 Dioxyde de tungstène	33

Chapitre III: LES SUPPORTS ZEOLITIQUES

III.1 Historique	35
III.2 Structures et propriétés des zéolithes	35
III.3 la faujasite Y	37
III.4 Modification des zéolithes	38
III.4.1 L'échange d'ions	38
III.4.1.1 Echange par des ions ammonium	38
III.4.2 La désalumination	39
III.5 Nature des sites	39
III.5.1.1 Sites de Brönsted	39
III.5.2 Sites de Lewis	41

Chapitre IV: METHODES EXPERIMENTALES

IV.1. Introduction	44
IV.2. Préparation des catalyseurs	44
IV.2. 1. Préparation des supports	44
IV.2. 1.1. Préparation de la zeolithe NaY	44
IV.2. 1.2. Préparation des solides NaHY	44
IV.2.2. Préparation des catalyseurs WOx/support	45
IV.3. Technique de Caractérisation des catalyseurs	45
IV.3.1. La méthode de Boehm	46
IV.3.2. Spectroscopie infrarouge (FTIR)	46
IV.3.2.1. Spectre infrarouge	46
IV.3.3. Diffraction des rayons X (DRX)	47
IV.3.3.1. Principe de la méthode	47
IV.3.4. Adsorption d'azote	47
IV.4. Réactions modèles pour la caractérisation de l'acidité	50
IV.4.1. La conversion d'alcools	50
IV.5. Réaction de déshydratation du glycérol	52
IV.6. Exploitation des résultats catalytiques	54

CHAPITRE V: RESULTATS ET DISCCUSION

V.1. La méthode de Boehm	56
V.2. Caractérisation par infrarouge FTIR	56
V.3. Diffraction des rayons X (DRX)	59
V.4. Etude texturale par physisorption d'azote	60
V.5. Conversion de l'isopropanol	64
V.6. Réaction de désydratation du glycérol	67

Conclusion Générale	70
---------------------------	----

Références Bibliographiques

Annexes

Liste des abréviations:

Gly.	Glycérol
Acro	Acroléine
HPA	Hétéropolyacide
OCDE	Organisation internationale de coopération et de développement
APT	Paratungstate d'ammonium
Y	: Zéolithe Y désaluminée commerciale
NaY	Zéolithe Y sodique
HY	Zéolithe échangé avec H ⁺
DRX	: Diffraction des rayons X

INTRODUCTION GENERALE

La période entre deux guerres a vu le pétrole se substituer au charbon pour jouer un rôle central dans le secteur énergétique de même qu'il est devenu une source de matière première pour l'industrie chimique. Sa production est estimée à $3,8 \cdot 10^9$ tonnes en 2005 et certaines prévisions annoncent une baisse de cette production d'ici 2010 à 2030 [1]. Néanmoins, il a été montré que les ressources pétrolières encore disponibles ne représentent que quelques décennies de consommation à l'échelle mondiale et ne pourront pas accompagner la double croissance démographique et économique de notre planète. De plus, l'utilisation abondante de carbone d'origine fossile n'est pas sans poser des problèmes environnementaux tels que l'augmentation significative de la teneur en CO₂ atmosphérique, à l'origine notamment de l'effet de serre. C'est dans ce cadre que, à l'échelle mondiale, le protocole de Kyoto, visant à réduire l'émission de gaz à effet de serre, a été ouvert à ratification le 16 mars 1998, et est entré en vigueur en février 2005. A l'échelle européenne, la commission a édité en novembre 1997 un livre blanc visant à accroître l'utilisation d'énergies renouvelables d'ici 2010 pour représenter 12% de la consommation énergétique totale[2].

Deux mesures sont à mettre en œuvre pour atteindre cet objectif : d'une part réserver le pétrole pour ses usages irremplaçables et d'autre part utiliser les sources renouvelables à la fois sous forme d'énergie (énergie éolienne, énergie solaire) et en terme de matière première. En conclusion du livre blanc « *énergie pour l'avenir : les sources d'énergie renouvelable, Utilisations de ressources renouvelables* », la biomasse a été définie comme étant la source d'énergie renouvelable la plus importante et également un substituant possible aux matières premières d'origine fossile [3].

Le glycérol est un co-produit de la production du biodiesel à partir des huiles végétales par transestérification. La valorisation de cette molécule plateforme abondante (1 kg de glycérol produit pour 10 kg de biodiesel) a été intensément mise en oeuvre expérimentalement selon plusieurs voies. 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 éthérification, en 1,2-propanediol ou 1,3 propanediol par hydrogénolyse, ou en produits d'oxydation tels que la dihydroxyacétone, l'acide glycérique ou l'acide lactique [4]. Etant donné sa disponibilité, le glycérol a aussi été envisagé comme une source potentielle pour la production de combustibles. Par ailleurs, le glycérol est un polyol simple, et il peut être considéré comme une molécule modèle pour anticiper la réactivité de polyols plus complexes (par exemple, le sorbitol).

Parmi les voies de valorisation envisageables, l'obtention de l'acroléine et l'acétol par déshydratation catalytique suscite un grand intérêt pour l'industrie chimique.

Ce travail a pour principal objectif l'étude de la déshydratation catalytique du glycérol sur des catalyseurs à base de tungstène supporté sur des zéolithes Y désaluminé.

Ce mémoire est divisé en 5 grands chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique présentant, tout d'abord le glycérol, son origine, son utilisation, sa conversion en produits à forte valeur ajoutée suivie d'une présentation bibliographique sur les principaux catalyseurs étudiés pour cette conversion.

Le deuxième et le troisième chapitre sont pour but de présenter les propriétés et les structures des catalyseurs à base de tungstène ainsi qu'un rappel bibliographique sur les zéolithes utilisées en catalyse, leurs propriétés et leurs structures. On s'intéressera plus particulièrement aux zéolithes du type faujasite.

Dans le quatrième chapitre sont présentées la préparation des catalyseurs ainsi que les méthodes utilisées pour leurs caractérisations. Le dispositif expérimental utilisé pour la mise en œuvre de ces catalyseurs dans la réaction de déshydratation du glycérol est également présenté.

Les résultats expérimentaux obtenus dans la caractérisation des catalyseurs préparés ainsi que ceux relatifs à la réaction de déshydratation du glycérol sont présentés dans le cinquième chapitre.

Enfin, nous terminons la présentation du présent mémoire par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude ainsi que les perspectives à entreprendre pour la continuité de ce travail.

CHAPITRE I

LE GLYCEROL

I.1. Valorisation non alimentaire des agro-ressources

I.1.1 Utilisation de la biomasse

I.1.1.1 Origine et types de biomasses

On appelle biomasse toute matière provenant du vivant. Elle a la propriété d'être une source soit d'énergie soit de matière première. La quantité mondiale actuelle de biomasse est estimée à 10^{13} tonnes avec une capacité de renouvellement de 3% par an. Grâce à l'énergie solaire, l'activité biologique de la photosynthèse produit environ 300 milliards de tonnes de biomasse végétale par an. Cette biomasse végétale est divisée en trois catégories : le bois, les plantes et cultures et les algues [5].

I.1.2 Utilisation de la biomasse comme source d'énergie renouvelable

L'utilisation des énergies renouvelables (solaire, eau, vent, biomasse,...) prendra une importance de plus en plus grande pour des raisons de sauvegarde de l'environnement en diminuant l'émission de gaz à effet de serre (CO_2) dans l'atmosphère. En dépit du potentiel de ces nouvelles énergies, leurs contributions réelles à la demande énergétique globale restent modestes si on les compare avec l'utilisation des énergies fossiles. Selon le rapport sur la demande mondiale d'énergie, 80% de l'énergie primaire consommée dans le monde provient des carburants fossiles, 14% des énergies renouvelables (dont 9,5 de la biomasse) et 6% de l'énergie nucléaire [6] (Figure I.1).

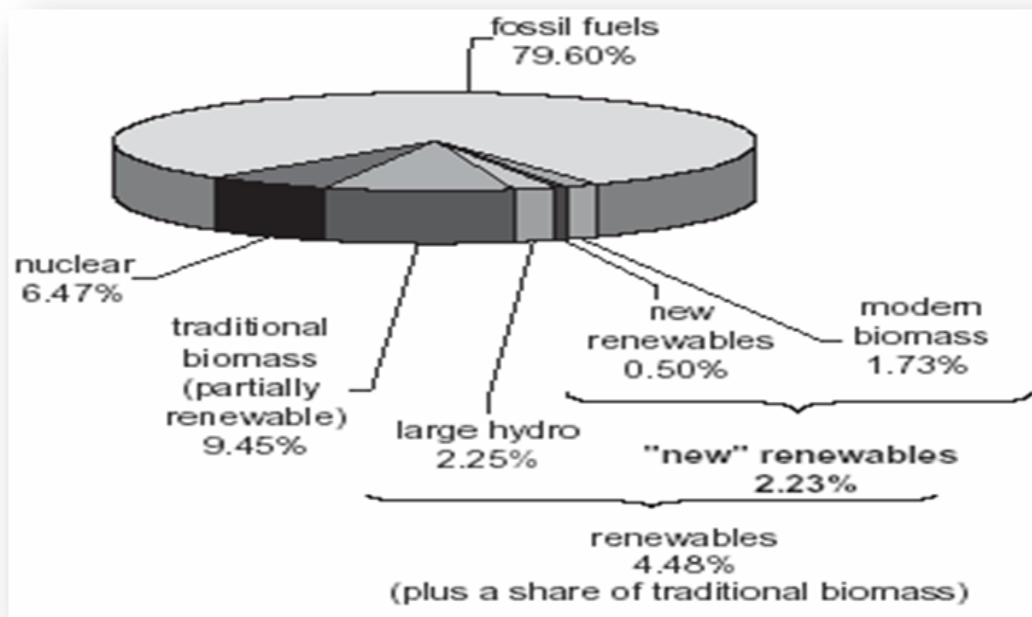
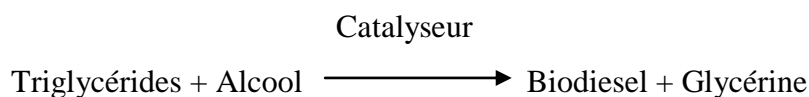


Figure I.1. Consommation mondiale d'énergie en 1998 [6].

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 [7].

I.2. Le biodiesel

Le biodiesel est un carburant biodégradable et renouvelable qui brûle sans résidu. Il est fabriqué à partir de différents bioproduits comme les huiles végétales, les graisses animales et les huiles de cuisson recyclées. Il est obtenu à partir d'un procédé chimique appelé transesterification faisant réagir l'huile avec l'alcool. La réaction chimique utilisée favorise la production de la glycérine comme produit secondaire qui représente un ratio volumique de 1/10.



La prévision mondiale de la production de biodiesel est à la hausse selon l'OCDE. La matière première utilisée est l'huile végétale (palm, line, olive, canola, sésame, tournesol, café, soya, maïs, colza), animale (tallow) extraite des carcasses des animaux et la biomasse.

I.3. Glycérol

I.3.1. Glycérine pure :

Le glycérol est un produit transparent, visqueux, incolore, inodore, non toxique et au goût sucré et très hygroscopique. Le nom du glycérol est dérivé du grec « *glykys* » qui signifie « goût sucré ». Le glycérol a été découvert en 1779 par le chimiste suédois **Carl W Scheele**. En 1823, le chimiste français **Eugène Chevreul** a démontré que le glycérol faisait partie intégrante de la structure des triglycérides provenant d'une source naturelle ou de la pétrochimique. Les propriétés chimiques de la glycérine pure ou brute (Tableau I.1) [8] se caractérisent par une densité de 1,26 g/ml, un point de fusion de 17,9 °C (sous 1 bar) et un point d'ébullition de 290°C. La glycérine pure est obtenue par purification de la glycérine brute.

Tableau I.1: Propriétés chimiques et physiques de la glycérine [8].

Synonymes	Glycérine, Glycérol, 1, 2, 3-Propanetriol, 1,2,3-Trihydroxypropane
Formule moléculaire	$C_3H_5(OH)_3$
Poids moléculaire	92 g/mol
Densité	1.26 g/cm ³
Viscosité dynamique	1.5 Pa.s (20 C)
Point d'ébullition	290 °C
Point d'éclair	177 °C
Densité de la vapeur	(densité d'air=1) 3.17
Température d'auto-allumage	393 °C
Solubilité	- Miscible dans l'eau, éthanol, acétone - Immiscible dans l'éther et benzène

La glycérine possède trois groupes hydroxyliques à côté de chaque carbone permettant de réagir avec l'hydrogène pour donner de l'eau ou de se détacher facilement lors de la réaction de déshydratation de la glycérine à haute température.

La conversion de la glycérine est la solution la plus efficace. Elle sert à réduire ou augmenter la chaîne moléculaire de carbone selon la réaction utilisée. Grâce à des catalyseurs spécifiques, les procédés de conversion de la glycérine ont été développés rapidement durant les dernières décennies afin de trouver un débouché à la glycérine. La figure I.2 qui suit donne un aperçu sur les produits à forte valeur ajoutée qui peuvent être produits à partir de la glycérine.

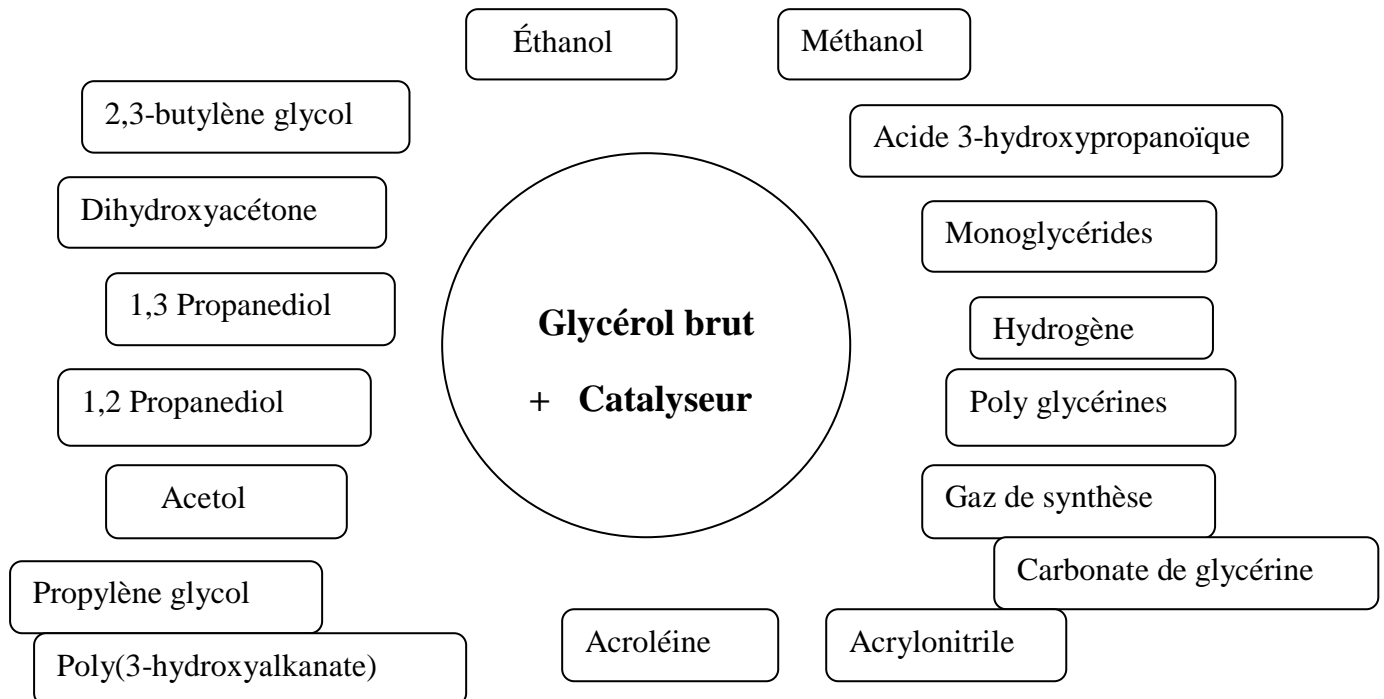


Figure I.2: Conversion possible de la glycérine [8]

I.3.2. Glycérine brute :

La glycérine brute est un produit contenant des impuretés en suspension. En effet, de l'eau et des sels résiduels (provenant des catalyseurs) sont les principaux contaminants du glycérol [9-11]. Le Tableau I.2 montre quelques données sur la composition du glycérol (ou glycérine) produit par l'industrie du biodiesel [12].

Tableau I.2.:Composition du glycérol brut issu de la production de biodiesel

Matières	Pourcentage massique (%)
Glycérol	77-90
Produit organique	0,1-13,5
Cendre	3,5-7
Humidité	0,1-13,5
Propylène glycol	0,2-1,35
Méthanol	0,01-3,0
Sulfate	0,001-1,04
Phosphate	0,02-1,45
Acétate	0,01-6
Sodium	0,04-2
Potassium	0,003-4
Calcium	<0,065
Magnésium	<0,055
Fer	<0,03
Manganèse	<0,00005

La glycérine brute provenant de la fabrication du biodiesel est un produit en pleine croissance grâce à l'augmentation de la production de biodiesel dans le monde. L'obtention de la glycérine brute, doit passer par plusieurs étapes [8] :

1. Séparation de la matière lourde du biodiesel : après la réaction de transestérification, deux phases se forment dans le réacteur : la première est composée de biodiesel et la deuxième phase est composée d'un produit lourd contenant de la glycérine, de l'eau et de savon.
2. Neutralisation de la glycérine : on ajoute de l'acide afin de convertir le savon en graisse.
3. Évaporation de la glycérine : on élimine l'eau et le sel afin d'obtenir une glycérine brute entre 70 et 80 % de pureté. Actuellement, il n'y a pas des normes spécifiques par contre, chaque client qui veut l'acquérir, peut exiger sa propre spécification. Cette glycérine brute est composée de glycérine, de matière organique qui n'est pas de la glycérine (MONG), du méthanol, de eau, du sel, des huiles et des cendres.

L'obtention de cette glycérine pure est coûteuse et complexe car elle demande beaucoup de travail et consomme beaucoup d'énergie pour avoir un produit acceptable. Mais les industries du biodiesel ont le choix soit de distiller la glycérine brute ou la commercialiser

telle quelle à des compagnies qui utilisent comme l'huile de chauffage, ou tout simplement l'incinérer.

Des scientifiques et des chercheurs ont commencé à trouver un débouché pour ce produit afin de le rendre attractif et créer un équilibre de la glycérine dans le marché mondial. Des recherches ont été menées pour transformer ou convertir la glycérine en d'autres molécules chimiques soit par oxydation, réduction, amination, halogénéation, phosphorylation, nitration, sulfation, déshydratation, estérification ou étherification.

I.4. Origine du glycérol:

I.4.1 Origine naturelle :

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 [13] ou de biodiesel [14]). Le glycérol naturel, quant à lui est obtenu à partir des triglycérides selon trois méthodes (figure I.3):

- la transestérification (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

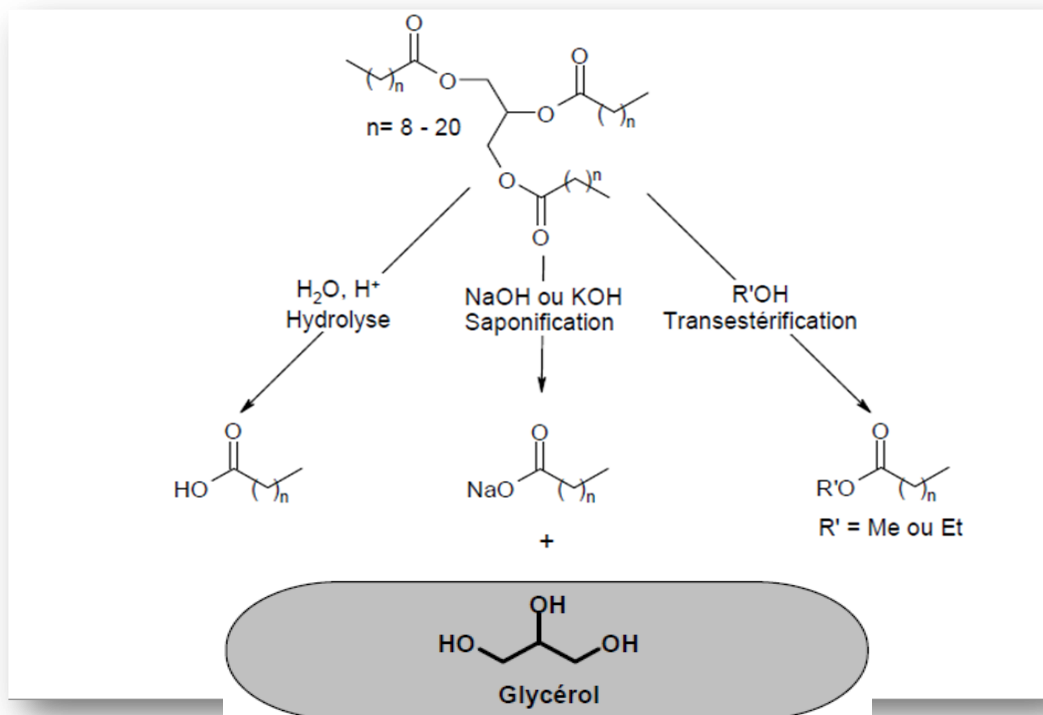


Figure I.3 : Obtention du glycérol à partir des huiles végétales

I.4.2 Glycérol synthétique [15] :

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 I.4.

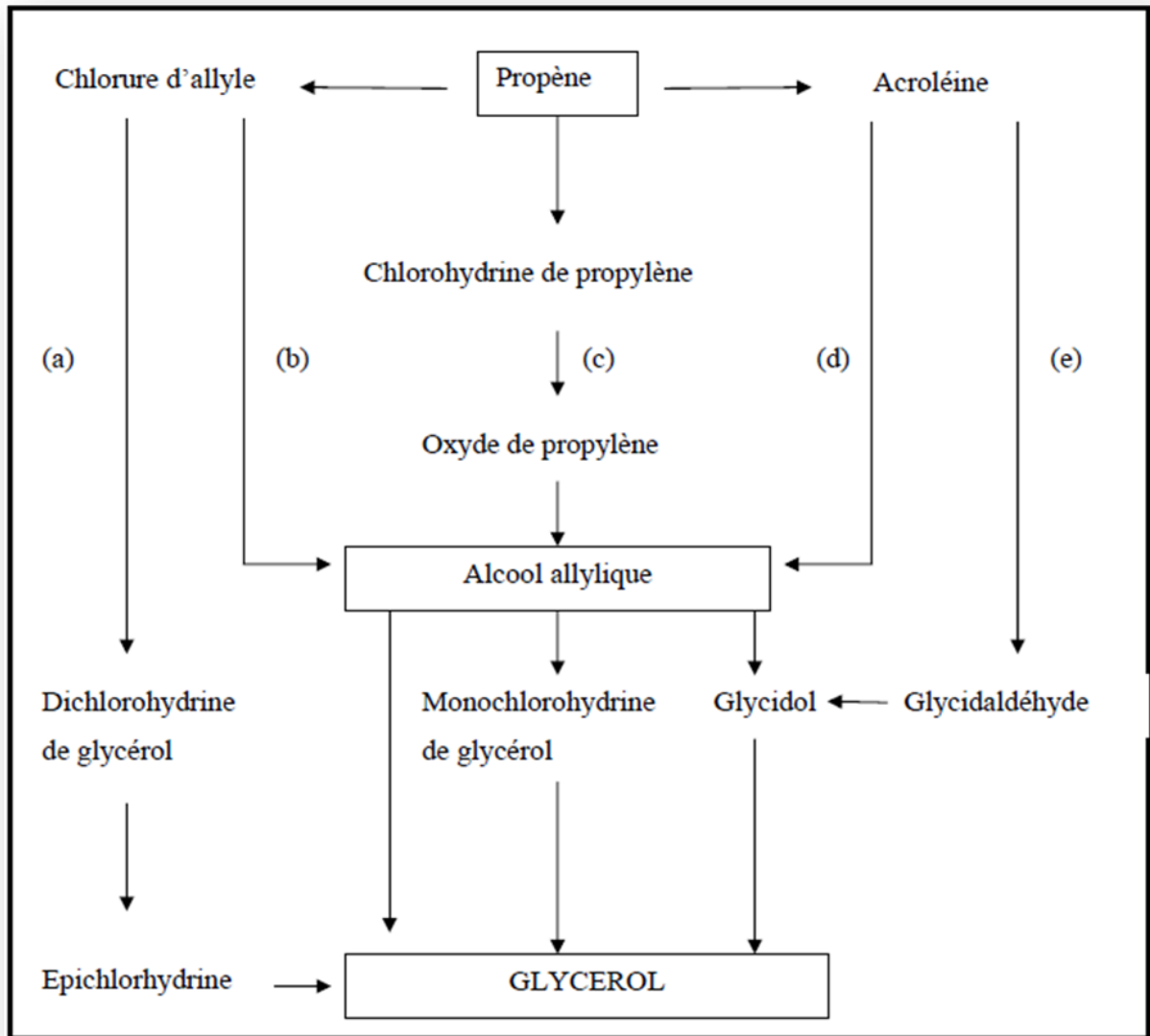


Figure I.4 : Voies pétrochimiques d'obtention du glycérol

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

I.5. Utilisation du glycérol

L'utilisation versatile du glycérol (figure I.5) est basée sur ses propriétés chimiques et physiques particulières. La présence de trois groupes hydroxyles conduit à la formation de réseaux intra et intermoléculaires au travers de liaisons hydrogène ce qui explique un point d'ébullition élevé (290°C) et une viscosité importante conduisant à l'utilisation du glycérol comme un adoucisseur pour résine et plastique mais aussi comme lubrifiant. Il est utilisée également dans de nombreux domaines : pharmaceutiques, cosmétiques, agroalimentaire etc....

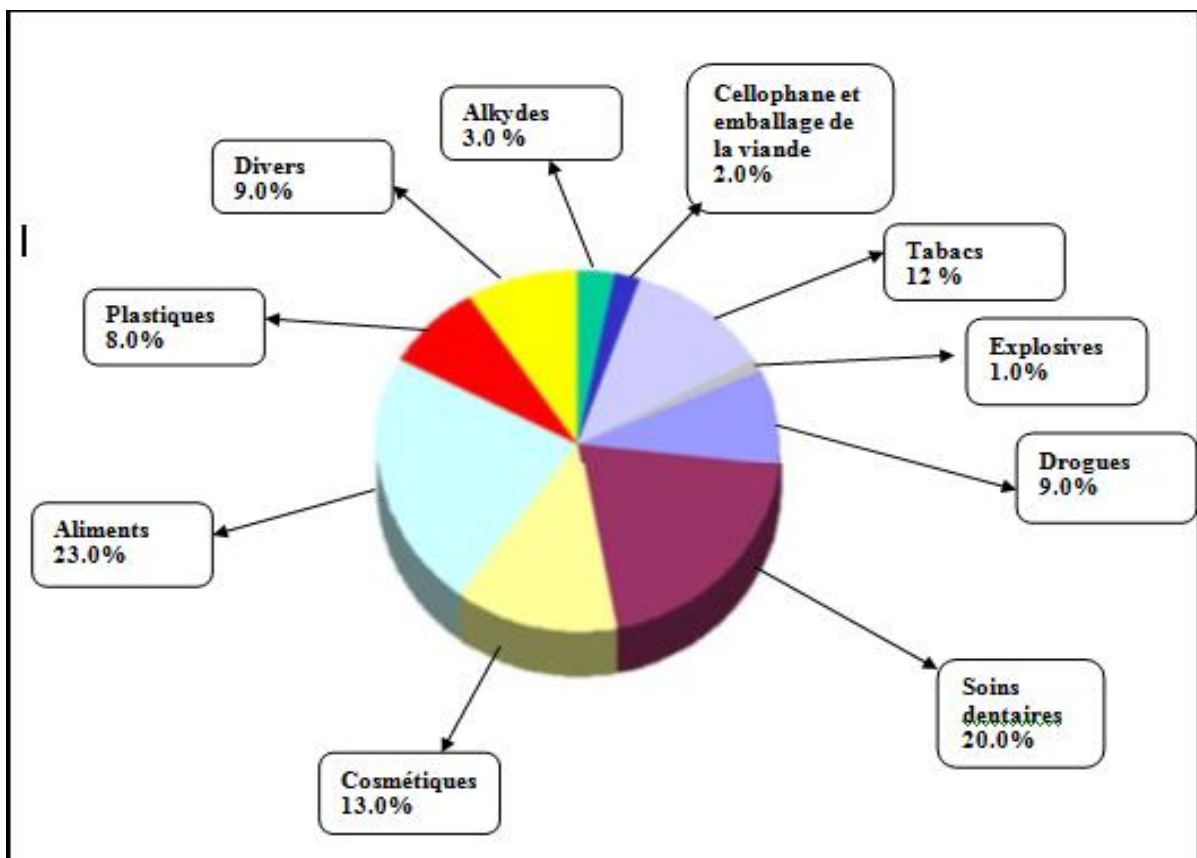


Figure I.5: Utilisation de la glycérine brute dans plusieurs domaines [16]

I.6. Conversion du glycérol

Le choix du glycérol, ou 1,2,3-propantriol, comme source de matière première pour la chimie organique est un choix stratégique à la fois dans un contexte international et scientifique. Cependant, l'utilisation du glycérol en chimie organique est relativement complexe et nécessite de vaincre de nombreux obstacles liés à :

- (i) la présence de trois groupes hydroxyles avec des pKa similaires (14,32 ; 14,68) [17,18] conduisant à la formation parasite de sous produits,
- (ii) la viscosité importante du glycérol posant des problèmes de transfert de matière,
- (iii) la forte hydrophilie de la molécule de glycérol qui rend difficile son interaction avec la plupart des composés organiques.

Pour surmonter ces obstacles, les procédés classiques de la chimie organique impliquent de nombreuses étapes de protection afin de transformer sélectivement le glycérol en produit de plus haute valeur ajoutée [19,20]. Cependant, ces procédés ne sont pas viables d'un point de vue économique et environnemental en raison de la production importante de déchets. Dans ce contexte, la catalyse peut jouer un rôle primordial en offrant aux chimistes de nombreux outils lui permettant de contrôler plus aisément la sélectivité des réactions étudiées. En particulier, la catalyse hétérogène apparaît comme une solution de choix depuis que de nombreux groupes ont clairement montré que la structure moléculaire et/ou la texture des matériaux catalytiques pouvaient influencer directement sur la sélectivité des réactions mises en jeu [21-22]

I.7. Déshydratation du glycérol

Deux produits importants peuvent être produits directement par déshydratation du glycérol : l'acroléine et le 3-hydroxypropionaldéhyde. L'acroléine est un produit chimique important utilisé comme matière première pour la production d'acide acrylique, de produits pharmaceutiques, etc... L'application directe la plus importante de l'acroléine est son utilisation dans la chimie des polymères et comme herbicide pour contrôler notamment la croissance des plantes aquatiques.

Le 3-hydroxypropionaldéhyde est quant à lui un précurseur de nombreux produits chimiques, tel que le 1,3-propanediol. Il est notamment utilisé pour la production de polymères [23].

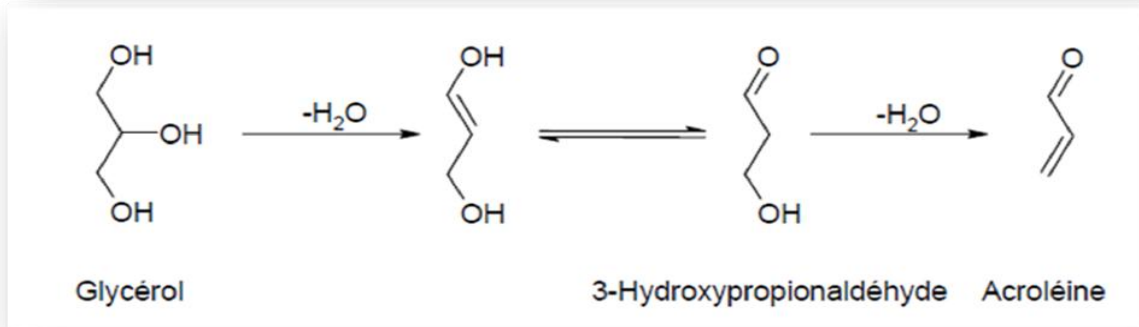


Figure I.6 : Déshydratation du glycérol

I.7.1 Catalyseurs utilisés

I.7.1.1. Les hétéropolyacides (HPAs)

Les catalyseurs les plus connus dans la déshydratation du glycérol sont les hétéropolyacides (HPAs). Un HPA est une catégorie d'acide composée d'une combinaison particulière d'hydrogène et d'oxygène avec certains métaux. Les HPAs sont connus pour être des catalyseurs actifs dans des réactions d'oxydo-réduction et dans des réactions nécessitant la présence d'acides. Pour être considéré comme un HPA, les composés doivent contenir:

1. un métal (M) comme le tungstène, le molybdène ou de vanadium, appelé l'atome périphérique.
2. de l'oxygène.
3. un élément (X) généralement du bloc P du tableau périodique, tels que le silicium, le phosphore ou l'arsenic.
4. des atomes d'hydrogène échangeable (responsable de l'acidité de ces matériaux)

En raison de la possibilité de combiner différents atomes additifs M et différents éléments X, il existe de nombreux HPAs. Deux des groupes les plus connus possèdent une structure de type Keggin, $H_nXM_{12}O_{40}$ (Figure I.7), ou Dawson, $H_nX_2M_{18}O_{62}$ (Figure I.8) [24,25].

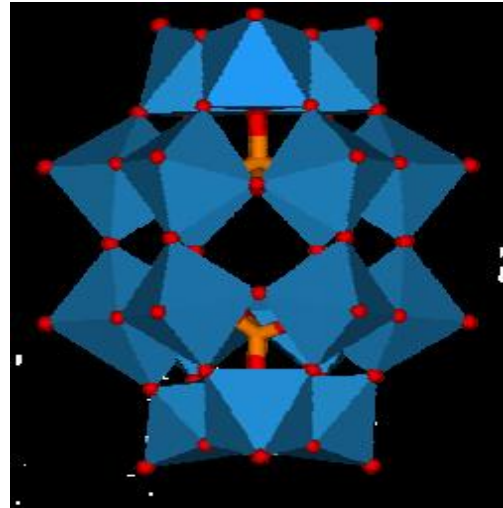
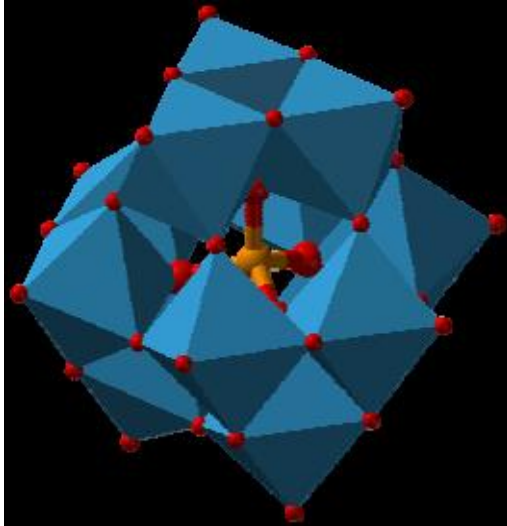


Figure I.7 : Structure Keggin: $H_nXM_{12}O_{40}$ Figure I.8 : Structure Dawson: $H_nX_2M_{18}O_{62}$

En raison de leur forte acidité de Brønsted, de leur stabilité à haute température et également de leur haute solubilité dans les solvants polaires comme l'eau et les alcools, les HPAs de type Keggin sont utilisés en catalyse acide homogène et hétérogène [26]. Malgré un potentiel d'oxydation plus faible, les HPAs à base de tungstène sont plus utilisés que ceux à base de molybdène, en raison de leur plus forte acidité et de leur plus grande stabilité [25,27]. Les catalyseurs HPAs supportés sur silice sont capables de promouvoir des réactions en phase aqueuse.

I.7.1.2. Les zéolites :

Les zéolites sont aussi utilisées de manière attrayante en raison de ces propriétés acides et de la possibilité de mesure en réglant la composition de la partie majeure (silice/alumine). Dans cette étude, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la conversion du glycérol en présence de catalyseur supportés sur zéolithe Y désaluminé. Une étude détaillée sur les zéolithes sera présentée dans le chapitre III

I.7.1.3. Les oxydes :

Aussi important que les zéolites et les HPA, les oxydes métalliques sont très utilisés dans la déshydratation du glycérol grâce au simple contrôle à leurs propriétés physiques par rapport aux deux autres catalyseurs.

Pascaline Lauriol-Garbey et al ont étudié la déshydratation du glycérol en acroléine à 300 °C par des catalyseurs WO_3/ZrO_2 dopés avec SiO_2 ils montrent que ces catalyseurs sont plus sélectives et plus stables que les catalyseurs sans SiO_2 [28].

I.7.2. Déshydratation du glycérol en acroléine

L'acroléine est une substance chimique de formule brute $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$. Elle se présente sous forme d'un liquide incolore. Elle fait partie de la famille des aldéhydes alpha insaturés. Elle est instable et extrêmement toxique par inhalation et ingestion. Elle se polymérise facilement à la lumière pour former du disacryl (solide plastique).

L'application directe la plus importante de l'acroléine est son utilisation dans :

- ✓ la chimie des polymères et l'industrie pharmaceutique,
- ✓ la fabrication des parfums,
- ✓ comme herbicide pour contrôler notamment la croissance des plantes aquatiques,
- ✓ La production de l'acide acrylique.

Bashir A.Dar et al. ont fait une investigation sur la conversion du glycérol en acroléine en phase gazeuse en utilisant un catalyseur à base de cuivre supporté sur différents supports mixte. (CeO_2 , $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$). Une conversion du glycérol remarquable varie entre 12 et 70%, l'acroléine étant le produit majeur avec une sélectivité varie entre 14-57%. Le catalyseur $\text{Cu}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ montre les meilleures activité et sélectivité par rapport aux autres catalyseurs [29].

Andreas Martin et al.[30] ont préparé des catalyseurs à partir de silice sélectionné, d'uminosilicates et de HPA dopés avec des métaux alcalins tels que le lithium, le potassium et le césium afin de modifier l'acidité de Brønsted des catalyseurs résultants . Ils ont montré que les propriétés acides ne dépendaient pas de la nature du métal alcalin. Parmi les catalyseurs testés, le lithium échangé sur $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}\text{xH}_2\text{O}$ montre plus d'activité et une sélectivité maximale de 70% pour l'acroléine avec une conversion complète. Ils montrent également l'effet positif de l'addition d'un métal alcalino-terreux sur la sélectivité et l'activité, en particulier avec des catalyseurs supportés de silice.

Lingqin Shen, et al. [31] ont étudié, les performances catalytiques des silicotungstique, phosphotungstique, et les acides phosphomolybdiques dans la déshydratation en phase liquide

du glycérol par la technique de réaction en semi-continu . Ils aboutissent aux conclusions suivantes :

- ✓ Quand l'acide **silicotungstique** a été utilisé comme catalyseur, le rendement de l'acroléine dépasse les 72% à des températures de réaction de 280 à 300°C en utilisant faible rapport molaire d'acide silicotungstique - glycérol (de l'ordre 1×10^{-4}),
- ✓ Lorsque l'acide **phosphotungstique** a été utilisé comme catalyseur à des températures de réaction de 300 et 320°C avec le rapport molaire de l'acide phosphotungstique en glycérol de $4 \times 10^{-4}/1$, le rendement de l'acroléine est de 63,0%.
- ✓ lorsque l'acide **phosphomolybdique** a été utilisé comme catalyseur, un rendement maximal en l'acroléine atteint est de 55,9% à une température de réaction de 320°C avec le rapport molaire de l'acide phosphomolybdique en glycérol du 1,5.

I.7.3. Déshydratation du glycérol en acétol

L'acétol est un précurseur de nombreux produits chimiques, tel que le 1,3-propanediol. Il est notamment utilisé pour la production de polymères pour la production de propylène glycol. En outre, il est utilisé aussi largement dans l'industrie des colorants ou encore comme agent de bronzage de la peau.

Dans l'industrie alimentaire, l'acétol est largement utilisé pour donner un arôme aux aliments.

Anil K. Kinage et al. [32].ont étudié la conversion du glycérol pour produire 1-hydroxypropane-2-one (acétol) sur CeO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 et Ga_2O_3 dopés au Na préparés par co-précipitation. Les résultats montrent que le catalyseur 5%Na / CeO_2 est le plus performant avec une conversion du glycérol très élevé et une grande sélectivité en acétol. Ils ont conclu que le dopage de sodium ne modifie pas les phases d'oxyde métallique du support.

Chuang-Wei Chiu et al [33] ont étudié la déshydratation du glycérol en présence de divers catalyseurs métalliques à base d'alumine comprenant, le magnésium, le ruthénium, le nickel, le platine, le palladium, le cuivre et des catalyseurs du type cuivre-chromite pour obtenir l'acétol en une seule étape pare distillation réactive. Sur ce dernier catalyseur et dans des conditions douces, la déshydratation sélective du glycérol en acétol a été obtenue. La technologie de distillation réactive a été utilisée pour déplacer l'équilibre vers la droite et atteindre un niveau élevé des rendements. Ils ont obtenus un niveau de sélectivité de 90%.

Cette technologie de distillation réactive prévoit des rendements plus élevés ne serait possible autrement que pour la production d'acétol à partir de glycérol.

Pim-Pahn Kiatsimkula et al. [34] ont trouvé que le catalyseur Cuivre-chromite a été identifié comme étant le catalyseur le plus efficace pour l'hydrogénolyse du glycérol au propylène glycol. Les conditions réactionnelles douces de 200 °C et 200 Psi utilisés dans ces études donnent un processus à base de cuivre-chromite avantageux et concurrentiel par rapport à d'autres catalyseurs utilisant un processus traditionnel en utilisant des conditions sévères de température et de pression. Un nouveau mécanisme pour l'obtention du propylène glycol à partir du glycérol par l'intermédiaire d'un intermédiaire acétol a été proposé et validé. Dans un procédé de réaction en deux étapes, la première étape de formation de l'acétol peut être effectuée à la pression atmosphérique tandis que la seconde nécessite une pression partielle d'hydrogène. Les rendements en propylène glycol supérieurs à 73% ont été obtenus dans des conditions de réaction modérées. La figure I.9 donne le mécanisme réactionnel proposé :

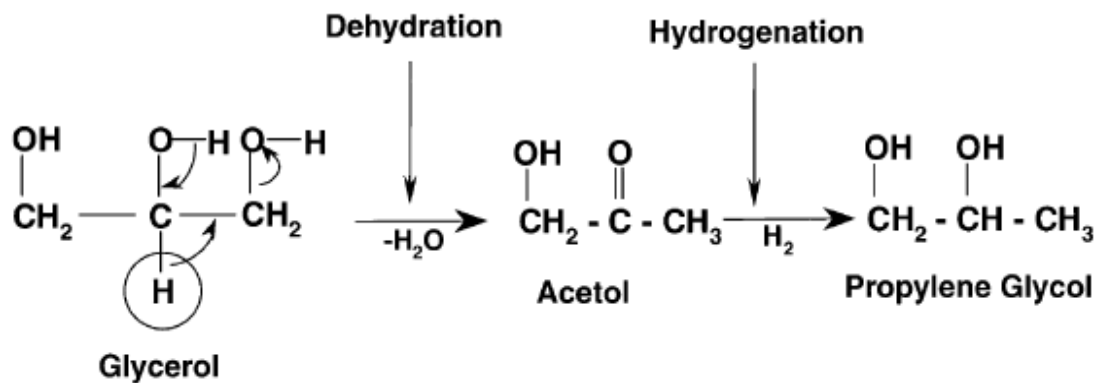


Figure I.9 : La réaction de conversion de glycérol en propylène glycol [34]

I.8. L'effet de l'acidité des catalyseurs

Une étude plus approfondie et détaillée sur les différents comportements catalytiques des acides de Bronsted et de Lewis a été réalisée par Alhanash et al. [35] qui ont comparé un catalyseur acide pur de Bronsted (sels de l'acide phosphotungstique-césium) à un catalyseur acide pur de Lewis (stanneux-chrome oxyde mixte). Ainsi, ils montrent que:

- Les catalyseurs acides de Lewis ont besoin de températures de réaction plus élevées en fonction des énergies d'activation requis par rapport aux catalyseurs acides de Bronsted;
- Les catalyseurs acides de Lewis donnent une sélectivité accrue pour l'acétol, qui est le sous-produit majeur de la réaction de déshydratation du glycérol. Ces résultats ont été confirmés par Kim et al, [36] qui ont utilisé la HZSM-5 avec des rapports différents d'alumine et de silice.

Le mécanisme réactionnel suivant a été alors proposé :

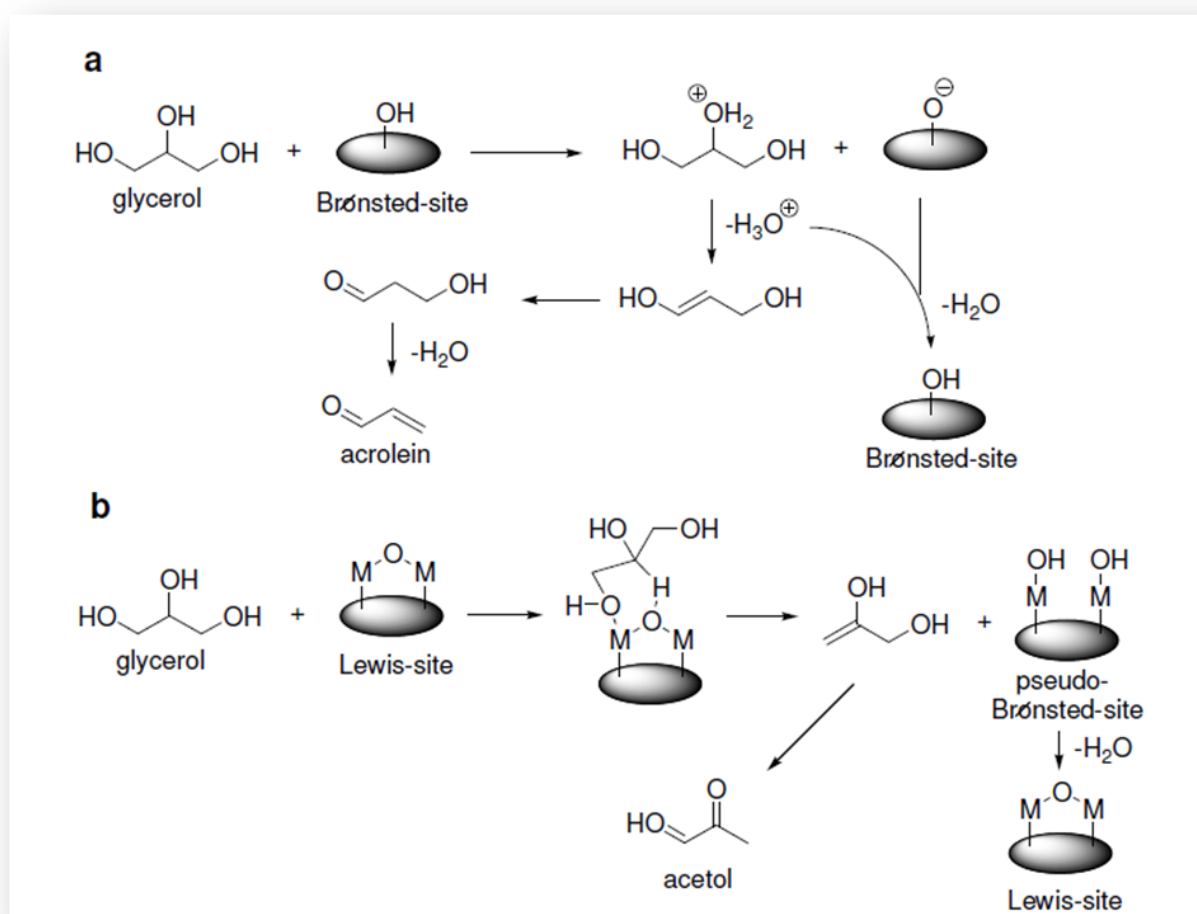


Figure I.10: Mécanismes de la réaction sur un catalyseur acide (a) de Bronsted et (b) de Lewis proposé par [35]

Ils proposent que la réaction sur les catalyseurs acides de Bronsted commence par la protonation de l'hydroxyle du groupe secondaire de la glycérine depuis un site de Bronsted. Les sites acides de Bronsted qui ont réagi sont reprotés de nouveau par clivage

d'hydronium-ionique (H_3O^+) et un réarrangement postérieur de céto-énol donne le 3-hydroxypropion-aldéhyde. L'acroléine est finalement formée après une deuxième étape de déshydratation.

D'autre part, la réaction sur les sites acides de Lewis est complètement différente. Le glycérol interagit par l'intermédiaire d'un transfert d'un terminal concertée des groupes hydroxyles sur l'un des centres métalliques et une migration des protons du secondaire par rapport à l'autre centre métallique. Par conséquent, le 1,2-dihydroxypropène et pseudo-Bronsted site sont formées. L'énol sera transformé en acétol alors que le site pseudo Bronsted peut soit catalyser la déshydratation comme les sites mentionnés ci-dessus ou régénérer le site initial de Lewis par déshydratation thermique. Ceci peut expliquer pourquoi les catalyseurs acides de Lewis montrent généralement une sélectivité plus élevée en acétol que les catalyseurs acides de Bronsted.

CHAPITRE II

LES CATALYSEURS A BASE DE TUNGTENE

Les procédés industriels font largement appel à la catalyse afin d'accélérer les vitesses de réaction au détriment de la température. Elle permet d'augmenter la rentabilité des procédés grâce à des économies d'énergie. L'utilisation d'un catalyseur solide offre en outre, l'avantage d'une séparation facile des produits de la réaction. En terme de volume transformé, la catalyse hétérogène a la plus grande importance industrielle.

Les catalyseurs supportés sont constitués de petits agrégats métalliques déposés à la surface d'un support poreux ayant une grande surface spécifique. L'utilisation de tels supports permet donc dans les procédés industriels d'atteindre des rendements de production élevés en mettant en œuvre des quantités faibles de catalyseurs. En outre, ces supports permettent de récupérer les catalyseurs en fin de la réaction. Ajoutons enfin, que l'utilisation d'un support permet de limiter les phénomènes d'agglomération entre les espèces métalliques conférant ainsi une meilleure stabilité aux catalyseurs. Les procédés classiques de fabrication de ce type de matériaux mettent en œuvre plusieurs étapes (imprégnation, séchage, calcination) réalisées dans différents appareils.

II.1 Préparation des catalyseurs supportés

II.1.1 Méthodes de préparation

La synthèse d'un catalyseur se fait selon deux principales étapes: la préparation du précurseur suivie de sa réduction. Il existe plusieurs méthodes de préparation d'un catalyseur supporté selon la nature du support et celle du produit recherché. Chaque procédé de synthèse présente des avantages et des inconvénients.

II.1.1.1 Méthode d'imprégnation

Le principe de cette méthode d'imprégnation consiste à effectuer un mouillage d'un support solide avec une solution de sel métallique appelée précurseur suivi du séchage et de la calcination. Selon le rapport volume de la solution contenant le précurseur au volume poreux, deux méthodes peuvent être distinguées :

- Le mouillage sans interaction ou « incipient – witness ». Dans cette méthode le volume de la solution du précurseur est inférieur au volume poreux du support. Grâce à une agitation permanente, la solution imprégnée est pulvérisée sur le support. Ainsi une distribution uniforme du précurseur est réalisée dans des couches les plus profondes du support une fois l'air emprisonné dans celui-ci est enlevé.
- Le mouillage avec interaction ou « wet-soaking ». Ici le volume de la solution contenant le précurseur est supérieur à celui des pores du support. Il provoque une interaction entre le

métal et le support dans des sites bien définis ou l'agent actif est fixé par la présence de liaison métal-support.

II.1.1.2. Méthode de co-précipitation

Quand la charge en métal dépasse 10-15%, la méthode de co-précipitation est préférée. Elle consiste à mélanger en solution un sel métallique à un composé se convertissant en support. Les résidus sont des précipités (hydroxydes, silicates, nitrates, carbonates,...), qui se transforment en oxyde après lavage et calcination.

II.1.1.3. Méthode de précipitation

Dans la méthode de précipitation la solution contient un support en poudre et un sel métallique. Ceux-ci réagissent pour donner un hydroxyde ou un carbonate sur les particules du support. Des petites particules de dispersion uniforme se forment sur la surface du support. Par contre, la croissance rapide en solution mène à une distribution non homogène des cristallites. Ce phénomène peut être évité par un ajout contrôlé de base avec une bonne agitation du milieu.

II.1.2. Séchage

Le séchage est un traitement thermique à des températures situées entre 80 et 200°C. Selon les systèmes, des variantes spécifiques sont choisies telle que : le taux de chauffage, le temps et la température finale du traitement, ainsi que le type d'atmosphère. Ces conditions affectent les résultats obtenus: un très lent taux de séchage conduit à une augmentation de concentration de la solution à l'intérieur des pores due à l'évaporation du solvant, permettant une diffusion profonde du sel dans les pores du solide. En revanche, un taux de séchage trop élevé produit une précipitation due au gradient de température, qui attire la solution vers la couche externe des particules.

II.1.3 Calcination

Ce traitement se faisant sous atmosphère oxydante, permet de décomposer le précurseur métallique en un oxyde, et de purifier le catalyseur en évacuant les produits gazeux (CO₂, eau), et les contre ions qui existaient avant. 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,

II.1.4. Réduction

Au cours de ce traitement, le précurseur se transforme en métal. Conventionnellement, la réduction se fait par voie chimique en ajoutant un réactif chimique à la solution, comme le formaldéhyde ou le citrate, ou bien par traitement thermique sous hydrogène ou CO. Il est

nécessaire de bien adapter les conditions de chaque traitement, le taux de réduction, le taux de chauffage, la température finale, la quantité d'hydrogène et son écoulement [38].

II. 2. Catalyseur a base de tungstène

Le tungstène connaît un grand nombre d'utilisation. La plus courante étant sous forme de carbure de tungstène (WC) et de sous-carbure de tungstène (W_2C). Il est notamment utilisé comme catalyseur dans de nombreuses réactions en particulier dans la réaction d'hydratation. Les états d'oxydation du tungstène s'étalent de -2 à $+6$. Les états inférieurs -2 à $+1$ n'existent que dans des composés organométalliques, et les supérieurs ($+6$ notamment) correspondent à des propriétés acides [39].

Le tungstène s'oxyde dans l'air au-dessous de 400 °C selon une loi parabolique résultant de la formation d'une couche d'oxyde bleu ($WO_{2.75}$) adhérente. Au-dessus de $1\ 100\text{ °C}$, la cinétique est linéaire avec formation de l'oxyde jaune WO_3 .

Entre 400 et $1\ 100\text{ °C}$, on observe des lois intermédiaires qui tendent vers le linéaire avec la durée d'exposition. Au-dessus de 500 °C , la couche d'oxyde bleu s'oxyde et se fissure. Vers 800 °C , l'oxyde jaune WO_3 (seul stable à cette température) commence à s'évaporer et, au-dessus de $1\ 100\text{ °C}$, se sublime au fur et à mesure de sa formation.[39]

La méthode la plus couramment utilisée pour produire une **poudre de tungstène pur** consiste à réduire par l'hydrogène les oxydes de tungstène résultant de la calcination du paratungstate d'ammonium.

II.2.1 Paratungstate d'ammonium (APT) [40] :

L'APT commercial, de formule $(NH_4)_{10} [H_2W_{12}O_{42}] \cdot 4H_2O$ se présente comme une poudre blanche cristallisée, de taille de grain moyenne comprise entre 30 et $100\ \mu m$. Sa solubilité dans l'eau est faible : $20\text{ g }WO_3/L$ à 20 °C ; $60\text{ g }WO_3/L$ à 90 °C .

Par décomposition thermique partielle ou totale, ou par attaque chimique, l'APT fournit d'autres intermédiaires, comme le montre la figure **II.1**.

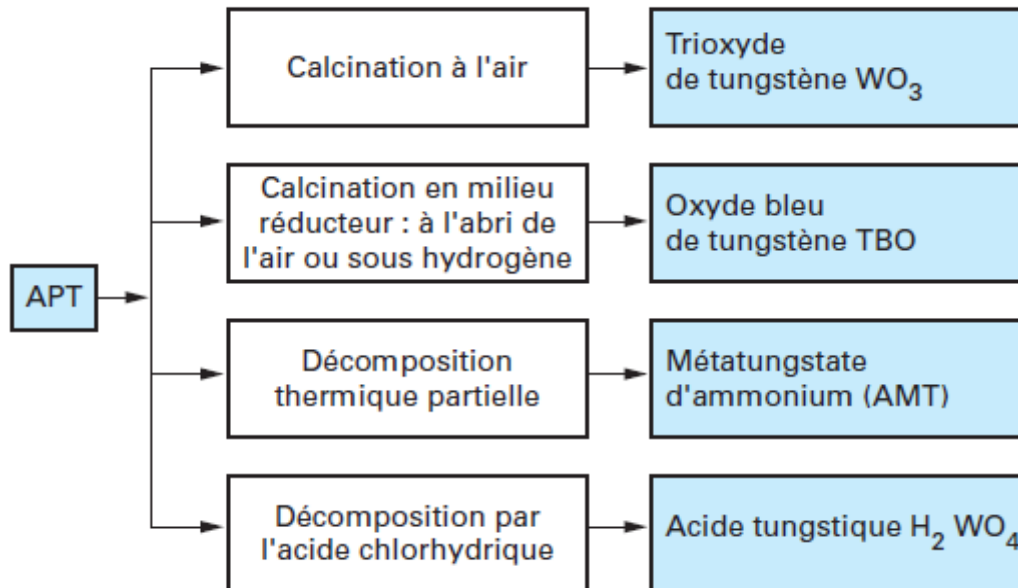


Figure II.1 : Intermédiaires dérivés de l'APT

II.2.1.1. Acide tungstique

L'acide tungstique $H_2 WO_4$ s'obtient en traitant une suspension aqueuse saturée d'APT par l'acide chlorhydrique. En agissant sur la concentration de la suspension, la concentration de l'acide chlorhydrique et la température, on peut faire varier la granulométrie de l'acide tungstique (acide lourd, acide léger). Après précipitation, l'acide est filtré, lavé (élimination de NH_4Cl) et séché. L'acide léger a une très grande surface spécifique et convient beaucoup mieux que le TBO (mal défini) à la préparation de poudres de W et de WC (ultrafines et nanométriques).

II.1.1.2 Trioxyde de tungstène :

Le trioxyde de tungstène (WO_3) est un oxyde stable à l'air. Sa structure cristallographique est de type ReO_3 , légèrement déformée (figure II.2).

Les octaèdres WO_6 sont empilés enchaînés et reliés entre eux par les sommets. Selon la température, le WO_3 adopte 4 variétés allotropiques :

- Monoclinique à température ambiante
- Orthorhombique si la température est supérieure à $330^\circ C$
- Quadratique pour des températures $\geq 710^\circ C$
- Cubique pour des températures $\geq 900^\circ C$

En effet, plusieurs sous oxydes peuvent se former à partir du trioxyde de tungstène massive lorsqu'il est soumis à un traitement réducteur.

Deux grandes familles de sous oxydes de formule générale W_nO_{3n-1} et W_nO_{3n-2} (n étant le nombre d'octaèdres séparant les plans de cisaillement) sont mises en évidence. La structure de ces sous oxydes dérive de celle de ReO_3 . Dans cette nouvelle structure les octaèdres sont reliés entre eux par les arêtes au lieu des sommets [41].

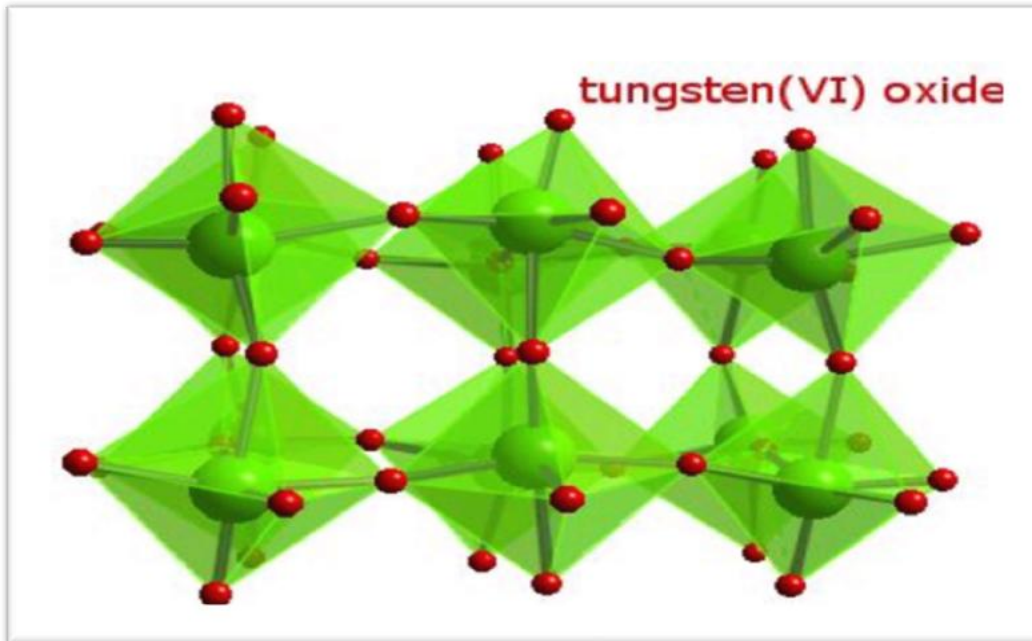


Figure II.2: Structure cristallographique WO_3

II.2.2 Mécanismes et cinétiques de réduction

Les chemins de réduction de WO_3 en W sont schématisés par la figure II.3. Partant d'un précurseur oxyde (WO_3 , TBO, H_2WO_4), on peut aisément obtenir une poudre de tungstène à taille de grain moyenne désirée entre 0, 1 et 10 μm (et même plus).

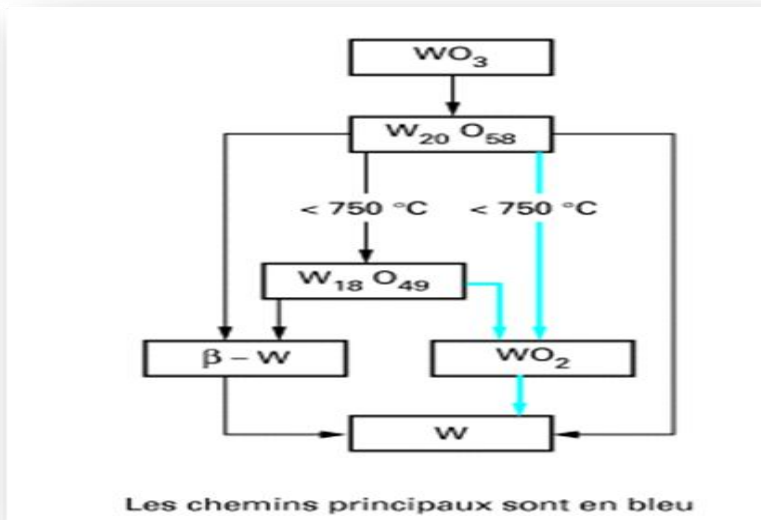


Figure II.3 – Chemins de réduction de WO_3 en W

II.2.3 Dioxyde de tungstène :

Le dioxyde de tungstène (WO_2) possède une structure cristalline du type rutile déformée (Figure II.4). Le cation M^{4+} ($\text{M}=\text{W}$) est dans un environnement octaédrique. Les octaédres sont reliés entre eux par la mise en commun d'arêtes.

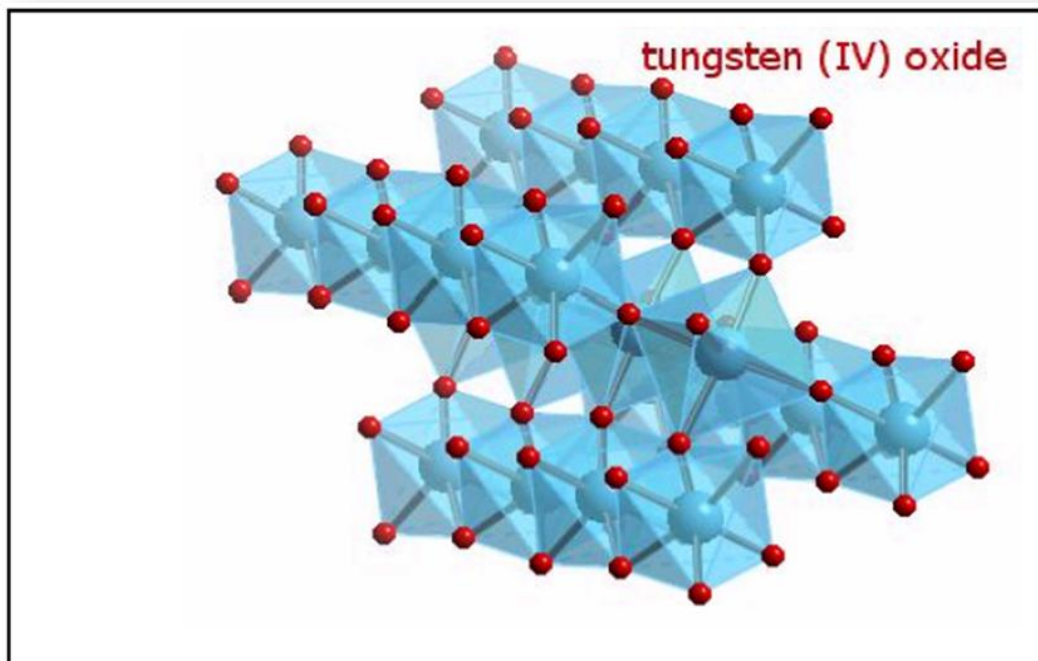


Figure II.4 : Structure cristallographique WO_2

CHAPITRE III

LES SUPPORTS ZEOLITIQUES

Cette partie est consacrée à la présentation des catalyseurs zeolithiques. Définissant d'abord ces solides particuliers aux propriétés remarquables que constituent les zéolithes Y, leur nature, leur modification et les traitements pour en faire des supports catalytiques acides.

III.1 Historique

C'est en découvrant des solides qui bouillonnent sous la flamme de son chalumeau que le minéralogiste suédois Cronsted découvre, il y a 250 ans, une nouvelle famille de minerais (aluminosilicates hydratés). Il les nommera zéolithes, du grec "zeô", bouillir et "Lithos", pierre. Les zéolithes étant présentes en très petite quantité sur terre, de nombreux travaux de synthèse ont été entrepris. De nos jours, parmi les 133 zéolithes répertoriées, 130 peuvent être synthétisées et 40 seulement sont d'origine naturelle.

Il existe de nombreux types structuraux de zéolithes (A, Béta, Mordénite, ZSM-5, X et Y). Chacune est caractérisée par son rapport silicium sur aluminium (Si/Al) (acidité) et sa structure tridimensionnelle (accessibilité) [42].

La figure III.1 montrent des photographies de zéolithes naturelles.



Figure III.1 : Deux zéolithes naturelles : la Scolecite (à droite) et la Stilbite (à gauche)

III.2 Structures et propriétés des zéolithes

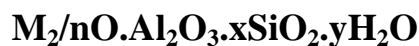
Les zéolithes sont des aluminosilicates parfaitement cristallisés microporeux naturels ou synthétiques très utilisés en catalyse acide. Les zéolithes sont constituées d'un arrangement tridimensionnel de tétraèdres (SiO_4 et AlO_4) liés par leurs atomes d'oxygènes. Il

en résulte une structure poreuse très ouverte et très régulière constituée de canaux et/ou de cages dont l'ouverture varie de 3 à 10 Å (fig III 2) [43].

Chaque tétraèdre $[AlO_4]$ est porteur d'une charge négative qui engendre dans le volume interne un champ électrostatique intense dans lequel flottent les cations compensateurs, généralement alcalins très mobiles.

En catalyse, les anions AlO_4^- sont échangés par des protons H^+ ce qui confère une acidité de Bronsted à la zéolithe. La concentration (densité) en sites de Bronsted joue un rôle crucial dans l'activité catalytique des zéolithes en particulier dans la déshydratation en raison de ces propriétés acides et de la possibilité de régler la composition de la partie majeure (silice/alumine)[44].

On attribue aux zéolithes une formule chimique générale du type :



avec :

M: Cation qui compense la charge négative (Na^+, K^+).

n: Valence du cation M.

y : Nombre de molécule d'eau par entité structurale élémentaire.

x: entre 2 et 8.

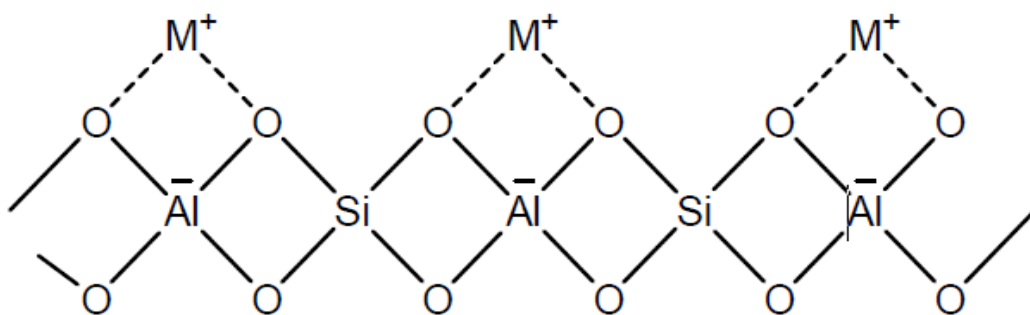


Figure III.2 : Structure générale d'une zéolithe [45].

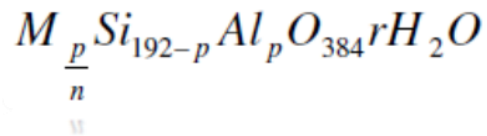
Sa composition chimique et sa structure particulière confèrent aux zéolithes des propriétés de:

- Echangeurs cationiques,
- Tamis moléculaires (sélectivité géométrique),
- Adsorbants,
- Solides d'acidité modulable,

qui font des zéolithes des supports actifs particulièrement intéressants pour la catalyse hétérogène.

III.3 la faujasite Y

La zéolithe Y est une faujasite de formule chimique générale :



Avec n la charge portée par le cation compensateur,

p le nombre d'atomes d'aluminium

r le nombre de molécules d'eau d'hydratation

Le rapport Si/Al est supérieur à 1,5 [46].

Les différentes unités secondaires de construction de ces zéolithes sont les suivantes (Figure III.3) [47] : Les cages sodalite, les supercages et les prismes hexagonaux.

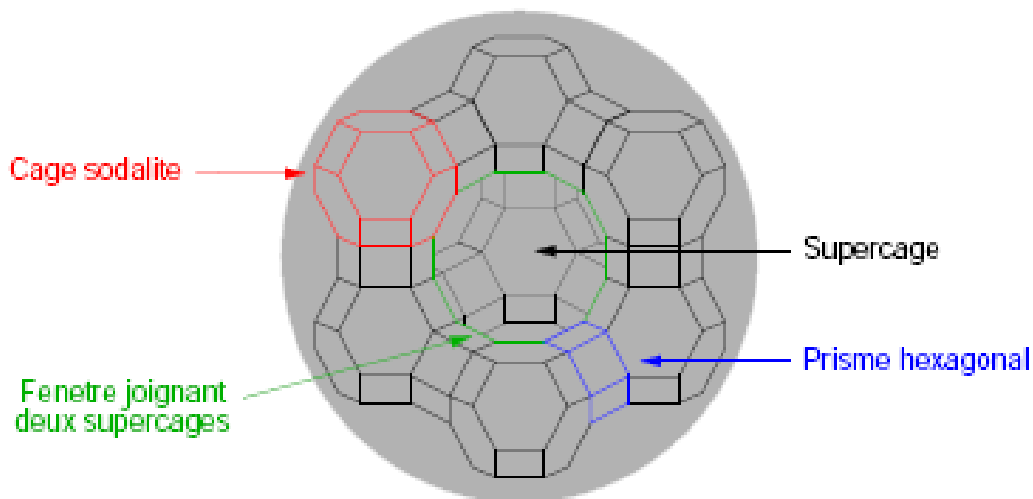


Figure III.3 : Représentation schématique de la charpente de la faujasite. Les cages sodalite, supercages, prismes hexagonaux et fenêtres dodecagonales sont surlignées en couleur.

Les zéolithes du type faujasite font partie des zéolithes à larges pores et possèdent une surface spécifique et un volume microporeux élevés, de l'ordre respectivement de 800 m²/g et de 0,34 cm³/g environ.

Comme toute zéolithe contenant des atomes d'aluminium, les faujasites ont une charpente chargée négativement et nécessitent donc la présence de cations compensateurs extra-charpente. Selon la nature de ces derniers, les propriétés acido-basiques des zéolithes et

donc leur activité catalytique et leur sélectivité d'adsorption varient. Elles sont modulables par échange ionique ce qui rend possible l'adaptation de la zéolithe à une application particulière. Pour en faire des supports actifs en catalyse, les zéolithes doivent subir des traitements de modification.

III.4 Modification des zéolithes [45]

Les zéolithes d'origine naturelle ou synthétique se trouvent initialement sous forme alcaline. L'utilisation de ces solides en catalyse acide ou bifonctionnelle nécessite d'obtenir des zéolithes sous forme acide (forme protonique), avec des niveaux d'acidité (rapports Si/Al) variables.

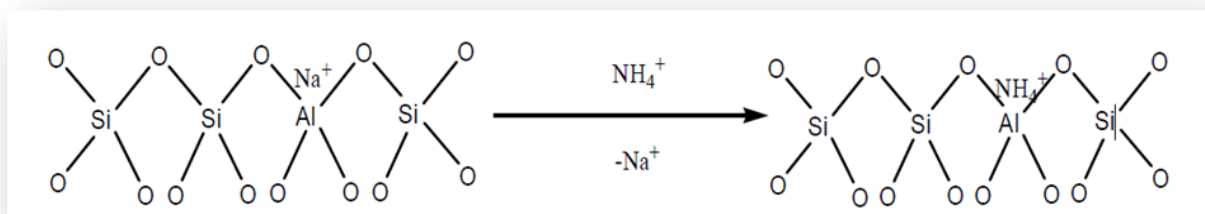
III.4.1 L'échange d'ions

Dans les zéolithes, les cations structuraux peuvent être substitués par d'autres cations de valence différente. L'échange de cations dépend de plusieurs facteurs à savoir :

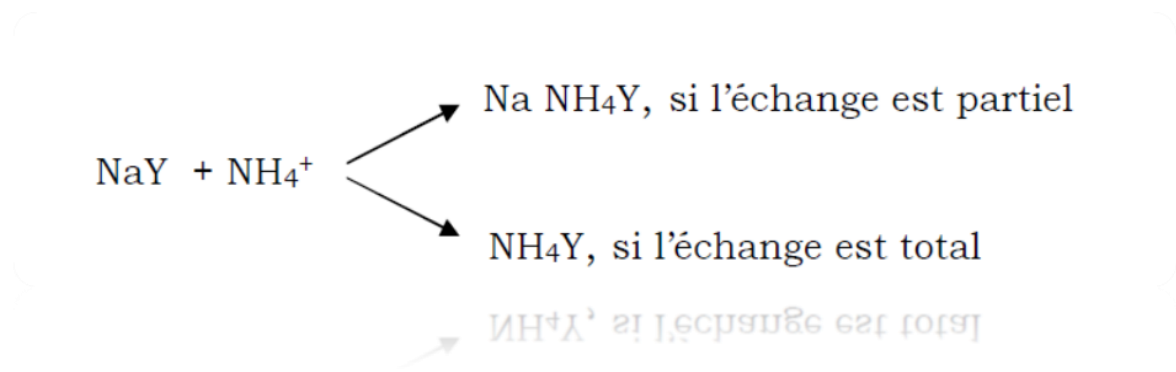
- 1) La nature du cation échangé, son diamètre et sa valence ;
- 2) La nature de la zéolithe ;
- 3) La nature du milieu d'échange cationique ;
- 4) La concentration de la solution d'échange cationique ;
- 5) La température de l'échange cationique.

III.4.1.1 Echange par des ions ammonium

Le principe consiste à substituer les ions d'origine de la zéolithe qui sont généralement des éléments alcalins, par des ions ammonium provenant d'une solution basique d'ammoniaque NH_4OH ou d'une solution d'un sel d'ammonium (NH_4Cl , NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ etc). Ce phénomène est schématisé comme suit :



Le taux d'échange est proportionnel à la quantité d'ions d'ammonium utilisée. Cependant, pour obtenir des taux d'échange d'ions assez élevés, à des températures suffisantes (environ $80-90^\circ\text{C}$), un excès d'ions à introduire dans la zéolithe et une agitation vigoureuse sont nécessaires. Dans le cas de la zéolithe Y, à titre d'exemple, l'échange d'ions s'effectue de la manière suivante :



Une précédente étude réalisée par Vânia SANTOS [46] pour l'échange ionique des cations sodium par des cations ammonium en isotherme à 80 °C , montre des taux d'échange obtenus tel que rapporté dans le Tableau III-1.

m (NH₄Cl) réel (g)	0.09	0.18	0.29	0.36	0.46	0.56	0.92
Taux d'échange réel (%)	0.9	1.6	2.4	3.5	4.7	5.6	6.7

III.4.2 La désalumination

Certaines zéolithes présentent un intérêt pour la catalyse comme la Zéolithe Y avec des rapports Si/Al de synthèse inférieure à 5. Il est donc indispensable de procéder après synthèse à des traitements de désalumination et de stabilisation destinés à en faire des supports catalytiques. Parmi les techniques de désalumination-stabilisation rapportées dans la littérature, on distingue principalement :

- La désalumination par extraction d'atomes d'aluminium,
- Désalumination par apport de silicium.

III.5 Nature des sites

III.5.1.1 Sites de Brönsted

Dans une zéolithe, les sites acides de Brönsted sont les groupements hydroxyles (OH) pontant entre un atome de silicium et un atome d'aluminium ou terminaux sur un atome d'aluminium. Les groupements silanol ($\text{Si}-\text{OH}$) sont aussi des groupements OH mais pas assez acides et ne sont donc pas considérés comme des sites de Brönsted (Figure III.4).

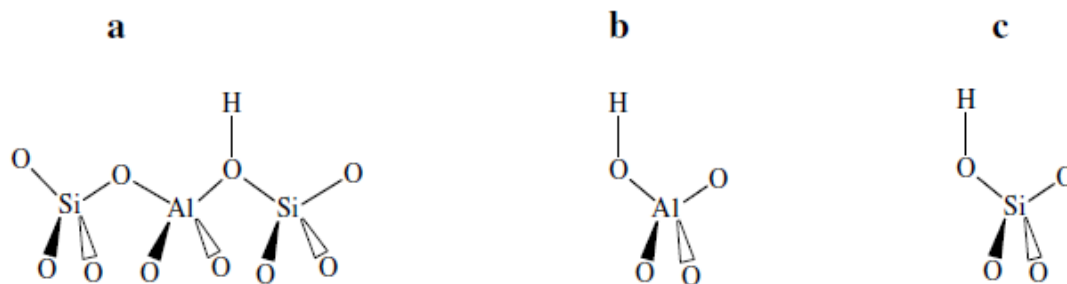


Figure III.4 Sites acides de Brønsted a) Al-OH-Si et b) Al-OH et c) groupements Si-OH dans les zéolithes.

La formation des sites de Bronsted peut découler de :

- l'échange ionique de cations par des ions NH_4^+ suivi d'une calcination pour éliminer NH_3 ,
- la réduction des cations compensateurs en métal (diminution de leur valence),
- la rupture d'une liaison dans la charpente de la zéolithe d'où la création d'un Al-OH et d'un Si-OH,

Les sites acides de Brønsted n'ont pas tous la même activité catalytique. Les sites du type Al-OH-Si (hydroxyles pontés) sont souvent les plus acides et dans certains cas les seuls à avoir l'activité suffisante pour catalyser des réactions chimiques. Les groupements Al-OH sont des sites acides plus faibles et dans beaucoup de cas, ils ne présentent pas d'activité catalytique. Il en est de même pour les groupements Si-OH [46].

A haute teneur en aluminium, l'interférence entre chaque site acide fait diminuer leur force. A l'inverse, si le nombre d'aluminium diminue, la force des sites de Brønsted s'intensifie [48]. La modification de la zéolithe par désalumination permet donc d'augmenter la force acide des sites protoniques en les isolant. Leur force acide devient maximale et constante à partir d'une valeur du rapport Si/Al propre à chaque zéolithe.

La désalumination peut aussi entraîner la formation d'aluminiums extra-réseau qui peuvent augmenter l'acidité des hydroxyles de la charpente. Elle peut être obtenue par une combinaison de traitements hydrothermiques et de lavages acides. Un inconvénient de ces traitements est qu'ils conduisent à la formation de mésopores [49]. La désalumination peut également être obtenue par remplacement de l'aluminium par le silicium en traitant la zéolithe par SiCl_4 .

Les zéolites cationiques, comme les faujasites NaY, ne possèdent pas, en théorie, de protons, donc pas de sites de Brönsted. Cependant, dans la littérature, il est suggéré que quelques cations puissent être substitués par des H^+ lors des différentes étapes de préparation de la zéolithe. Ainsi, ces zéolites pourraient présenter une acidité de Brönsted résiduelle très faible mais éventuellement suffisante pour catalyser certaines réactions chimiques et ainsi participer à la désactivation de la zéolithe [50].

V. Santos et al. [51] ont étudiés un nouveau test basé sur la réaction modèle d'isomérisation du 1-dodécène en phase liquide à 150 °C en vue de pouvoir caractériser l'activité résiduelle de zéolites cationiques dans des conditions proches de celles des procédés industriels de séparation. Les résultats du test conjugués avec des caractérisations physico-chimiques de différents matériaux ont montré que les sites réactifs sur la NaY sont des sites de Brönsted en quantité résiduelle ($6,0 \times 10^{-6}$ mol.eq. H^+ /g de zeolithe), localisés principalement sur la surface externe

III.5.2 Sites de Lewis

Les espèces susceptibles d'avoir une acidité de Lewis sont (Figure III. 5) :

- les atomes d'aluminium tri-coordonnés de la charpente issus de la déshydratation de certains sites de Brönsted lors d'étapes de calcination ou d'échange ionique des zéolites, les oxydes d'aluminium (AlO^+ ou $Al_xO_y^{n+}$) en position extra-réseau qui peuvent êtres engendrés par désalumination et/ou désililation et qui sont accepteurs d'électrons
- les cations de compensation échangeables.

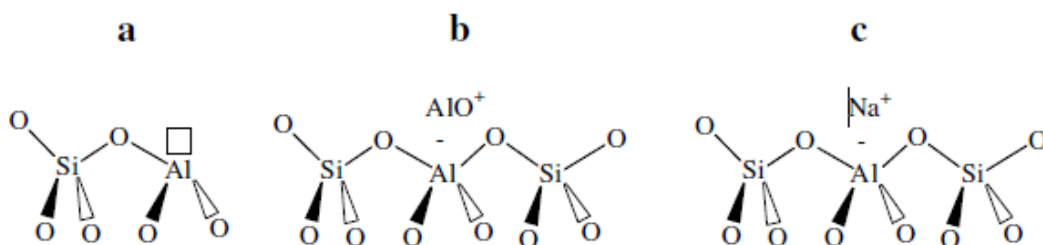


Figure III.5 Différents sites acides de Lewis dans les zéolites : a) aluminium tri-coordonné dans la charpente, b) oxydes d'aluminium en position extra-réseau et c) cations compensateurs de charge

Pour la grande majorité des réactions catalysées par voie acide, on considère que les sites actifs sont les sites acides de Bronsted des zéolites [52-53]. Cependant, les centres de Lewis peuvent également jouer un rôle dans l'activité catalytique des zéolites.

Avelino Corma et al. [54] ont étudié la déshydratation du glycérol par le mélange glycérol/eau en phase gazeuse sur le catalyseur de zéolithe ZSM 5, l'acroléine été le produit majeur avec une sélectivité de 39%. Eisuke Yoda, Ayako Ootawa [55] ont étudié la déshydratation du glycérol sur H-MFI. Ils confirment que la déshydratation se produit à 353K et que l'adsorption du glycérol sur H-MFI suggère que le produit de déshydratation était l'acroléine tel que schématisé par la figure III.6.

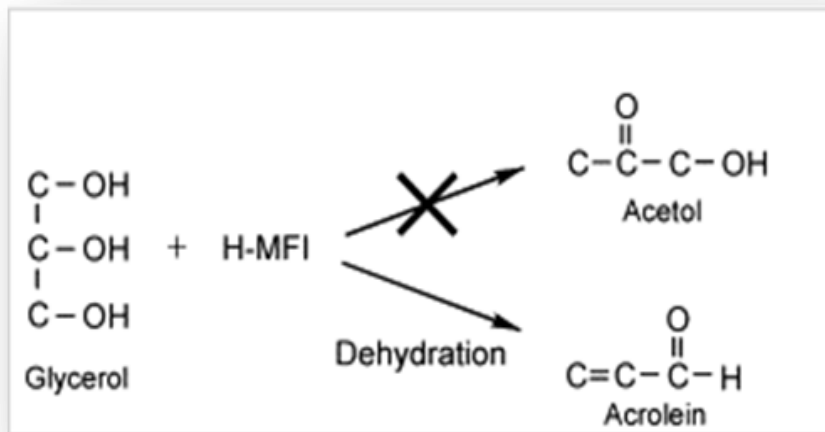


Figure III.6 : Mécanisme de déshydratation sur H-MFI [5]

CHAPITRE IV

METHODES EXPERIMENTALES

IV.1. Introduction

Le but de ce chapitre est de présenter les techniques analytiques ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés.

La première partie de ce chapitre est consacrée aux protocoles utilisés pour la préparation des catalyseurs. La deuxième partie décrit brièvement les différentes techniques physico-chimiques employées pour caractériser les catalyseurs. La troisième partie de ce chapitre a pour objectif la description de réaction catalytique (montage expérimental) ainsi que le mode opératoire.

IV.2. Préparation des catalyseurs:

La méthode de préparation des catalyseurs joue un rôle considérable pour l'activité et la stabilité catalytique. Nous avons préparé notre série des catalyseurs par la méthode d'imprégnation. Avant imprégnation la zéolithe Y a subi différents traitements par échange ionique. Les catalyseurs préparés sont les suivant:

- NaY : zeolithe Y échangée au sodium,
- NaHY : zéolithe sodique partiellement échangée par des protons,
- 10% W/NaHY : zéolithe NaHY imprégnée de 10% de W,
- 10% W/Y : zéolithe Y échangée de 10% de W.

IV.2. 1. Préparation des supports :

Les catalyseurs étudiés sont les zéolithes Y commercialisées fournies par la société **DEGUSSA AG**, sous forme cylindre creux de diamètre 6/3 mm. Ils ont été broyés pour obtenir une poudre.

IV.2. 1.1.Préparation de la zeolithe NaY

La préparation du NaY se fait par l'ajout d'une solution de NaCl (3M) à la zéolithe Y. L'échange ionique est réalisé à température ambiante sous agitation et en procédant par divers échanges à l'aide de solution d'NaCl fraîche.

IV.2. 1.2. Préparation des solides NaHY

La préparation de NaHY est réalisé à partir de NaY impliquant deux étapes : l'échange ionique partiel des cations sodium par des cations ammonium et une calcination pour transformer les cations ammonium en protons (élimination de NH₃). L'échange est une

réaction équilibrée selon : $Na_z^+ + (NH_4)_s \rightleftharpoons (NH_4)_z + Na_s$ où les indices S et Z font respectivement référence à la solution et à la zéolithe

Expérimentalement 3g des zéolithes NaY sont mis en suspension dans la solution d'échange de NH_4Cl (1M) dissous dans l'eau distillée. L'ensemble est mis sous agitation et chauffé à 40 °C. Après chaque 4 h on procède à des prélèvements et en remplaçant par des solutions fraîches. Le mélange est ensuite filtré et lavé 3 fois avec de l'eau distillée. Le solide ainsi récupéré est séché en étuve à 100 °C pendant 24 h. Enfin, les taux d'échange sont déterminés par dosages des cations NH_4^+ par NH_4OH . les zéolithes échangées sont ensuite calcinées sous air dans un four programmable .le programme de calcination adopté est le suivant :

- 40 minutes à 200°C, 1h à 300°C et quatre heures à 500°C avec une vitesse de chauffe de 5°C/minute.

Par ce traitement, l'ammoniac et les molécules d'eau sont éliminés. Cette opération sert donc simultanément à faire apparaître les protons et à activer les solides.

IV.2.2. Préparation des catalyseurs WO_x /support :

Les catalyseurs à base de tungstène sont en général préparés par la technique d'imprégnation permettant d'obtenir des systèmes hautement dispersés.

L'imprégnation des supports est réalisée à l'aide d'une solution de H_2WO_4 à 0,125 M en W préparée à partir de H_2WO_4 solide par dissolution à l'aide d'une solution de NH_4OH 3 M à un pH = 10. Les volumes sont calculés de telle sorte à obtenir des catalyseurs à 10 % en masse en tungstène ajouté aux supports. Le mélange sous agitation est placé sur un bain de sable afin d'éliminer l'excès de solvant. Le séchage est complété ensuite dans une étuve à 100°C durant 24h. Le programme de calcination adopté est le suivant :

- 45 minutes à 200°C, une heure à 300°C et trois heures à 500°C avec une vitesse de chauffe entre chaque palier de 5°C/minute.

IV.3. Techniques de Caractérisation des catalyseurs

Dans cette partie, les principales techniques utilisées pour caractériser nos catalyseurs sont présentées : le dosage de Boehm, la spectroscopie IR, la diffraction aux rayons X et l'adsorption d'azote. Les deux dernières techniques de caractérisation ont été réalisées à l'institut de technologie chimique de l'université polytechnique de Valence (Espagne).

IV.3.1. La méthode de Boehm :

La méthode consiste à doser les fonctions acides en utilisant des bases de force croissantes telles que l'hydrogencarbonate de sodium (NaHCO_3), le carbonate de sodium (Na_2CO_3), la soude (NaOH) et l'éthanoate de sodium (NaOC_2H_5). Ces bases de concentration 0,05mol/l sont mises au contact de l'échantillon et agitées pendant au moins 16 heures, comme recommandé dans [56].

L'hydroxyde de sodium NaOH neutralise les groupements acides (carboxyliques, lactoniques et phénoliques). Le carbonate de sodium Na_2CO_3 neutralise les groupements (carboxyliques et lactoniques). L'hydrogencarbonate de sodium (NaHCO_3) neutralise uniquement les groupements carboxyliques.

IV.3.2. Spectroscopie infrarouge (FTIR) :

La spectroscopie infrarouge est l'une des spectroscopies les plus utilisées en catalyse. Son application la plus usuelle en catalyse consiste en la détermination des espèces adsorbées et l'étude de la chimisorption de ces espèces à la surface du catalyseur.

L'absorption d'un rayonnement infrarouge par une molécule provient de l'interaction de la composante électrique des ondes électromagnétiques incidentes avec les dipôles électriques des liaisons non symétriques. Elle concerne essentiellement les espèces moléculaires pour lesquelles les différences énergétiques entre les états de rotation et celles entre les états de vibration sont relativement faibles. Elle requiert que les mouvements de vibration et de rotation de la molécule modifient son moment dipolaire. C'est uniquement dans ces conditions que le champ électrique alternatif peut interagir avec la molécule et entraîner une modification de l'amplitude de l'un de ces mouvements.

IV.3.2.1. Spectre infrarouge :

Le spectre d'adsorption se présente sous forme d'un graphique portant la transmission T en fonction de la longueur d'onde λ exprimée en μm ou du nombre d'onde $1/\lambda$ noté γ et exprimé en cm^{-1} . La transmission est fréquemment exprimée en pourcentage, elle est donnée par le rapport : $T=I/I_0$. Elle est liée à l'absorbance A (densité optique) par la relation suivante:

$$A = \log (1/T) = \varepsilon.l.c$$

I_0 : intensité de la radiation incidente.

I : intensité de la radiation après absorption.

ε : coefficient d'absorbance (coefficient d'extinction molaire).

l : longueur du trajet optique au travers du milieu absorbant, exprimé en cm.

C : concentration de la substance analysée en mol.dm^{-1} .

IV.3.3. Diffraction des rayons X (DRX) :

C'est une technique largement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. Elle ne s'applique qu'aux milieux solides présentant les caractéristiques de l'état cristallin.

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse non destructrice des solides sous forme de poudre basée sur la loi Bragg [57]. Elle constitue l'une des techniques les plus utiles et les plus répandues pour l'identification des phases cristallisées dans un système catalytique et permet même d'évaluer la taille moyenne des cristallites.

IV.3.3.1. Principe de la méthode :

La diffraction des rayons X consiste en l'enregistrement des rayons diffractés par un échantillon (réflexion des plans d'indices de Miller (hkl) parallèles au support) en fonction de l'angle entre les rayons incidents et l'échantillon sur le support. Le fonctionnement en mode $\theta / 2\theta$ du diffractomètre implique que la source des rayons X et le détecteur forment toujours des angles égaux avec le support.

Un faisceau de rayons X est diffracté sur un réseau de plans cristallins selon la loi de Bragg :

$$2 \times d_{hkl} \times \sin\theta = n \times \lambda$$

d_{hkl} : distance entre 2 plans d'indice de Miller hkl en Å.

θ : angle de Bragg (angle entre le faisceau incident et le réseau de plan).

λ : longueur d'onde du faisceau incident en Å.

IV.3.4. Adsorption d'azote:

La technique basée sur l'adsorption d'azote à 77 K permet de caractériser les catalyseurs solides en définissant leur surface spécifique ainsi que leur texture (porosité et taille des pores).

- Mesure de la surface spécifique :

Une des caractérisations les plus courantes car des plus importantes en catalyse est la détermination de la surface spécifique des solides par adsorption d'un gaz inerte à 77K.

Cette détermination est basée sur la théorie BET (Brunauer, Emmett et Teller) [58] par analyse d'une isotherme d'adsorption-désorption non spécifique. Cela peut être obtenu par un gaz chimiquement inerte (azote, argon ou krypton) ou à une température d'adsorption suffisamment basse pour éviter toute réaction.

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Elle donne des indications sur la morphologie des

grains et leur réactivité ultérieure au frittage. Il s'agit donc de considérer toute la surface de chaque particule, porosité ouverte comprise.

Le calcul de la surface spécifique est basé sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminé expérimentalement. Il est ainsi possible de définir la quantité de gaz adsorbé pour former une monocouche complète puis de définir la surface spécifique de la poudre ou du solide connaissant la surface occupée par une molécule d'adsorbé et moyennant certaines hypothèses.

L'équation dite du BET qui permet ce calcul est la suivante :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C - 1}{CV_m} \times \frac{P}{P_0}$$

P : pression d'adsorption (mmHg)

P₀ : pression à saturation (mmHg)

V : volume de gaz adsorbé (cm³, TPN)

V_M : volume adsorbé à la monocouche (cm³, TPN)

C : constante

A partir de la représentation graphique de P/[V(P₀-P)] en fonction de P/P₀, une régression linéaire pour des valeurs de pression relative comprises entre 0,05 et 0,3 (domaine de validité de l'équation du BET) permet d'accéder à V_M et à C. La surface spécifique peut alors être calculée en multipliant le nombre de molécules adsorbées par la surface occupée par une molécule d'adsorbé

Si l'énergie d'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbé est grande, le coefficient C sera important et C-1 ~ C. L'équation du BET se simplifie alors et la détermination du volume adsorbé à la monocouche V_M peut être calculé moyennant un seul point d'adsorption généralement pris à P/P₀ ~ 0,3.

La surface spécifique (SBET) est alors obtenue à partir de V_m par l'équation suivante:

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot N_a \cdot \sigma}{m \cdot V_L} \tag{4.2}$$

S_{BET} = surface totale de l'échantillon. N_a = nombre d'Avogadro.

σ = surface d'une molécule de gaz (N₂), σ = 0,162 nm².

m = la masse de l'échantillon.

V_L = volume molaire du gaz d'azote (22414 cm³).

- Mise en évidence d'une micro ou mesoporosité:

Harkins et Jura [59] ont développé une méthode dite "t-plot" qui permet de mettre en évidence la présence ou non d'une porosité (microporeuse ou mésoporeuse) sur un matériau donné. Cette méthode est basée sur la comparaison de la courbe obtenue en traçant la quantité d'azote adsorbée (couche multimoléculaire) sur la surface du matériau considéré en fonction de son épaisseur "t" avec celle que l'on obtiendrait sur une surface non poreuse. En effet :

- Si le solide est non poreux, une droite passant par l'origine est obtenue. La pente de cette droite correspond alors à sa surface spécifique.
- Si le solide est microporeux, une déviation de la courbe est observée aux faibles pressions (remplissage des micropores). Alors, la portion de la courbe rectiligne correspond à la surface externe. L'ordonnée à l'origine extrapolée à partir de la partie linéaire correspond au volume microporeux.
- Si le solide est mésoporeux, une déviation de la courbe est observée aux plus hautes pressions.

L'équation de Harkins et Jura qui permet de calculer l'épaisseur "t" est donnée par l'équation:

$$t = [13.99 / (0.034 - \log (P/P_0))] ^ 0.5$$

A l'aide de la méthode 't' nous pouvons accéder aux informations suivantes :

- Le volume microporeux,
- Le volume mésoporeux
- La surface spécifique externe,
- La surface totale.

- Estimation de la distribution mésoporeuse par la méthode BJH (Barett, Joyner et Halenda) [60]:

L'estimation du volume poreux total cumulé, de la surface totale cumulée ainsi que la distribution de la taille des mésopores peut être réalisée à partir de la méthode BJH (Barett, Joyner et Halenda). Cette théorie est basée sur le phénomène de condensation capillaire qui apparaît dans les mésopores et par l'application de la loi de Kelvin : loi reliant la pression P à laquelle a lieu la condensation au rayon de courbure du ménisque du liquide formé [59].

$$\frac{\ln P}{P_0} = - \frac{\gamma V_m}{(r_p - t)RT}$$

γ : tension superficielle à la température T

r_p : rayon du pore

t : épaisseur d'une couche adsorbée

Cette méthode est appliquée à la branche de désorption de l'isotherme. Basée sur l'analyse pas à pas de cette branche et un calcul itératif, elle permet le calcul de la quantité de gaz adsorbé dans un intervalle de pression défini. A partir de la valeur du rayon poreux en fonction de la pression relative, il est possible d'accéder au volume cumulé sur tous ces intervalles en fonction du rayon poreux qui donne par dérivation la distribution de la taille des pores. Néanmoins, cette méthode a tendance à sous-estimer la taille des pores du matériau d'environ 20%.

Les mesures d'adsorption d'azote à 77 K ont été réalisées à l'Institut de Technologie chimique de Valence (Espagne). L'équipe qui a réalisé ces mesures nous ont fourni seulement les valeurs d'adsorption et de désorption d'azote sur la zéolithe Y. Nous avons exploité ces résultats pour définir la texture de cette zéolithe.

IV.4. Réactions modèles pour la caractérisation de l'acidité

Toutes les réactions catalysées par des sites acides peuvent être utilisées comme réactions modèles pour caractériser l'acidité des solides [61]. Les réactions modèles peuvent être réalisées en phase gazeuse ou en phase liquide à différentes températures.

Dans cette partie, l'intérêt est d'étudier l'acidité de nos catalyseurs. Nous avons pour cela, utilisé la conversion d'alcools.

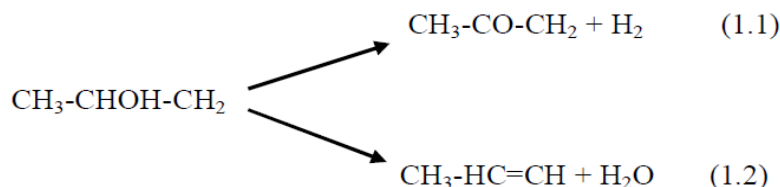
IV.4.1. La conversion d'alcools

La conversion d'alcools (2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 2-méthyl-2-pentanol, cyclohexanol, etc...) est plusieurs fois citée dans la littérature comme méthode adaptée pour caractériser les propriétés acido-basiques des silice-alumines et des zéolithes en phase gazeuse [61.62].

Plusieurs réactions peuvent avoir lieu quand des alcools sont mis en contact avec des sites acides ou basiques mais les deux principaux sont la déshydratation et la déshydrogénation.

Dans le cas de l'isopropanol comme confirmé par différents auteurs [63.64], la déshydratation pour former un alcène est catalysée par des sites acides purs (Brönsted et/ou Lewis) (1.1). La déshydrogénation de l'alcool conduisant à la formation d'une cétone serait plutôt catalysée par une paire de sites acide et basique (1.2).

La réaction s'écrit alors :



Le test catalytique est réalisé à des températures de réaction allant de 200 °C à 300 °C et un débit gazeux stabilisé. Le réactif est introduit dans un piège (3) puis entraîné sous forme de vapeur par un gaz vecteur inerte (Argon (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 IV.1. La pression de vapeur du réactif est déterminée par la température du saturateur dans lequel plonge le piège (4).

Nous nous sommes fixés une pression de vapeur saturante de l'isopropanol de 40 mm Hg ce qui correspond à une température du saturateur de 23,8°C.

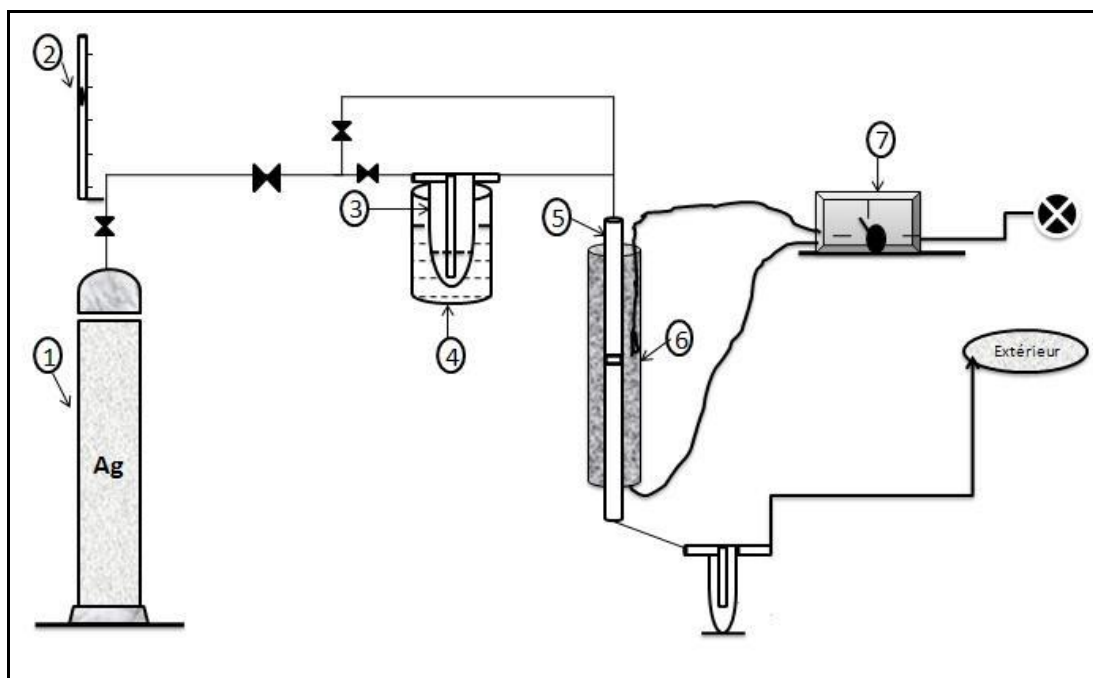


Figure IV.1: Dispositif expérimental pour les tests de conversion de l'isopropanol.

Les produits de la réaction sont prélevés sous forme gazeuse à l'aide de micro-seringues et analysés par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'un CPG Shimadzu type GC 17A muni d'un détecteur FID et une colonne capillaire (FS-CW) de diamètre intérieur 0.25 mm 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 (hélium) de 20ml/min et une pression de 120 kPascal.

La durée d'une analyse chromatographique est d'environ 3minutes dans des conditions isothermes à 30 °C.

Des exemples de chromatogrammes sont présentés dans l'annexe II (figures 1 à 4).

IV.5. Réaction de déshydratation du glycérol

La réaction de déshydratation du glycérol sur les des différents catalyseurs a été réalisée en utilisant un montage expérimental présenté sur la figure IV.2. Cette réaction est effectuée a pression atmosphérique dans un réacteur tubulaire en acier. Une masse d'environ 0,1g de catalyseur est introduite dans le réacteur. Le réacteur est placé verticalement à l'intérieur d'un four cylindrique relié directement à un régulateur lecteur de température qui permet de réguler et lire la température à l'intérieure du four.

La solution (glycérol, eau) est pompée à partir d'un réservoir à l'aide d'une micropompe avec un débit de 1.3ml/min. Avant de rentrer dans le réacteur, La solution est préchauffée à l'aide une résistance électrique sous forme de filament.

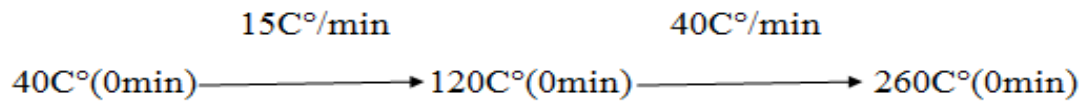
Après passage sur le catalyseur, les vapeurs sortantes sont condensées par passage à travers un réfrigérant. Il est possible de faire des prélèvements des vapeurs avant condensation. Les gaz issus de réacteur et le liquide condensé sont analysés par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'un CPG Shimadzu type GC 17A muni d'un détecteur FID et une colonne capillaire (OV 1701.CB.0,25) de diamètre intérieur 0.25 mm et une longueur 25 m.

Les conditions d'analyses sont les suivantes :

- Température de l'injecteur= 240°C.
- Température du détecteur = 260°C,
- Débit de gaz vecteur (hélium) de 20ml/min et une pression de 120 kPascal.

La durée d'une analyse chromatographique est d'environ 10 minutes.

- Programmation du four :



Des exemples de chromatogrammes sont présentés dans l'annexe II (figures 5 à 10)



Figure IV.2 : Dispositif expérimental pour la déshydratation du Glycérol.

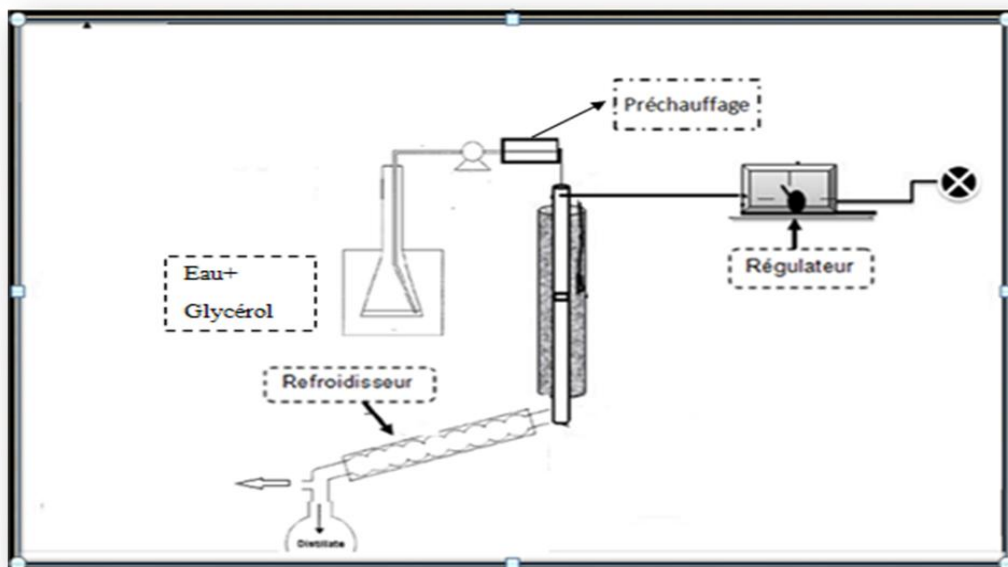


Figure IV.2 bis : Schéma du dispositif expérimental pour la déshydratation du glycérol.

IV.6. Exploitation des résultats catalytiques :

Calcul du taux de conversion du glycérol à un instant t :

Le taux de conversion du glycérol à l'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 :

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

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 :

$$(T.C) = 100 - (\% \text{ glycerol non réagi})$$

Calcul de la sélectivité en produit i à l'instant t :

La sélectivité du procédé de déshydratation de la glycérine est liée aux produits de la réaction. Elle spécifie la quantité du produit désiré formée par rapport au nombre de moles consommées du réactif. La définition de la sélectivité en produit i est donc le rapport de la quantité i formée par la quantité du glycérol ayant réagi multiplié par un facteur 100 tel que :

$$(S_i) = \frac{\text{produit } i \text{ formé}}{\text{Gly. ayant réagi}} * 100$$

Chapitre V :
RESULTATS ET DISCUSSION

V. Méthodes de caractérisations

V.1. La méthode de Boehm

On rappelle que la méthode consiste à doser les fonctions acides en utilisant une base. Dans notre étude on a utilisé la soude (NaOH) à 0,05 mol/l. Cette dernière est mise au contact de l'échantillon avec une agitation pendant 16 heures. L'excès de base est dosé par une solution d'HCl à 0,05 mole/l. Ce dosage nous permet de déduire par différence le nombre de milliéquivalent gramme qui s'est fixé sur le solide et qui est égal au nombre de milliéquivalent gramme de la fonction acide sur le solide. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau V.1

Tableau V.1 : Résultats de l'analyse par le dosage de Boehm

Zéolithe	Y	HY	W/Y	W/HY
Fonction acide (meq/g)	2,084	1,7	2,5	2

On remarque d'après ces résultats que les quatre catalyseurs ont des fonctions acides de surface très proches. On observe aussi d'une façon générale que les catalyseurs imprégnés au tungstène présentent une acidité plus grande comparée aux autres catalyseurs non imprégnés.

V.2. Caractérisation par infrarouge FTIR:

Il s'agit sans doute de la technique spectroscopique la plus utilisée du fait que toutes les molécules polyatomiques ont un spectre infrarouge. Les bandes d'absorption dans le spectre IR sont caractéristiques des vibrations internes de la molécule. La longueur d'onde absorbée donne immédiatement la fréquence de vibration. Dans notre cas, des échantillons préalablement calcinés sont caractérisés dans un domaine de vibration allant de 1000 à 7000 cm^{-1} . Nous avons utilisé un spectromètre à Transformée de Fourier type PERKIN- Elmer. Nous nous sommes fixés pour but dans cette étude d'examiner les éventuelles modifications apportées à la surface de l'ensemble de nos échantillons.

Ce type de caractérisation a concerné seulement 02 échantillons :

- la zéolithe désaluminée commerciale notée Y,
- La zéolithe désaluminée commerciale Y imprégné de 10% de W.

Les spectres obtenus sont représentés par les figure VI.1 et VI.2 qui suivent :

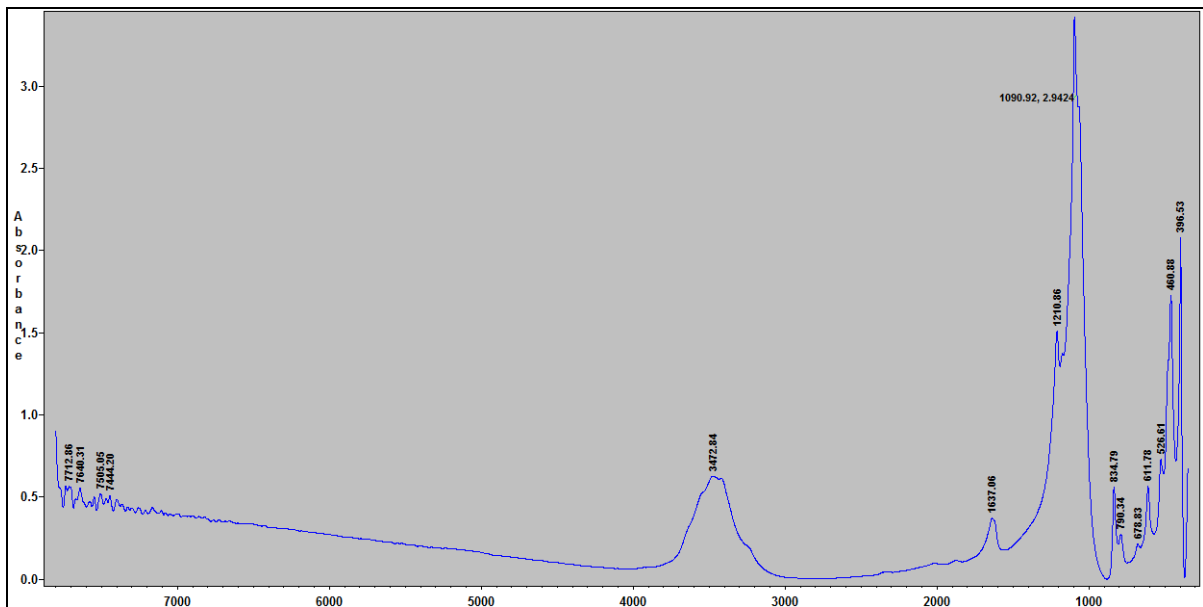


Figure V.1 : Spectre infrarouge de la zéolithe Y

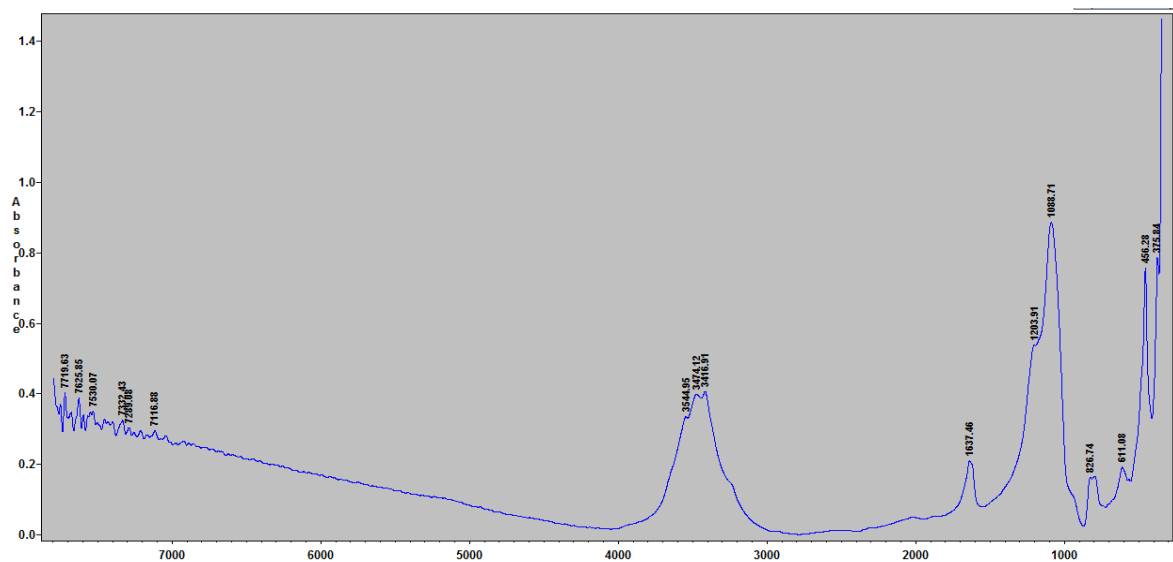


Figure V.2 : Spectre FTIR de la zéolithe 10% W/Y

D'une façon générale, on observe sur l'ensemble des spectres 1,2 les bandes d'absorption suivantes :

- ✓ Des bandes situées aux environs de 1640 cm^{-1} caractéristiques des groupements hydroxyles de surface,

- ✓ Des bandes dues aux vibrations internes des tétraèdres TO_4 ($T = Si, Al$) qui constituent l'unité primaire de la structure. Elles sont peu sensibles aux vibrations structurales.
- ✓ Des bandes correspondant aux vibrations des tétraèdres TO_4 les uns par rapport aux autres,
- ✓ Des bandes situées dans le domaine de fréquences entre ($400-550\text{ cm}^{-1}$) attribuées à la déformation de la liaison T-O
 - ✓ Des bandes situées entre ($850 -1550\text{ cm}^{-1}$) attribuées à l'élongation asymétrique du groupement O-Si-O (1090 cm^{-1})
 - ✓ Des bandes situées aux environs de 678 cm^{-1} correspondant à d'élongation symétrique de Al-O,
 - ✓ Une bande à 611 cm^{-1} attribué à Si-O- Na^+ . Ce type de vibration n'est observé que dans les zéolithes dont la structure comporte des prismes formés par une double chaîne à 4 ou 6 tétraèdres (zéolithes A, X, Y.. ; chabasite).
- ✓ Les deux bandes situées aux environs de 790 et 834 cm^{-1} sont attribuées aux modes d'élongation respectivement symétrique et asymétrique de la liaison T-O-T entre deux tétraèdres.

1) Vibration des liaisons internes.

Elongation asymétrique :

-Vibration du réseau Si-O-Si et Si-O-Al au voisinage de 1019 cm^{-1} .

- Elongation symétrique :

-Vibration de la liaison Al-O vers 717 cm^{-1} .

- Déformation T-O

-Vibration de la liaison Si-O qui apparaît approximativement à 470 cm^{-1} .

2) Vibration des liaisons externes.

Elongation asymétrique :

-Vibration des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al au voisinage de 1230 cm^{-1} .

Elongation symétrique :

-Liaisons de type Si-O localisées à 785 cm^{-1} .(826cm^{-1})

La figure VI. 2 montre en plus, les bandes d'absorption infra-rouge des molécules d'eaux adsorbées par le solide à 1637 cm^{-1} , de même celles des liaisons Si-OH à 3466 cm^{-1} attribuées aux groupements hydroxyles du matériau. Nos résultats sont par ailleurs en bon accord avec la littérature [65.66].

Par ailleurs, nous observons que les spectres infrarouge (figure VI.2) présentent d'autres bandes de vibration entre 3000 et 3500 cm^{-1} qui sont dues aux vibrations des groupements hydroxyles Si-OH notée à 3454 cm^{-1} . Les bandes à 1600 cm^{-1} sont attribuées à la vibration de liaison H-O-H.

V.3. Diffraction des rayons X (DRX) :

L'analyse par diffraction des rayons X nous permet d'identifier les différentes phases cristallines contenues dans les catalyseurs. Le diffractogramme de la zéolite Y est présenté dans la Figure V.3. La mesure est faite sur un appareil de X'Pert Powder X-ray diffractometer de la compagnie PANalytical avec radiation de Cu-K α 1,2.

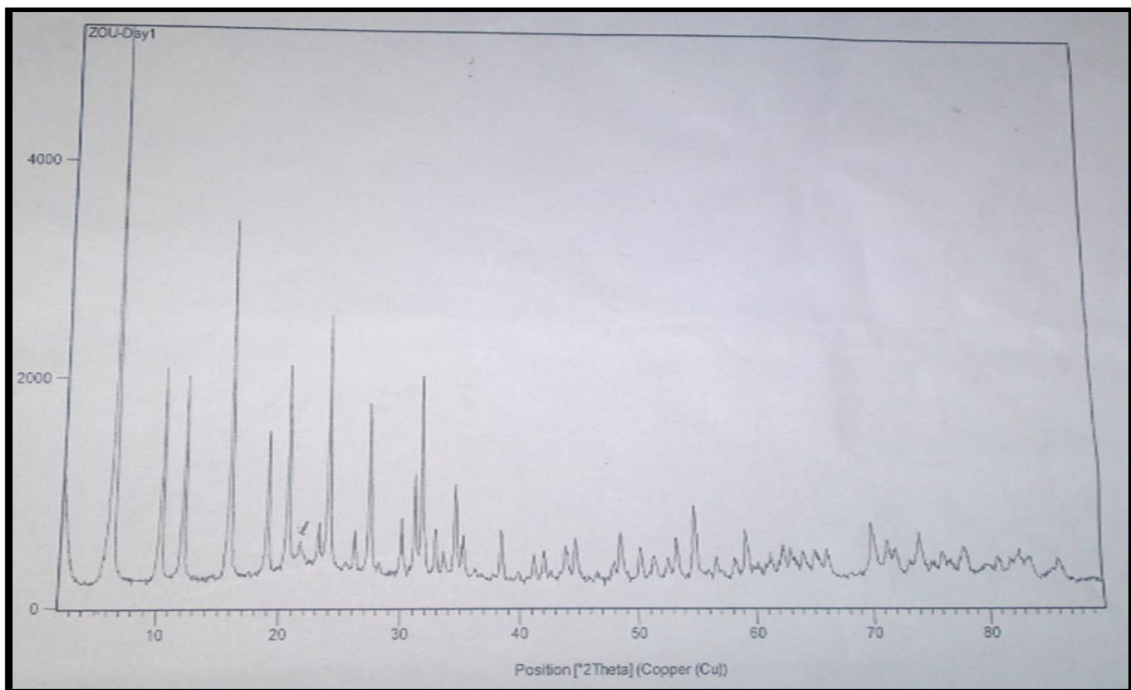


Figure V.3 : Spectre de diffraction des rayons X de la zéolithe Y

Le diffractogramme correspond parfaitement à celui d'une zéolithe Y désaluminé déjà publiée par IZRA (Association International des Zéolithes). Ce spectre enregistré sur un intervalle 2θ allant de 6° à 32° ,

L'échantillon présente neuf pics de diffraction autour de $(2\theta)=6^\circ, 10^\circ, 12^\circ, 15^\circ, 21^\circ, 24^\circ, 32^\circ$. Ces pics sont similaires aux pics (100), (220) et (331) et (531),(533),(862) de la zéolithe Y

Il apparaît une baisse sensible des pics de diffraction du ce qui se traduit par une baisse de la cristallinité du solide zéolithique.

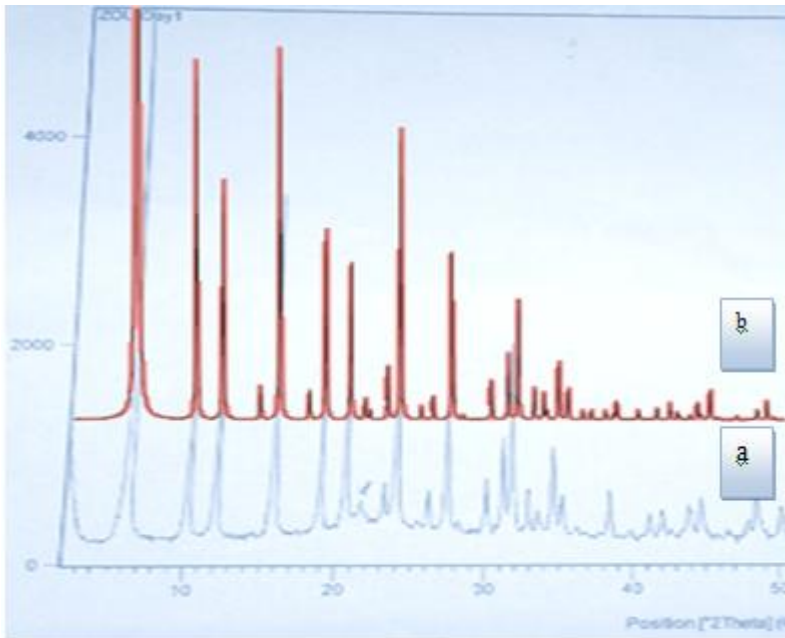


Figure V.3 bis : Diagrammes de diffraction des rayons X de la zéolithe Y synthétisée (a) et de celle de IZRA(b)

V.4. Etude texturale par physisorption d'azote :

La zéolithe commerciale désaluminée notée Y a été caractérisée par physisorption d'azote dans le but d'étudier ses propriétés texturales et structurales. Les valeurs correspondantes aux volumes adsorbés et désorbés d'azote obtenue à 77 K en fonction de la pression relative sont présentées dans le tableau 1 l'annexe I. A partir de ces valeurs nous avons tracé l'isotherme schématisée par la figure V.4.

L'isotherme obtenue est du type (IV) selon la classification de BDDT [67] avec une hystérèse indiquant la non réversibilité de l'isotherme. Cette isotherme est composée de 0 3 principales parties :

- 1ère partie correspondante à $0 < P/P_0 < 0,3$ et pour laquelle une grande quantité d'azote est adsorbée : A Noter que pour des faibles valeurs de la pression relative, une grande quantité d'azote est adsorbée ce qui dénote une grande affinité entre adsorbat et l'adsorbant.
- 2^{ème} partie correspondante à $0,3 < P/P_0 < 0,8$ et pour laquelle la quantité adsorbée varie très peu lorsque la pression relative augmente. Ceci est caractérisé par une branche de l'isotherme quasiment horizontale et une branche de désorption très

proche de la branche d'adsorption : Ce résultat est synonyme de la présence de micropores

- 3^{ème} branche correspondante à $0,8 < P/P_0 < 0,99$ et pour laquelle la quantité d'azote adsorbée augmente très rapidement et une hystérésis conséquente traduisant la présence de mésopores.

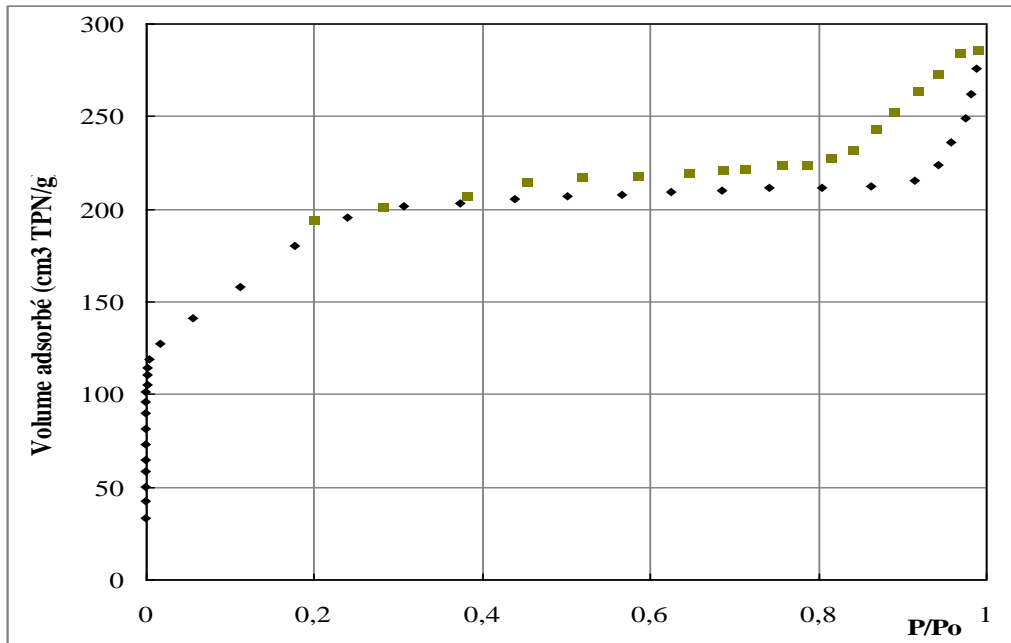


Figure V.4 : Isotherme d'adsorption/désorption de l'azote sur la zéolithe Y à 77 K.

La surface spécifique (m^2/g de catalyseur) est déterminée par la méthode développée par Brunauer, Emmet et Teller (BET) et la méthode du point unique. Les valeurs obtenues par ces deux méthodes sont regroupées dans le tableau 1. Comme attendu, l'échantillon présente une surface spécifique élevée ($622 m^2/g$). La méthode du point unique donne également une valeur élevée de l'ordre de $614 m^2/g$ en accord avec ceux de la littérature. [68, 69]

Afin de mettre en évidence l'existence d'une microporosité sur notre échantillon, nous avons exploité les résultats de l'isotherme d'adsorption par la méthode "t". Le tableau 2 de l'annexe I donne les valeurs de l'épaisseur statistique "t" en fonction de la pression relative et du volume adsorbé correspondant.

La courbe représentant la quantité adsorbée en fonction de l'épaisseur de la couche adsorbée est présentée sur la figure V.5.

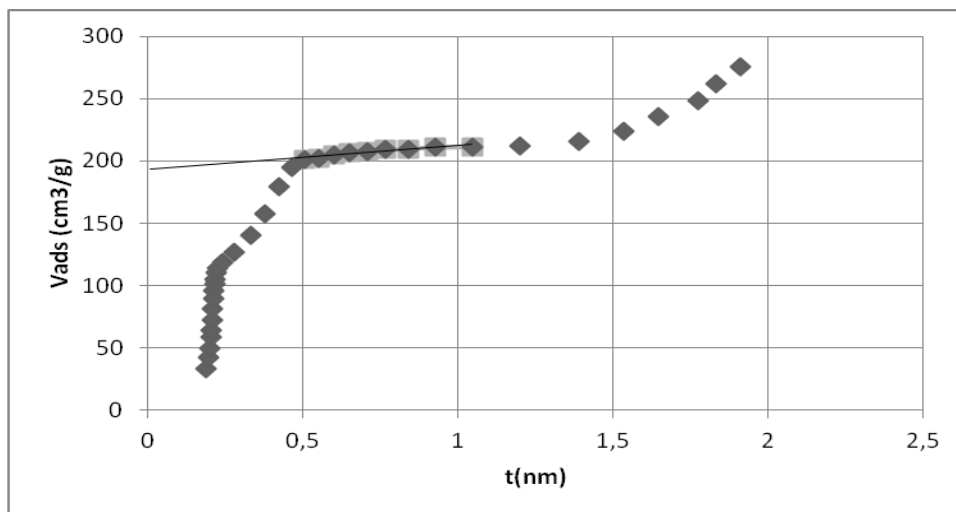


Figure V.5 : Volume adsorbé en fonction de l'épaisseur statistique t

Cette courbe est croissante jusqu' à une valeur de l'épaisseur t de l'ordre de 0,5 nm ensuite on observe que le volume adsorbé devient très petit lorsque cette épaisseur passe de 0,5 à 1,2 nm. Ce changement de pente traduit que les micropores sont saturés d'adsorbat. L'extrapolation de cette portion de courbe sur l'axe des Y conduit au volume microporeux : il est de l'ordre de 193 cm^3 de gaz TPN /g. La conversion du volume gazeux en volume liquide conduit à une valeur $0,2475 \text{ (cm}^3 \text{ liq /g)}$.

La pente de cette droite donne la surface externe de l'échantillon qui correspond à la surface spécifique total moins la surface correspondante aux microporeuses.

On observe ensuite une augmentation de la quantité adsorbée lorsque l'épaisseur t augmente. Cette augmentation pourrait correspondre au remplissage d'éventuels mésopores présents sur l'échantillon.

Le tableau V.1. qui suit donne les valeurs calculées du volume microporeux, de la surface externe et de la surface microporeuse.

Tableau V.1: Caractéristiques texturales de la zeolite Y

$V_{\text{monocouche}}$ ($\text{cm}^3 \text{ liq /g}$)	S_{BET} (m^2/g)	$S_{\text{point-unique}}$ (m^2/g)	$V_{\text{microporeux}}$ ($\text{cm}^3 \text{ liq /g}$)	$V_{\text{mésoporeux}}$ ($\text{cm}^3 \text{ liq/g}$)	S_{externe} (m^2/g)
143	622	618	0,2475	0,1055	23, 97

Afin d'étudier de plus près cette présence éventuelle de mesopores, nous avons exploité les valeurs de désorption comprises dans l'intervalle $0,7 < P/P_0 < 0,99$ par la méthode BJH qui permet de définir la distribution poreuse, la taille moyenne des mesopores, la surface et le volume mesoporeux cumulés.

Les calculs menés dans ce sens sont présentés dans le tableau 3 de l'annexe I. Nous avons ensuite tracé la distribution poreuse, la surface et le volume cumulés des mésopores respectivement sur les figures V.6, V.7 et V.8.

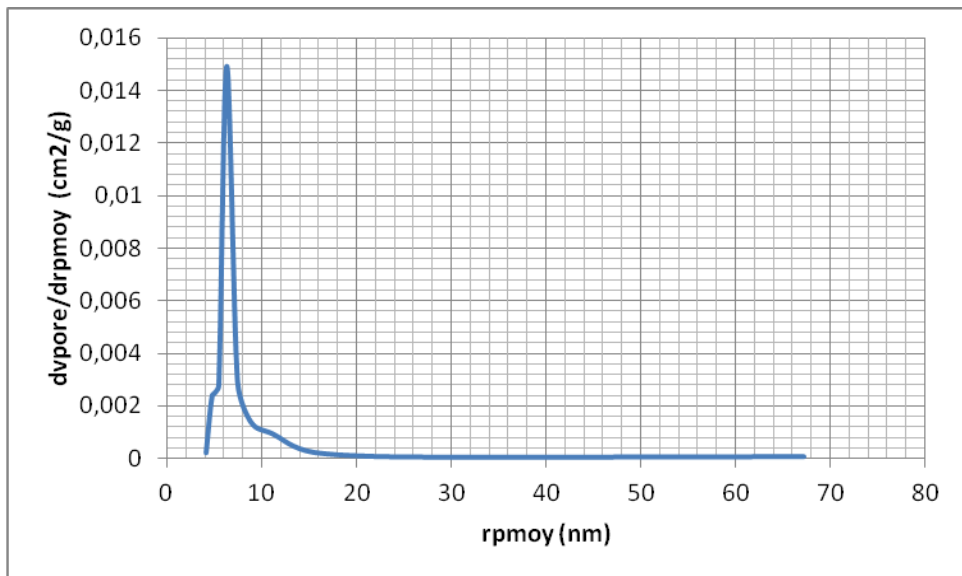


Figure V.6 : Répartition de la taille des pores de Y

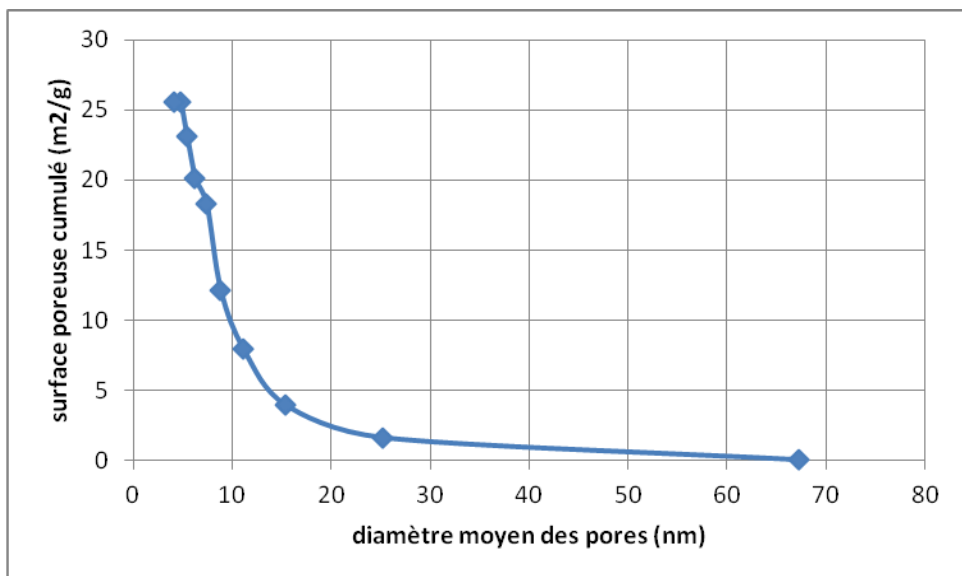


Figure V.7 : Surface poreuse cumulée

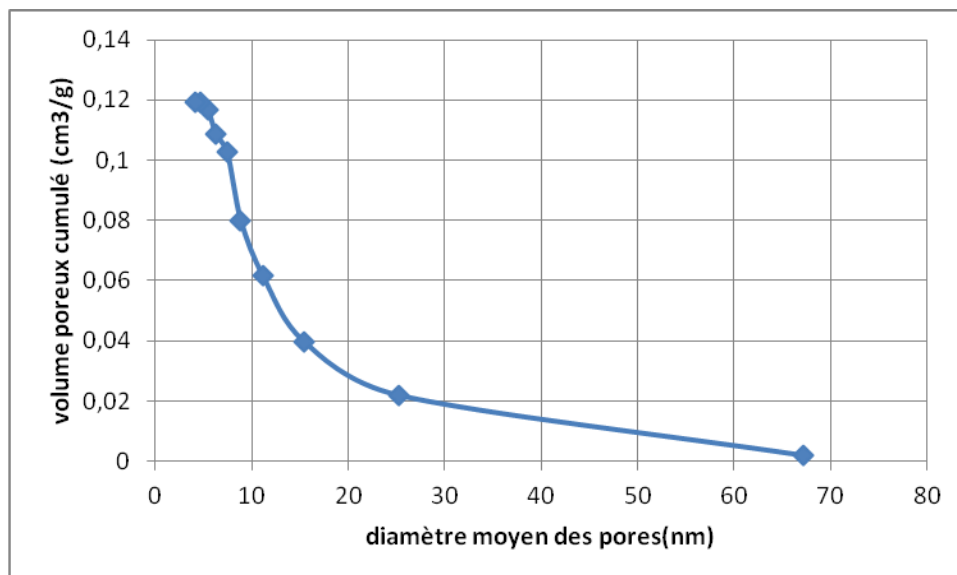


Figure V.8 : Volume poreux cumulé

Les principaux résultats sont résumés dans le tableau V.2 qui suit :

Tableau V.2 : Résultats obtenues par la méthode BJH

Surface cumulée des mesopores m ² /g	Volume cumulé des mesopores cm ³ liq /g	Rayon moyen des mesopores (nm)	Diamètre moyen des mesopores (nm)
25,55	0,1195	6,2	12,4

On note que la surface et le volume cumulés sont légèrement plus grands mais restent très proches de ceux déterminés par les méthodes BET et t.

V.5. Conversion de l'isopropanol

La conversion de l'isopropanol a été choisie comme réaction test de mesure de l'acidité de la série de catalyseurs préparée à base de tungstène.

Les tests catalytiques sont réalisés à des températures de réaction allant de 200 °C à 280 °C et un débit gazeux stabilisé. Les résultats de la conversion de l'isopropanol à différentes températures de réaction sur les différents catalyseurs préalablement calcinés sont résumés dans le tableau V.3.

Tableau V.3 : Performances catalytiques des catalyseurs préparés dans la réaction de conversion de l'isopropanol en fonction de la température de réaction.

Catalyseur	Sélectivité				T. de réaction (°C)
	Conversion (%)	Propène (%)	Acétone (%)	di-iso propylether (%)	
Y	5.0	59.6	0	40.4	200
HY	34.0	86.3	13.7	0	
W/Y	83.6	100	0	0	
W/HY	78.5	99.8	0.2	0	
Y	42.0	100	0	0	240
HY	86.8	99.1	0.9	0	
W/Y	88.5	100	0	0	
W/HY	97.1	100	0	0	
Y	74.2	100	0	0	280
HY	89.2	100	0	0	
W/Y	90.5	100	0	0	
W/HY	99.2	100	0	0	

On observe d'une façon générale, le taux de conversion augmente quand la température de réaction augmente. La sélectivité en produits de déshydratation (propène) augmente avec la température de réaction par contre les produits de la déshydrogénation (acétone) restent négligeables. La sélectivité en propène est très élevée et avoisine les 100% pour l'ensemble des catalyseurs et ce à partir d'une température de réaction de 240°C.

A 200°C, les meilleures sélectivités en propène sont obtenues sur les catalyseurs imprégnés au tungstène suivi de catalyseur non imprégnés. Ce résultat suppose que ces derniers (catalyseurs non imprégnés) possèdent une acidité plus faible comparé à aux supports imprégnés avec du tungstène. Ce résultat confirme les résultats du dosage de Boehm qui montre la contribution du tungstène dans l'augmentation de l'acidité de surface du catalyseur résultant.

Sur le catalyseur Y et à 200°C, le taux de conversion est faible (5%) mais on obtient une sélectivité importante en di-isopropylether.

Afin de mieux illustrer ces résultats, nous avons porté sur les figure V.9 et V.10 les propriétés catalytiques de ces catalytiques en fonction de la température de la réaction.

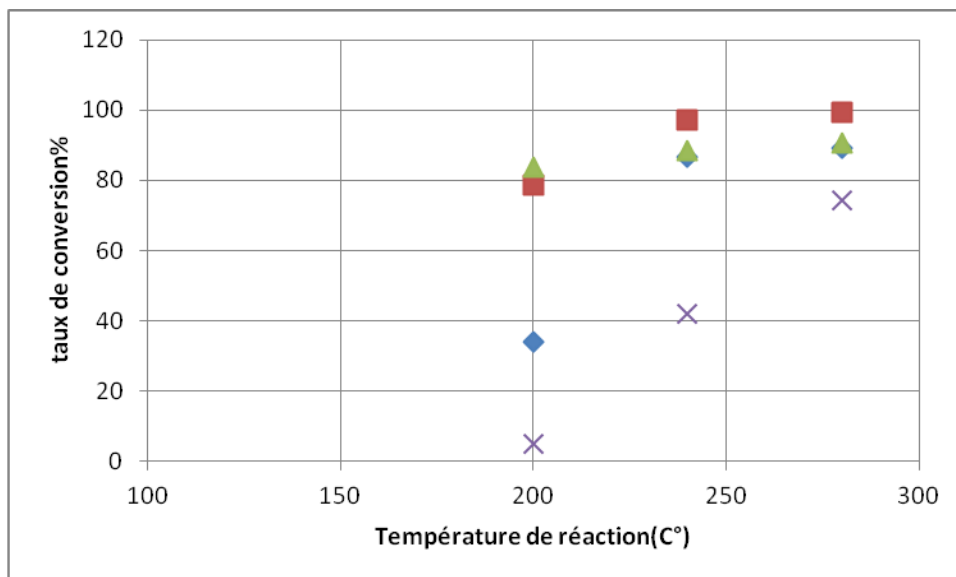


Figure V.9 : Effet de la température de réaction sur le taux de conversion de l'isopropanol ; Catalyseurs : ◆: HY ; ■: W/HY ; ▲: W/Y ; ×: Y. Masse de catalyseur = 50 mg; débit gaz vecteur = 3l/h

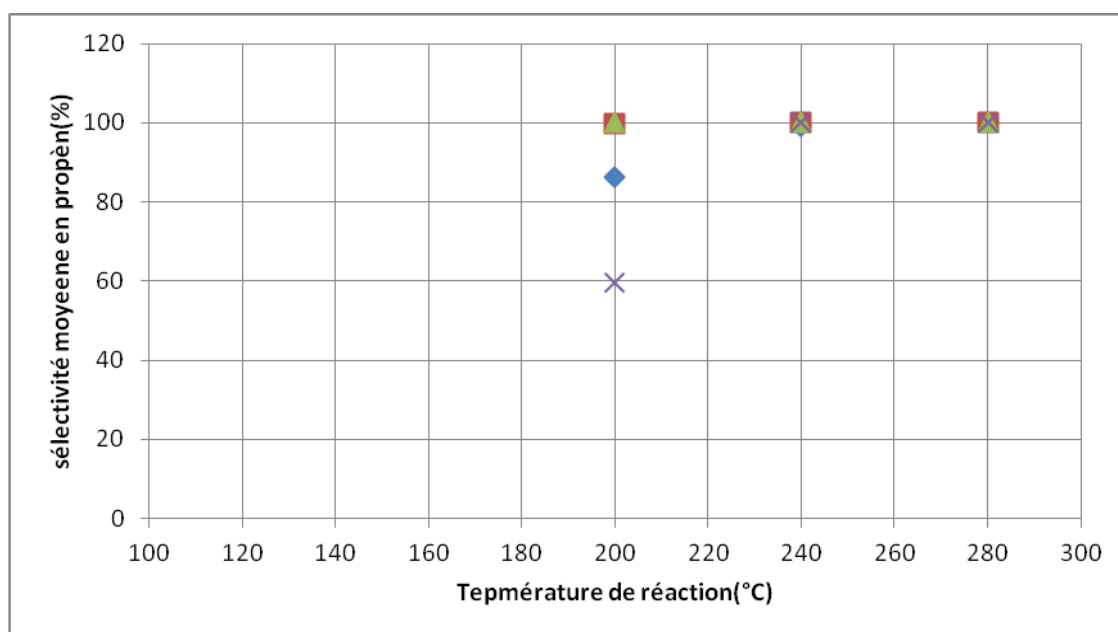


Figure V.10 : Effet de la température de réaction sur la sélectivité en propène. Catalyseurs : ◆: HY ; ■: W/HY ; ▲: W/Y ; ×: Y. Masse de catalyseur = 50 mg; débit gaz vecteur = 3l/h

V.5. Réaction de déshydratation du glycérol

Nous avons sélectionné 3 catalyseurs pour effectuer cette réaction :

1. Y
2. 10%W/Y
3. 10%W/HY

Les résultats de ces tests sont rassemblés respectivement dans les tableaux V.4 (a, b, c). Pour chaque catalyseur on donne respectivement la composition des produits de la réaction à 03 intervalles de temps différents : 0-15 mn ; 15 -30 mn ; 30 - 45 mn.

On note que sur les 03 catalyseurs étudiés, les principaux produits de la réaction de conversion du glycérol sont :

- l'acroléine,
- l'acide acrylique,
- le propane diol (1,2 et/ou 1,3)
- les oligomères du glycérol

Les 02 premiers produits ont été parfaitement identifiés par chromatographie en phase gazeuse. Les 02 autres ont été déduits à partir de l'étude bibliographique relative à l'élution chromatographique des produits de la conversion du glycérol sur différents catalyseurs [70, 71,72].

L'acétol a été également parfaitement identifié mais à l'état de traces. D'autres produits non identifiés mais à l'état de traces sont également présents dans les différents chromatogrammes.

La zéolite Y désaluminée montre des propriétés catalytique intéressantes dans la conversion du glycérol. Le taux de conversion est de l'ordre de 30% au début de la réaction mais qui tend à diminuer à 25% au bout de 45 mn sous flux de réactif. Imprégné de 10% de W, le catalyseur résultant (W/Y) montre des propriétés encore meilleures. Le taux de conversion augmente de 25 à 41%. Enfin, lorsque la zéolite Y est échangée avec des protons avant imprégnation de 10% de W, conduit à un catalyseur (W/HY) dont l'activité est légèrement plus faible que la zéolite Y désaluminé.

D'un point de vue sélectivité, l'acroléine est formé avec une sélectivité ne dépassant pas 6% et ce quelque soit le catalyseur utilisé. La meilleure sélectivité est obtenu sur Y et H/Y. La sélectivité en acide acrylique est meilleure sur H/Y : elle augmente de 2 à 11% durant la réaction alors qu'elle diminue sur Y de 7,5 à 0%. Sur W/HY, il y a une petite formation d'acide acrylique avec une sélectivité de 2% qui tend rapidement vers zéro durant la réaction.

Les diols (propane ou propène) sont également présents avec des sélectivités moyennes de l'ordre de 5 à 10% sur les 03 catalyseurs de même que les produits issus de l'oligomérisation du glycérol (di, tri,...) sont également présents avec en moyenne 10 à 12% de sélectivité.

Tableau V.4 : Résultats de la conversion du glycérol à 300°C

a) Entre 0-15 mn

Catalyseur	conversion (%)	sélectivité (%)					
		Acroléine	Acétol	Acide acrylique	Glycérol	Propane/propène diol	Oligomères du glycérol
Y	29.1	5.8	-	7.5	70.9	8.9	6.9
W/Y	25.5	1.1		2.0	74.5	11.1	11.3
W/HY	25.0	3.3		1.8	75.0	8.1	11.8

b) Entre 15- 30 mn :

Catalyseur	conversion (%)	sélectivité (%)					
		Acroléine	Acétol	Acide acrylique	Glycérol	Propane/propène diol	Oligomères du glycérol
Y	20.7	3.7	-	1.5	79.3	3.2	12.3
W/Y	32.5	3.8	2.1	7.2	67.5	8.8	10.6
W/HY	20.4	2.9	-	-	79.6	7.4	10.1

c) Entre 30 -45 mn

Catalyseur	conversion (%)	sélectivité (%)					
		Acroléine	Acétol	Acide acrylique	Glycérol	Propane/propène diol	Oligomères du glycérol
Y	25.0	3.8	-	-	75	10.9	10.3
W/Y	41.1	5.5	2.1	11.5	58.9	4.9	17.1
W/HY	23.6	2.1	-	-	76.4	10.8	10.7

A ce stade de notre travail, il est très difficile d'interpréter les résultats obtenus. Néanmoins, on peut dire a priori que de part les rendements en acroléine faibles (<10%) obtenus, les catalyseurs obtenus présentent des acidités insuffisantes puisque ce dernier est formé par déshydratation du glycérol.

D'un autre côté, la présence de trace d'oxygène gazeux et de l'eau dans la charge peut expliquer la formation de l'acide acrylique par oxydation de l'acroléine et par voie de conséquent le faible rendement en acroléine.

D'une façon plus générale, lorsque le glycérol est chauffé et que conditions catalytiques sont appropriées, il existe 03 mécanismes de déshydratation [73] :

1. déshydratation 1-2 avec départ du groupement OH central conduisant à la formation de l'acroléine via le 1-3 dihydroxypropène.
2. déshydratation 1-2 avec départ du groupement OH terminal conduisant à l'acétol via le 2-3 dihydroxypropène,
3. déshydratation 1-3 conduisant au formaldéhyde et à l'acétaldéhyde via l'alcool vinylique (hydroxyéthylène)

Ces 03 mécanismes peuvent avoir lieu simultanément d'autant plus que leur énergies d'activation (sans catalyseur) sont très proches (70,0 Kcal/mole pour 1 ; 73,2 Kcal/mole pour 2 et 65,2 Kcal/mole pour 3) [73].

Partant de ces mécanismes possibles conduisant aux produits cités, les autres produits observés couramment dans la déshydratation du glycérol peuvent s'expliquer par :

- la présence de trace d'oxygène ou de produit oxydant (eau) conduit à la formation d'acides et d'aldéhydes à partir d'alcool,
- le formaldéhyde étant très instable aux environ de 300°C, se décompose en CO et H₂. L'hydrogène formé favorise alors la formation de produits saturés comme le propanal.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de cette étude était l'étude de la déshydratation catalytique du glycérol sur des catalyseurs à base de tungstène déposé sur zéolite Y désaluminé.

Ces catalyseurs sont préparés par imprégnation à partir d'une solution de H_2WO_4 de la zéolite Y désaluminé et de la zéolite Y désaluminé préalablement échangé avec des protons H^+ .

Nous avons montré par la méthode de Boehm que les catalyseurs imprégnés avec 10% de tungstène présentent une acidité légèrement plus grande comparée aux autres catalyseurs non imprégnés.

Le spectroscopie FTIR a concerné seulement 02 échantillons : la zéolite Y et la zéolite Y imprégné de 10% de W. Ces spectres présentent deux types des bandes: des bandes larges et intenses, et des pics fins de moindre intensité. Deux bandes d'absorption sont du premier type et sont situées dans les domaines $850-1550\text{ cm}^{-1}$ et $400-550\text{ cm}^{-1}$. La première est due à l'élongation asymétrique du groupement O-Si-O (1090 cm^{-1}). La seconde bande correspond au mode de déformation de la liaison T-O (470 cm^{-1}). Les vibrations relatives aux constructions O-T-O internes aux tétraèdres regroupent ces deux bandes ainsi qu'un pic situé à 678 cm^{-1} relatif au mode d'élongation symétrique de Al-O. Le spectre FTIR présente, en outre, d'autres pics d'absorption (790 et 834 cm^{-1}), attribués aux vibrations des liaisons entre les tétraèdres.

La caractérisation par diffraction des rayons X a confirmé la cristallinité de notre zéolite. Par adsorption d'azote nous avons pu montrer également que les propriétés texturales de la zéolithe Y (surface spécifique, volume poreux, diamètre moyen des pores) sont ceux relatives à une zéolite désaluminé. En effet, outre une grande surface spécifique de l'ordre de $620\text{ m}^2/\text{g}$ du essentiellement à la présence d'une microporosité importante, nous avons pu mettre en évidence la présence de mesopores dû à la désalumination de cette zeolite Y.

La réaction de décomposition de l'isopropanol sur les différents catalyseurs à base de tungstène préparés montre que la sélectivité en propène est très élevé et avoisine les 100% pour l'ensemble des catalyseurs et ce à partir d'une température de réaction de 240°C . Ce résultat montrent la contribution du caractère acide du tungstène obtenu dans avec nos conditions de préparation.

Ces catalyseurs ont été ensuite testés dans la réaction de déshydratation du glycérol. Les résultats obtenus sur la zéolithe Y montrent des propriétés catalytiques intéressantes dans la conversion du glycérol.

Les résultats obtenus montrent que le catalyseur à base de tungstène supporté sur zéolithe Y présente les meilleures performances dans la déshydratation du glycérol avec un taux de conversion de l'ordre de 41%. La sélectivité en l'acroléine reste faible (<10%) quelque soit le catalyseur utilisé par contre on observe la formation d'acide acrylique. L'acide acrylique est formé par oxydation de l'acroléine formée. Cette oxydation est dû à la présence d'eau dans la charge.

D'autres produits avec des sélectivités appréciables sont également formés. Il s'agit des diols (propane ou propène) obtenus et des produits issus de l'oligomérisation du glycérol.

Le fait d'avoir protoné la zéolithe Y avant imprégnation de W conduit à un catalyseur plus acide (acide de Bronsted) mais inefficace dans la déshydratation du glycérol.

Dans le développement futur de ce travail, il faut rechercher des catalyseurs avec des acidités de Lewis élevés. On pense particulièrement aux oxydes mixtes WO_x-MoO_y ou encore WO_x-ZrO_y .

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Meunier, f ; Meunier-Castelain, c, « *adieu pétrole...* », 2006, 235 pp., Ed. Dunod, Paris
- [2] livre blanc : « *énergie pour l'avenir : les sources d'énergie renouvelables* » Commission des Communautés Européennes, Bruxelles, novembre 1997
- [3] Colonna, p, « *la chimie verte* », 2006, 532 pp., Ed. Lavoisier, Paris
- [4] Florian Auneau thèse de doctorat « *transformation du glycérol par catalyse hétérogène : aspects théorique et expérimental* » 2011, Université de Lyon 1
- [5] Belgacem, M. N.; Gandini, A.; “*monomers, polymers and composites from renewable resources* ». 2008; p 552 pp., Elsevier, Boston
- [6] Perrin, R. et Scharff J.P. ; « *chimie industrielle* », Ed. Dunod, Paris, 1999, p562. .
- [7] Perrin, R. et Scharff J.P. ; « *utilisations industrielles des huiles et graisses* ». dans chimie industrielle, Ed. Dunod, Paris, 1999, p734-741.
- [8] Youssef F ; Thèse de doctorat « *conversion catalytique de la glycérine en acroléine dans un lit fluidisé* » 2011 ; Ecole Polytechnique de Montréal (Canada)
- [9] Priscilla, f. f ; amaral, t. f.; ferreira, g. c.; fontes, m. a.; z. Coelho , «*food and bioproducts Processing*», 87, (2009) 179.
- [10] Meher,C ; Vidya Sagar,D ; Naik,S.N, «*renewable and sustainable energy reviews*», 10, (2006) 248.
- [11]Hoogendoorn, A; Adriaans, T; Kasteren J. M. N; and Jayaraj, K. M, « *glycerine purification via bio-catalysis and column adsorption for high quality applications*», 2007
- [12]Ayman Karam thèse de doctorat, « *le glycérol une matière première renouvelable pour la préparation catalytique de nouveaux bioproduits*» 2010, Université de Poitiers
- [13]Israel A, U; Obot I. B; Asuquo, J. E; *journal of chemistry*, 5, 2008, p 940.
- [14]Knothe , G ; Gerpen ,J. V; Krahl, J « *the biodiesel handbook, isbn*»: 1893997790 (2004)
chapter 11
- [15] Claud ,S ;Heming, M ;Hilk K, « *devlopment of glycérol markets,part 1,markets and applications*»,lipid technol.news1,2000,107-107
- [16] Le site de biofuels technology llc, http://biofuelstechnologyllc.com/crude_glycerine.html
- [17] White,W. N; Vogelmann, T; Morse, M; White, H. S. *org. chem.*, 42, (1977) 162.
- [18] Ballinger P; Long F. A; *J. am. chem. soc.*,82, (1960) 795.
- [19]Yu, C. C; Lee, Y-S; Cheon, B.S; Lee, S. H; Bull; *Korean chem. soc.* 24, (2003) 1229.
- [20]Ghandi, M; Mostashari, A; Karegar, M.; Barzegar, M; *J.am. Oil chem. soc*,84, (2007)681.
- [21] Grunes, J; Zhu , J; Somorjai, G. A, *Chem. commun.* 2003, 2257.
- [22] Zecchina ,A; Groppo ,E ; Bordiga ,S ;*Chem. eur. j.* 13 (2007) 2440.

- [23] [Http://en.wikipedia.org/wiki/heteropolyacid](http://en.wikipedia.org/wiki/heteropolyacid)
- [24] Timofeeva M, N, *Applied catalysis a: general* , 256, (2003) 19-35
- [25] Timofeeva M, N, *Applied catalysis a: general*, 256, (2003) 19.
- [26] Kozhevnikov, I. V, *Chem. rev.*98, (1998) 171.
- [27] Toufaily, J; Souldard ,M et. Guth, j-l, *Chemistry*,4, (2001) 675.
- [28] Lauriol-Garbey P; Loidant S; Bellière-Beca V; Rey P; Millet J.M, *Catalysis communication*, issue 1, 16(2011)170-174
- [29] Bashir A. Dar; Sumit Dadhwal ; Gurkirpal Singh ; Pankaj Garg ; Pushpa Sharma ; Baldev Singh, «*vapour phase conversion of glycerol to acrolein over supported copper*», .arabian journal for science and engineering 2012
- [30] Hanan Atia ; Udo Armbruster; Andreas Martin «*Influence of alkaline metal on performance of supported silicotungstic acid catalysts in glycerol dehydration towards acrolein*», article applied catalysis a 15 february 2011
- [31] Lingqin, S; Hengbo, Y; Aili, W; Yonghai, F; Yutang, S; Zhanao, W; Tingshun, J, *Chemical engineering journal*,180(2012)277-383
- [32] Anil, K. Kinage; Pravin ,P. Upare; Palraj, Kasinathan; Young ,Kyu Hwang; Jong-San Chang, «*Selective conversion of glycerol to acetol over sodium-doped metal oxide catalysts*», catalysis communications, issue 7,11(2010)320-323
- [33] Chuang-Wei Chiu; Mohanprasad A. Dasari; And Galen J. Suppes Columbia; Aiche «*Dehydration of glycerol to acetol via catalytic reactive distillation*» journal,n°10,52(2006)3543-3547
- [34] Mohanprasad, P; Dasaria , A; Kiatsimkula ,P; Willam, R. Sutterlinb; Galen J. Suppesa, « *Low-Pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol*» *Applied catalysis a:general*,281 (2005)255-231
- [35] Buhler,W; Dinju ,E; Ederer ,H.J; Kruse, A; Mas ,C, *J. of supercritical fluids*,issue 1,22(2002)1-85
- [36] Kim Y.T; Jung K-D; Park E.D, «*micro.meso.mater*» 2010,131,28-36
- [37] Abdullah, Alhanasah; Elena, F. Kozhevnikova; Ivan, V. Kozhevnikov «*gas-phase dehydration of glycerol to acrolein catalysed by caesium heteropoly*», *Applied catalysis a:general* issue 1,378(2010) 11-18
- [38] Juan-Juan, J; Román-Martínez, M.C; Illán-Gómez, M.J, *Applied catalysis a: general* 264 (2004) 169–174

- [39] Techniques-ingenieur.fr.www.sndl1.arn.dz/base-documentaire/materiaux-th11/metaux-et-alliages-materiaux-magnetiques-et-multimateriaux-42357210/proprietes-du-tungstene-et-de-ses-alliages-m570/proprietes-chimiques-m570niv10005.html
- [40]Techniques-ingenieur.fr.www.sndl1.arn.dz/base-documentaire/materiaux-th11/metallurgie-extractive-et-recyclage-des-metaux-de-transition-42369210/metallurgie-et-recyclage-du-tungstene-procedes-m2378/metallurgie-preparative-m2378niv10004.html#4.2
- [41]Frey ,G.L; A,Rothschild; Sloan, J, Rosentsveig, R; Popovitz-Biro, R; Et Tenne, R, J. solid state chem. 162 (2001) 300;
- [42] Guisnet, Michel «*catalyse acido-basique* » Université de Poitiers (umr cnrs 6503)
- [43]Lallemand-Barrès ,A « *possibilités d'étulisation des zéolithes dans le domainede l'environnemen* » octobre 1992 r36287 92 4s env
- [44]Laforge, S. «*Caractérisation des catalyseurs solides.adsorption de molécules-sondes suivie par spectrosopie infrarouge* » laco0 . umr 6503 cnrs – Université De Potiers 2009-2010
- [45]Rouichi Siham mémoire de magister« *É tude théorique de la cinétique de l'isomérisation du n-héptane sur catalyseus zéolitiques* » 2006,université el hadj lakhdar-batna
- [46]Vânia Santos thèse de doctorat « *Caractérisation et modification de l'acidité résiduelle de zéolithes cationiques* »2008,université de poitiers2008
- [47]Marie Jeffroy thèse de doctorat « *Simulation moléculaire des propriétés des zéolithes cationiques: propriétés thermodynamiques et propriétés structurales* » l'université paris-sud 11
- [48]Beaumont, R And. Barthomeuf, D, j. catal., 26 (1972) 218
- [49] Lohse, V; Stach ,H ; Thamm, H; Shirmer, W; Isirikjan A. A; Regent N. I. And. Dubinin ,M.M; Anorg ,Z. Chem., 460 (1980) 179
- [50] Rao V.J; Perlstein D. L; Robbins R.J ; Lakshminarasimhan P. H.; Kao H.M; Grey C.P; Ramamurthy V, chem.commun., 2 (1998) 269
- [51] Santos. V; Barthelet. K; Gener. I; Canaff C; Magnoux .P, "*Development of a new model reaction to characterize the weak reactivity of cationic zeolites*" micropor.mesopor.mater., 114 (2008) 262
- [52]Poutsma .M.L, Zeolite chemistry and catalysis- acs monograph. elsevier, amsterdam (1976) 437-551
- [53] Becker. K; Karge.H ; Streubel W. D, J.Catal., 28 (1973) 403

- [54] Corma, A; Huber, G. W; Sauvanaud, L; & O'connor, «*Biomass to chemicals: catalytic conversion of glycerol/water mixtures into acrolein, reaction network*». Journal of catalysis, 257(1), 163-171.
- [55] Eisuke ,Yoda; Ayako ,Ootawa , Applied catalysis a: general, 360, issue 1,360(2009) 66-70
- [56]Boehm, H.P, «*Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment, carbon*» 40 (2002) 145–149
- [57]Crowther,Nicolas thèse de doctorat «*Catalyseurs a base de complexes de platine incorpores dans les murs de silices mesoporeuses periodiques ;reactivite en hydrogenation* » 2007 lyon
- [58]Brunauer. S ; Emmeett, P.H ; Telle .E, J.Chem.soc 60(1838)309.
- [59]Deboer, J.P; Lippens,B.G, J.Cat.4(1965)319.
- [60]Lecoux A.J «*Catalysis science and technology* »spring verlay eds.2(1981)171
- [61]Bo-Qing Xu; Jun-Mei Wei; Hai-Yan Wang; Ke -Qiang Sun; Qi-Ming Zhu; Catalysis today 68 (2001) 217– 225
- [62]José,Comas; Fernando,Mariño; Migue, Labored; Norma, Amadeo; Chemical Engineering Journal 98 (2004) 61–68
- [63]Gervasini, A ; Auroux,A ; J.Catal., 131 (1991) 190
- [64]Lahousse ,C ; Bachelier, J ; Lavalley, J. C ; Lauron-Pernot, H ; Le Govic A. M, J.Molec.Catal., 87 (1994) 329
- [65]Aoudjit Lamine mémoire de magistère «*reformage du ch_4 en presence de materiaaux poreux* » Université Houari Boumedienne
- [66] Djebli Kamel mémoire de majistér «*Étude des caractéristiques structurales et optiques des nanoparticules de zns encagées dans la zeolithe y* » 2011 Universite Mentouri-Constantine
- [67]Treacy,M.M.J.AND Higgins.J.B; «*Collection of Simulated XRD Powder Pattterns for Zeolites*»2001
- [68] Brunauer, S; Derming ,L.S; Teller E, J. Am. Chems.Soc.62 (1940)1723.
- [69] José Gregorio Biomorgi Muzattiz thèse de doctorat «*dégradation de polluants organiques en phase gaz. et en phase aqueuse en présence de matériaux à base d'aluminosilicates par des procédés d'oxydation avancés* » 2010 Université de Toulouse

[70] brevet «procédé d'hydrocraquage mettant en œuvre une zéolithe modifiée par un traitement basique » EP 2 319 902 A1 2011

[71] Cassale, B ; Gomez, A.M ; us 5276181 (1994)

[72] Liu, D; Liu, H; Liu, R; Hao, J; Sun, Y; Epi 1892300 (2008)

[73] Marquez-Alvarez C; Sustre E; Perez Pariente J; « *solids catalysts for the synthesis of fatty esters of glycerol, polyglycerols and sorbitol from renewable resources* » top. Cat. 2004, 27, 105-117

[74] Nimlos,N; Branksry, S; Qian ,X; Himmel, M; Johnson, D; J. Phys. Chem. a100 (2006) 6145.

ANNEXES

ANNEXE 1

Tableau 1: Volume d'azote adsorbé en fonction de la pression relative sur la zeolite Y

P/P₀	Vol adsorbé cm³ TPN /g	P/P₀	Vol désorbé cm³ TPN /g
0,0001	33,29	0,9905	285,26
0,0002	42,05	0,9693	284,05
0,0003	49,50	0,9438	272,66
0,0004	58,40	0,9189	262,98
0,0005	64,02	0,8908	251,71
0,0006	72,51	0,8698	242,36
0,0007	81,24	0,8425	231,37
0,0008	89,32	0,8168	227,31
0,0009	96,81	0,7883	223,26
0,001	101,00	0,7582	223,70
0,0011	105,34	0,7153	220,93
0,0015	110,16	0,6889	220,43
0,0017	114,00	0,6465	218,90
0,0041	119,45	0,58678	217,72
0,0166	127,02	0,52021	216,84
0,0558	140,70	0,45397	214,01
0,1119	157,50	0,3841	206,39
0,1772	179,50	0,28307	200,66
0,2412	195,00	0,2012	194,26
0,3068	201,174		
0,3741	202,50		
0,4397	205,00		
0,5021	206,84		
0,5678	207,72		
0,6254	208,95		
0,7153	209,72		
0,7582	210,93		
0,8698	211,20		
0,8908	212,05		
0,9189	215,25		
0,9438	223,44		
0,9693	235,52		
0,9759	248,67		
0,9824	261,69		
0,9905	275,56		

Tableau 2 : Volume adsorbé en fonction de l'épaisseur statistique t sur la zeolite Y

Volume ads (cm ³ TPN /g)	t (Å°)	Volume ads (cm ³ TPN /g)	t (Å°)
33,29	1,86	195	4,63
42	1,94	201,174	5,06
49,5	1,98	202,5	5,51
58,4	2,02	205	5,98
64	2,05	206,84	6,48
72,5	2,07	207,72	7,07
81,2	2,09	208,95	7,67
89,32	2,11	209,72	8,41
96	2,13	210,93	9,26
101	2,15	211,2	10,45
105	2,16	212,05	11,99
110	2,21	215,25	13,90
114	2,23	223,44	15,33
119	2,40	235,52	16,45
127	2,78	248,67	17,71
140,7	3,30	261,69	18,32
157,49	3,82	275,56	19,10
179,47	4,22		

Tableau 3 : Calcul de la distribution poreuse selon la méthode BJH sur la branche de désorption $0,7 < P/P_0 < 0,99$ de l'isotherme obtenue sur la zeolite Y :

	P/P0	t (nm)	r _k (nm)	r _p (nm)	r _p moy (nm)	dv des liq cm ³ /g	dv _{porei} cm ³ /g	da m ² /g	dv _t cm ³ /g	(da _i *(1-t/r _{pj}))	Σdv _{porei} cm ³ /g	Σda m ² /g	dv _{pore} /dr _p moyen cm ² /g
0	0,9905	1.915	100.1080	102.023	102.023								
1	0,9693	1.715	30.6458	32.3608	67.1919	0.00186	0.001959	0.05828	0.0000	0.05695 10 ⁻³	0.001958	0.05828	0,0000562
2	0,9438	1.538	16.5268	18.0648	25.2128	0.01757	0.020000	1.58070	0.1 10 ⁻⁴	1.4929 10 ⁻³	0.021958	1.63898	0.000043
3	0,9189	1.40	11.2981	12.6981	15.3814	0.01494	0.017823	2.31744	0.21410 ⁻³	2.12338 10 ⁻³	0.039782	3.9564	0.0002214
4	0,8908	1.288	8.2636	9.5516	11.1248	0.01740	0.021729	3.90645	0.41 10 ⁻³	3.47945 10 ⁻³	0.061511	7.9209	0.00091763
5	0,8698	1.216	6.8503	8.0663	8.8089	0.01442	0.018561	4.21406	0.6310 ⁻³	3.64 10 ⁻³	0.080072	12.135	0.0013679
6	0,8425	1.136	5.5757	6.7117	7.389	0.01695	0.02270	6.14515	0.69 10 ⁻³	5.3135 10 ⁻³	0.102772	18.2801	0.00291499
7	0,8168	1.094	4.7221	5.7934	6.2525	0.006262	0.00577	1.8455	2.19 10 ⁻³	1.5297 10 ⁻³	0.108542	20.1256	0.0148966
8	0,7883	1.0713	4.0170	5.0264	5.409	0.00557	0.0081077	2.9979	0.35 10 ⁻³	2.4714 10 ⁻³	0.116650	23.1235	0.0027714
9	0,7582	0.9524	3.4521	4.4045	4.7154	0.00067	0.0057244	2.42796	2.41 10 ⁻³	0.939 10 ⁻³	0.11937	25.5515	0.002383
10	0.7153	0.8828	2.8520	3.7348	4.0696	0.003598	0.0001305	0.00347	1.47 10 ⁻³	2.70 10 ⁻³	0.11950	25.555	0.0002021

Avec :

$$r_K = -0,415 / \log(P/P_0)$$

$$t_{\text{Halsey}} = 3,54 \cdot (-5 / \ln(P/P_0))^{0,333}$$

$$t_{\text{Harkins,Jura}} = 0,1 \cdot (13,99 / (0,034 - \log(P/P_0)))^{0,5}$$

$$r_p = r_K + t$$

$$r_{p,\text{moy } i} = (r_{p,i} + r_{p,i-1}) / 2$$

$$r_{p,\text{moy, micromeretics } i} = (r_{p,i} + r_{p,i+1}) \cdot (r_{p,i}) \cdot (r_{p,i+1}) / ((r_{p,i})^2 + (r_{p,i+1})^2)$$

$$dV_{\text{des, gaz}} = V_{\text{des } i} - V_{\text{des } i-1}$$

$$dn_{\text{des}} = dV_{\text{des}} \cdot P_{\text{standard}} / (RT_0)$$

$$T_0 = 273\text{K}$$

$$dV_{\text{des, liq}} = dn_{\text{des}} \cdot V_{\text{ml}}$$

$$dV_{\text{pore,1}} = (r_{p,\text{moy}} / (r_{p,\text{moy}} - t))^2 \cdot dV_{\text{des, liq}}$$

$$dV_{\text{pore},i} = ((r_{p,\text{moy}} / (r_{p,\text{moy}} - t))^2 \cdot (dV_{\text{des, liq}} - dV_t))_i$$

$$dV_{t_i} = (t_{i-1} - t_i) \cdot (\sum_{j=1, j=i-1} (da_j \cdot (1 - t_i / r_{p,\text{moy } j})))$$

$$da_i = 2 \cdot dV_{\text{pore},i} / r_{p,\text{moy } i}$$

Annexe II :

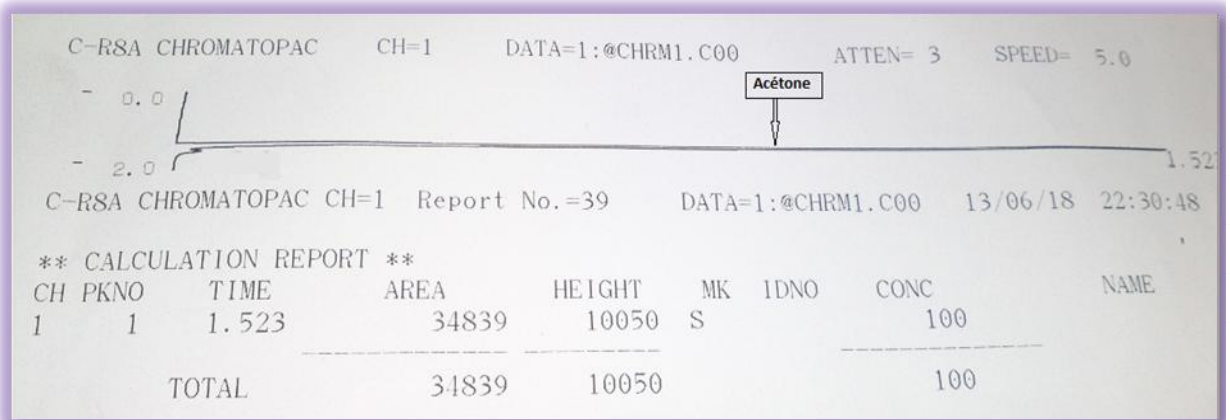


Figure 1 : Chromatographe d'acétone

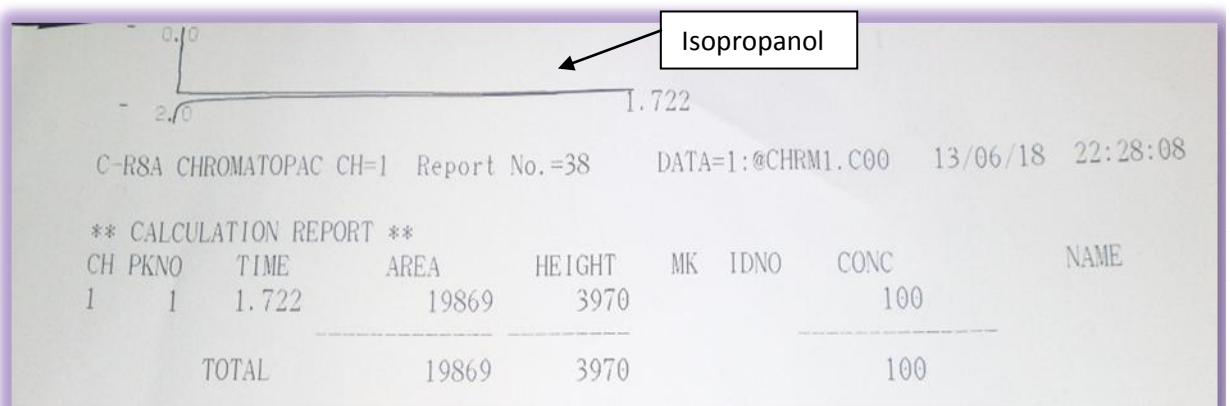


Figure 2 : Chromatographe d'isopropanol

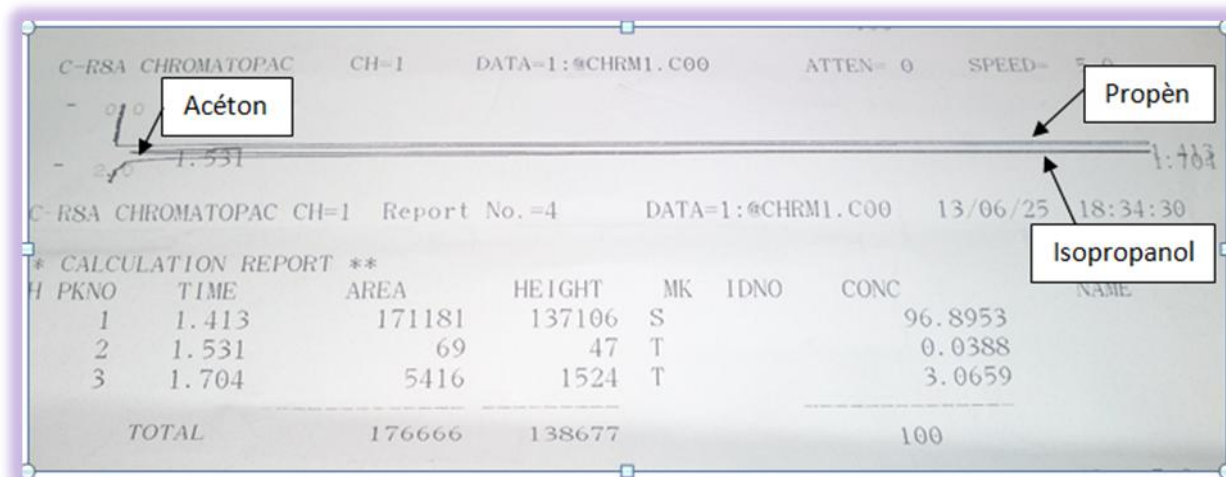


Figure 3 : Exemple de chromatogramme obtenu lors de la réaction de la décomposition de l'isopropanol [Cata : W/HY, Température 200°C, F=3l/h, W=0.05g] colonne FS-CW

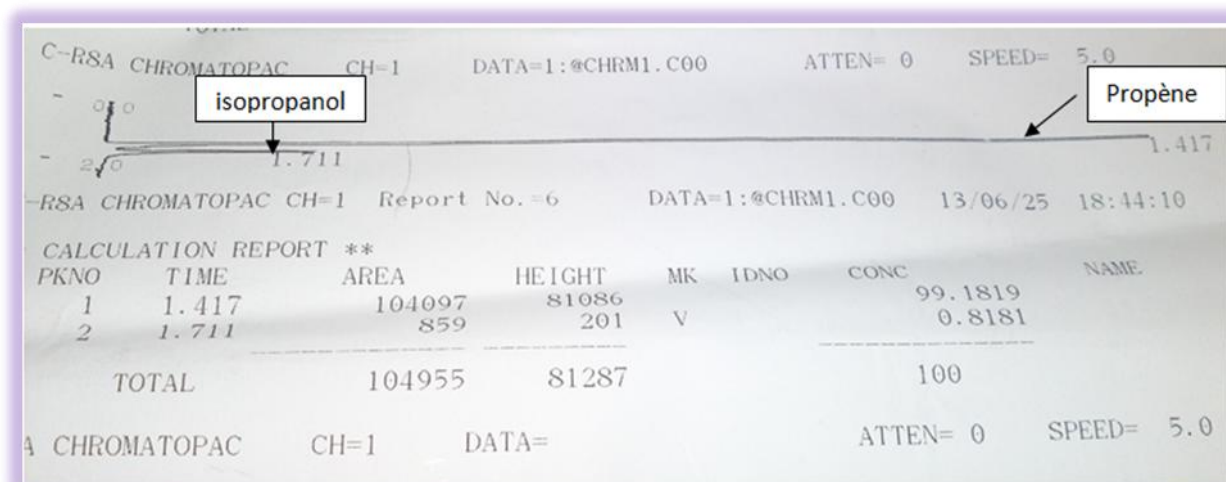


Figure 4 : Exemple de chromatogramme obtenu lors de la réaction de la décomposition de l'isopropanol [Cata : W/HY, Température 280°C, F=3l/h, W=0.05g] colonne FS-CW

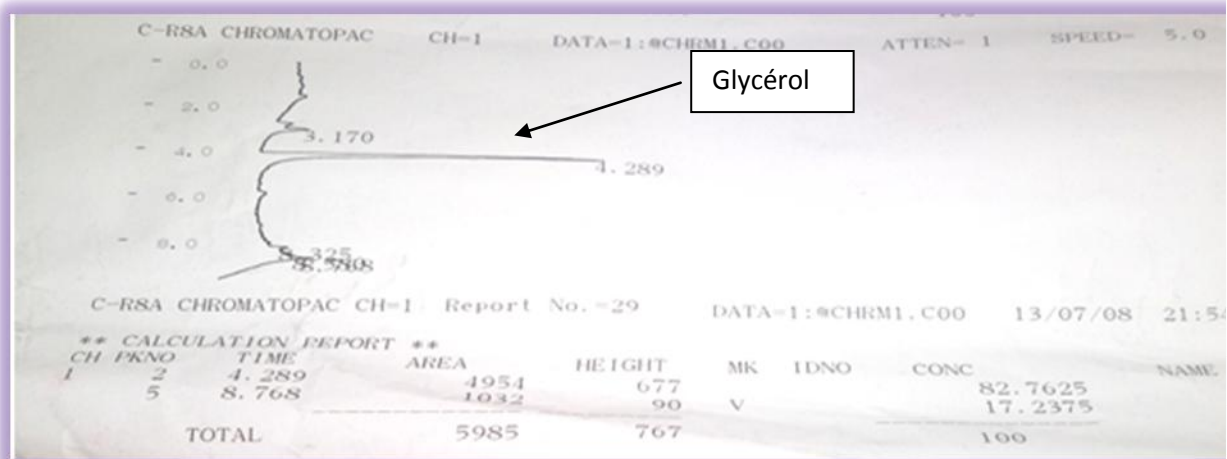


Figure 5 : Chromatographe du glycérol

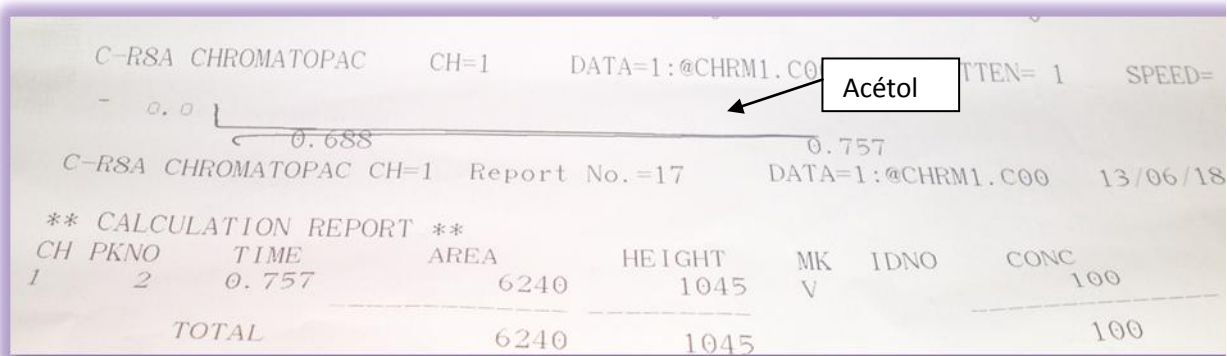


Figure 6 : Chromatographe de l'acétol

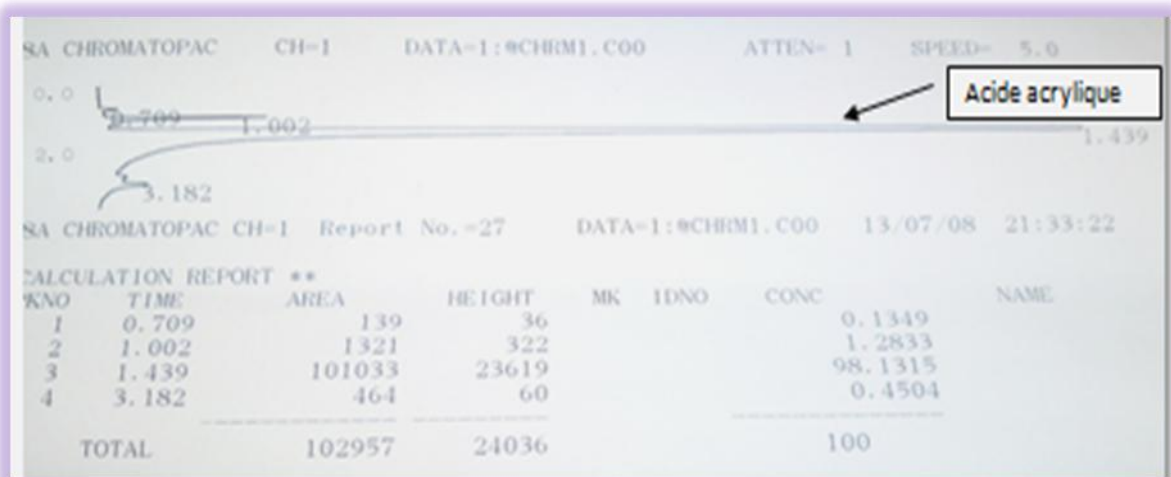


Figure 7: Chromatographe de l'acide acrylique

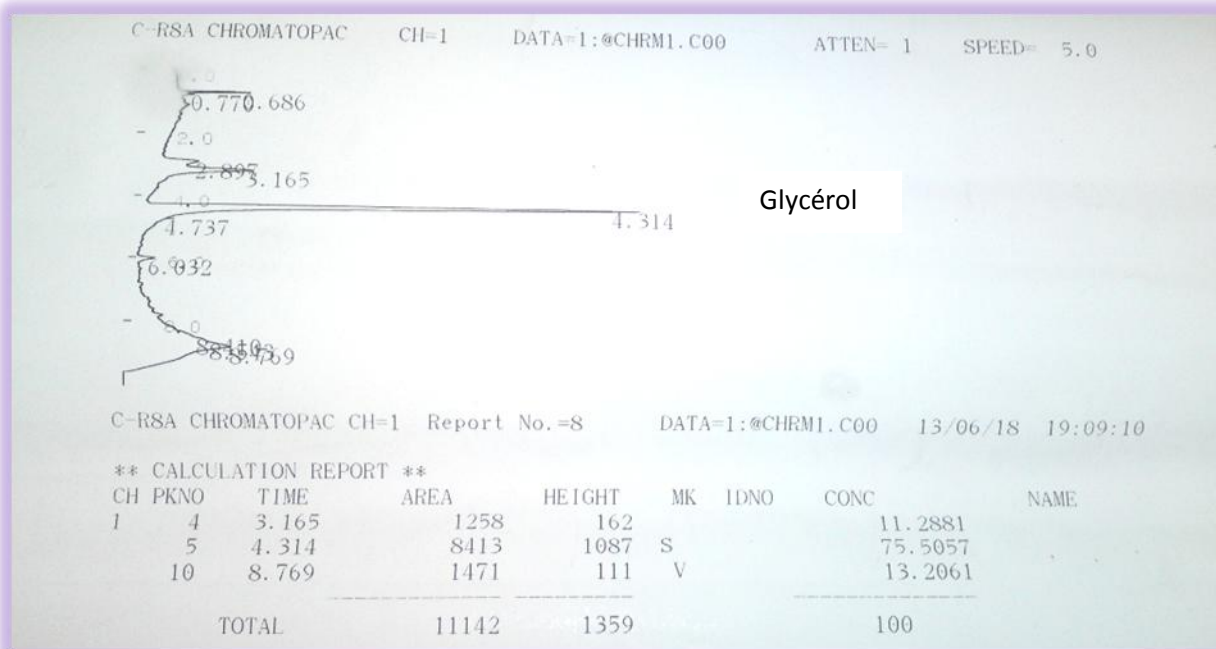


Figure 8 : Chromatogramme des produits obtenu avec W/ Y

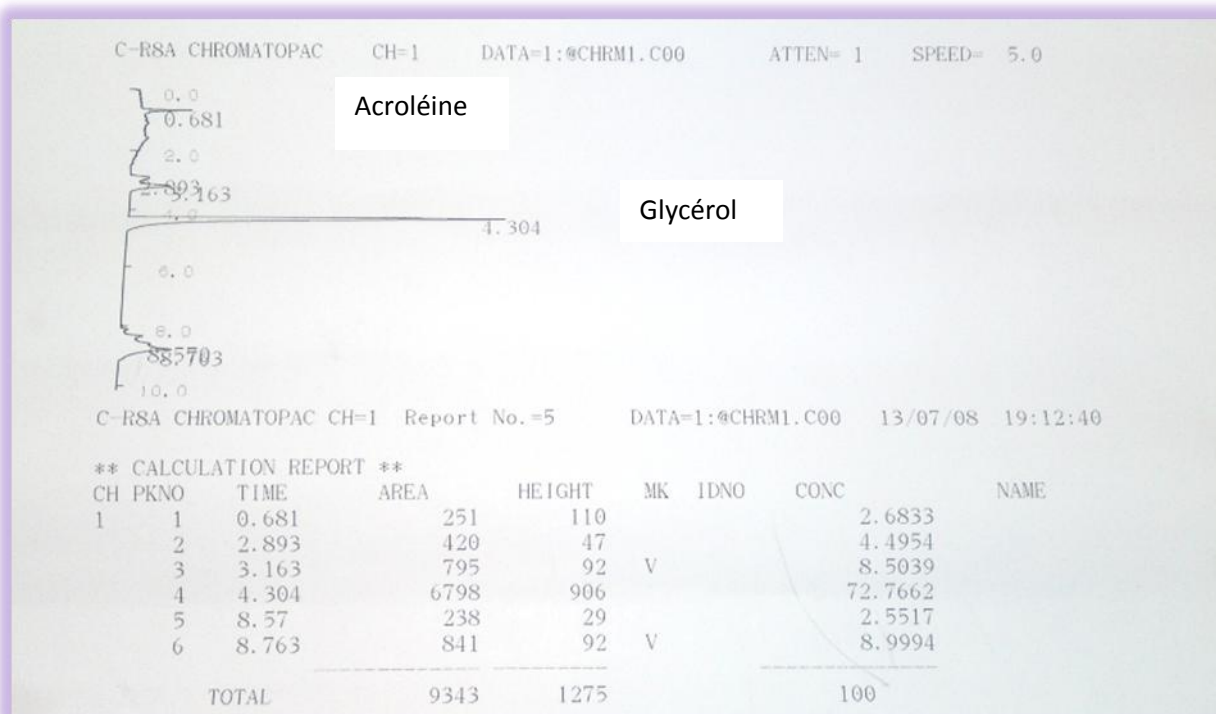


Figure 9 : Chromatogramme des produits obtenu avec W/HY

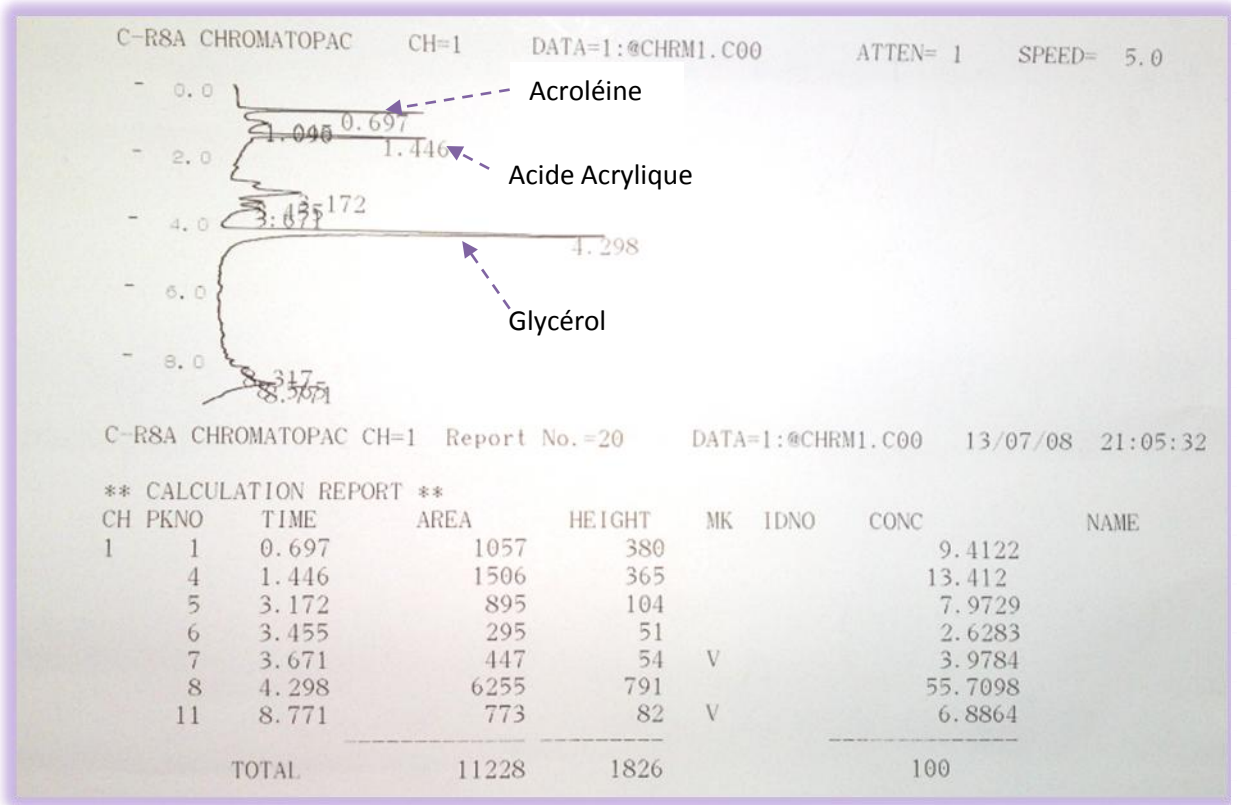


Figure 10 : Chromatogramme des produits obtenue avec Y