

UNIVERSITE DE BLIDA 1
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

THESE DE DOCTORAT

En Génie des Procédés

**HYDROGENOLYSE EN PHASE VAPEUR DU
GLYCEROL SUR DES CATALYSEURS A BASE DE
TUNGSTENE DEPOSES SUR DES MATERIAUX
MESOSTRUCTURES**

Par

Lamia NADJI

Devant le jury composé de :

M ^r BACHIR BOUZID	Professeur, U. de Blida1	Président
M ^r RACHID ISSAADI	Professeur, U. de Blida 1, Algérie	Directeur de thèse
M ^r J. M. LÓPEZ NIETO	Professeur, U. de Polytechnique de Valencia, Espagne	Co-directeur de thèse
M ^{me} NAIMA BOUCHENAFI	Professeur, U. de Blida 1	Examinatrice
M ^{me} AKILA BARAMA	Professeur, U.S.T.H.B., Alger	Examinatrice
M ^r HOUCINE BOUTOUMI	Professeur, U. de Blida 1	Examineur

Blida, 20 Juin 2019

DEDICACES

A mes **parents** qui ont toujours été présents

Cet effort est le fruit de vos souhaits aujourd'hui exaucés

A mon mari, **YKRELEF Adel**

A ma fille, **Maria**

A mes chères sœurs **Wiam** et **Chahrazed**,

A mon frère **Tarek** que Dieu lui offre le paradis,

A ma nièce **Maram** et mes neveux **Abdelillah** et **Iyed**.

الحمد لله

ABSTRACT

Solid acid catalysts based on ZrO_2-SiO_2 , WO_3-SiO_2 and $WO_3-ZrO_2-SiO_2$ were prepared by one-step non-hydrolytic sol-gel method and tested in the gas phase glycerol conversion. Their structural and textural characteristics were determined by X-ray diffraction (XRD), N_2 adsorption, X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Their acid characteristics were studied by both temperature programmed desorption of ammonia (NH_3 -TPD) and FTIR of adsorbed pyridine. These catalysts generally have a mesoporous structure with relatively interesting specific surfaces but which remain dependent on the contents of Zr and / or W in their compositions with a yield between 40 and 90%. Under our operating conditions, all the catalysts were active and selective in the transformation of glycerol to acrolein, which was always the main reaction product. The high selectivity to acrolein is achieved on 35W-Si and 35W-10ZrSi catalysts presenting a higher proportion of Brønsted acid sites. On the other hand, a large difference in catalytic performance is observed when the reaction is realized with and without oxygen in the feed. Thus, in the absence of oxygen, a significant deactivation of the catalyst is observed following the formation of glycerol by-products and a coke deposit.

Keywords: glycerol, acrolein, NHSG method, $WO_3-ZrO_2-SiO_2$, WO_3-SiO_2 , ZrO_2-SiO_2 , mixed oxide.

RESUME

Des catalyseurs oxydes mixtes binaires ZrO_2-SiO_2 , WO_3-SiO_2 et ternaires $WO_3-ZrO_2-SiO_2$ sont préparés par un procédé sol-gel non-hydrolytique en une seule étape et testés dans la conversion du glycérol en phase gazeuse. Leurs caractérisations physicochimiques sont déterminées par diffraction des rayons X (XRD), adsorption de N_2 , spectroscopie dispersive à énergie X (EDXS), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), spectroscopie Raman et spectroscopie de photoélectrons X (XPS). Leurs propriétés de surfaces sont étudiées à la fois par la désorption à température programmée de l'ammoniac (NH_3 -TPD) et par la FTIR de la pyridine adsorbée. Ces catalyseurs présentent d'une façon générale une structure méso poreuse avec des surfaces spécifiques relativement intéressante mais qui reste tributaires des teneurs en Zr et/ou W dans leurs compositions. Dans nos conditions opératoires, tous les catalyseurs montrent une activité élevée et une sélectivité importante en acroléine avec un

rendement compris entre 40 et 90%. Cette sélectivité élevée en acroléine est observée sur les catalyseurs 35W-Si et 35W-10ZrSi présentant une proportion élevée de sites acides de Brønsted. D'autre part, une forte différence de performances catalytiques est observée lorsque la réaction est effectuée en présence ou en absence d'oxygène dans l'alimentation. Ainsi, en absence d'oxygène, une désactivation importante du catalyseur est observée suite à la formation de sous-produits du glycérol et d'un dépôt de coke.

Mots-clés: glycérol, Acroléine, Procédé NHSG, $WO_3-ZrO_2-SiO_2$, WO_3-SiO_2 , ZrO_2-SiO_2 , oxyde mixte.

ملخص

تم تحضير محفزات الاكسيد المختلط WO_3-SiO_2 , ZrO_2-SiO_2 و $WO_3-ZrO_2-SiO_2$ بواسطة الطريقة الهلامية اللامائية واختبارها في مرحلة تحويل الجلوسرين بالجرعات الغازية. تم تحديد خصائصها الهيكلية بواسطة الأشعة السينية (DRX)، امتزاز N_2 ، الطيف الضوئي المشتت للطاقة بالأشعة السينية (EDXS)، مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR)، مطيافية رامان ومطياف الأشعة بلفوتونات السينية (XPS) تمت دراسة خصائصها الحمضية بواسطة كل من الامتزاز المبرمج في درجة الحرارة للأمونيا (NH_3 -TPD) و FTIR. تحتوي هذه المحفزات عمومًا على بنية متوسطة ذات مساحات مثيرة للاهتمام نسبيًا ولكن تظل معتمدة على محتويات Zr و W في تكويناتها. في ظل ظروف التشغيل لدينا، كانت جميع المحفزات نشطة وانتقائية في تحويل الجلوسرين إلى الأكرولين، والذي كان دائمًا منتج التفاعل الرئيسي. تم تحقيق هذه الانتقائية العالية للأيكروولين على المحفزات 35W-10ZrSi و 35W-Si التي تمثل نسبة أعلى من مواقع حمض برونستد بإنتاج ما بين 40 و 90%. من ناحية أخرى، لوحظ فرق كبير في الأداء المحفز عندما يتم التفاعل في وجود أو عدم وجود الأكسجين في التغذية. وبالتالي، في حالة عدم وجود الأكسجين، لوحظ وجود تعطيل كبير للمحفز بعد تشكيل المنتجات الثانوية للجليسرول ورواسب فحم الكوك.

الكلمات الرئيسية: الجلوسرين، الأكرولين، طريقة التحضير غير المائي، ZrO_2-SiO_2 ، WO_3-SiO_2 ، أكسيد

مختلط، $WO_3-ZrO_2-SiO_2$

TABLE DES MATIERES

RESUME

REMERCIEMENTS

TABLE DES MATIERES

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

INTRODUCTION GENERALE.....14

CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1 Introduction.....17

1.1.1 La chimie verte et durable.....17

1.1.2 Bioraffineries.....18

1.1.3 Energies renouvelables et biodiesel.....18

1.1.4 Production mondiale de biodiesel.....19

1.2 Conversion catalytique du glycérol: Axe de recherche majeur.....21

1.2.1 La chimie du glycérol.....21

1.2.2 Hydrogénolyse de glycérol.....22

1.2.3 Oxydation de glycérol.....23

1.2.4 Déshydratation de glycérol.....25

1.2.5 Mécanisme d déshydratation du glycérol.....30

1.2.6 Déshydratation oxydante de glycérol.....32

1.3 Méthode Sol-gel de préparation des catalyseurs.....34

1.3.1 Exemples de synthèse de catalyseurs par la méthode sol-gel.....35

1.3.2 Méthode sol gel Non-hydrolytique (NHSG).....37

1.3.2.1 Principales réactions impliquées.....38

1.4 Conclusion.....44

CHAPITRE 2 : PARTIE EXPERIMENTALE

2 Introduction.....45

2.1 Techniques utilisées pour la caractérisation physico-chimique des catalyseurs préparés.....45

2.1.1. Microscopie Electronique à Balayage (SEM) et Analyse Dispersive en Energie X (EDX).....45

2.1.2. Physisorption d'Azote à 77K.....47

2.1.3. Diffraction des Rayons X (DRX).....53

2.1.4. Spectroscopie Raman.....55

2.1.5. Spectroscopie des photoélectrons induits par Rayons X (XPS).....57

2.1.6. Désorption d'Ammoniac à Température Programmée (NH ₃ -TPD).....	59
2.1.7. Spectroscopie de réflexion diffuse dans l'UV-Visible.....	61
2.1.8. Spectroscopie Infrarouge FTIR.....	62
2.1.9. Spectroscopie Infrarouge FTIR Adsorption de Pyridine.....	63
2.2. Test catalytique.....	64
2.2.1. Description du dispositif	64
2.2.2. Analyses de produits.....	65
2.2.2.1. Analyses de la phase liquide.....	65
2.2.2.2. Analyses de gaz.....	66
2.3. Calcul des facteurs, conversion et sélectivité.....	66

CHAPITRE 3: CONVERSION DU GLYCEROL SUR DES CATALYSEURS

BINAIRES xZr-Si ET yW-Si

3. Introduction.....	68
3.1. Préparation des catalyseurs binaires xZr-Si et yW-Si.....	69
3.1.1. Synthèse des catalyseurs binaire xZr-Si.....	69
3.1.2. Synthèse des catalyseurs binaire yW-Si.....	69
3.2. Caractérisation physico-chimique de catalyseurs binaires xZr-Si.....	70
3.2.1. Composition et propriétés texturales.....	70
3.2.2. Analyses de diffraction des rayons X (DRX).....	72
3.2.3. Spectrométrie à Transformer de Fourier FTIR.....	73
3.2.4. Mesure de l'acidité par thermo désorption programmée d'NH ₃ et par FTIR de la pyridine adsorbée	74
3.2.5. Spectroscopie XPS.....	76
3.3. Caractérisation physico-chimique de catalyseurs binaires yW-Si.....	77
3.3.1. Composition et propriétés texturales.....	77
3.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) et par transmission (TEM).....	79
3.3.3. Diffraction des rayons X (DRX).....	81
3.3.4. Spectroscopie RAMAN.....	82
3.3.5. Spectrométrie de Transformé de Fourier FTIR.....	83
3.3.6. Mesure de l'acidité par TPD de NH ₃ et par FTIR de la pyridine adsorbée.....	85
3.3.7. Spectroscopie UV visible.....	87
3.3.8. Spectroscopie XPS.....	87
3.4. Tests catalytiques.....	89

3.4.1. Catalyseurs $x\text{Zr-Si}$	89
3.4.2. Catalyseurs $y\text{W-Si}$	93
3.4.3. L'effet de l'oxygène.....	96
3.4.4. L'effet de la méthode de préparation du catalyseur $x\text{WSi}$	98
3.5. Conclusion.....	100

CHAPITRE 4 : CATALYSEURS TERNAIRES $x\text{WyZr-Si}$

4. Introduction.....	102
4.1. Préparation de $x\text{WyZr-Si}$ à différents pourcentages.....	102
4.2. Caractérisation des catalyseurs $x\text{WyZr-Si}$	102
4.2.1. Composition molaire.....	102
4.2.2. Propriétés texturales.....	103
4.2.3. Diffraction des rayons X (DRX).....	105
4.2.4. Spectrométrie de Transformé de Fourier FTIR.....	107
4.2.5. Spectroscopie RAMAN.....	109
4.2.6. Mesure de l'acidité –Adsorption de Pyridine et thermo-désorption programmée d' NH_3	110
4.3. Résultats catalytiques.....	114
4.4. Discussion.....	119
4.5. Perspectives de développement.....	122
CONCLUSION GENERALE.....	127
REFERENCES.....	130
ANNEXE.....	143

LISTE DES ABREVIATIONS

EnR : Energies

1.2PDO: 1.2Propanediol

Me-OH: Methanol

DCM :Dichlorométhane

IPrO₂ :Di-isopropyle éther

NHSG : Non hydrolytique sol-gel

HPA : Hétéro-poly-acide

DHA : Detail hydrocarbure analysis

PONA : Paraffine-oléfine-naphta-aromatique

Acro :Acroléine

A.Acry :Acideacrylique

TPD-NH₃ : Température programmable de désorption de l'ammoniaque

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformer de Fourier

NFC : Nano fibre de carbone

Mtep : Million de tonnes équivalent pétrole

LISTE DES TABLEAUX

Tab. 1.1 : Principaux producteurs d'acroléine.....	26
Tab. 1.2: Principaux résultats de la déshydratation du glycérol en acroléine sur différents catalyseurs.....	29
Tab. 1.3 : Résultats catalytiques de l'oxydation du glycérol.....	33
Tab.1.4 : Exemples d'application de différents matériaux préparés par la méthode sol-gel non hydrolytique (NHSG).....	43
Tab. 3.1 : Précurseurs utilisés lors de la synthèse des catalyseurs.....	69
Tab.3.2 : Composition chimique et propriétés texturales des échantillons xZr-Si préparés par la méthode NHSG.....	70
Tab. 3.3 : Acidité totale et type d'acidité des échantillons xZr-Si.....	74
Tab. 3.4: Composition chimique et propriétés texturales des échantillons yW-Si préparés par la méthode NHSG.....	78
Tab. 3.5 : Mesure de l'acidité totale et du type de l'acidité des échantillons W-Si	85
Tab. 3.6 : Composition et caractéristiques texturales des catalyseurs 15W-Si NHSG et 15W/Si-IMP.....	99
Tab 4.1 : Composition molaire des catalyseurs xWyZr-Si	102
Tab 4.2 : Propriétés texturales des échantillons xWyZr-Si préparés par la méthode NHSG.....	105
Tab. 4.3: Mesure de l'acidité totale et du type d'acidité des échantillons xWyZrSi.....	111
Tab.4.4 : Mesure de l'acidité en $\mu\text{moles de NH}_3$ desorbé/g catalyseur à différent température des échantillons xWyZrSi NHSG.....	113

LISTE DE FIGURES

Fig.1.1 : Répartition de la consommation d'énergie mondiale.....	19
Fig.1.2 : Evolution de la production mondiale de Biodiesel.....	20
Fig.1.3 :Schéma de synthèse du biodiesel à partir des huiles végétales.....	20
Fig.1.4 :Transformations catalytique possible du glycérol.....	21
Fig.1.5 :Produits de la déshydratation du glycérol.....	25
Fig.1.6 :Produits chimiques pouvant être produits à partir d'acroléine.....	27
Fig. 1.7 :Schémas possible de la déshydratation du glycérol.....	30
Fig.1.8 : Mécanismes réactionnel de la déshydratation du glycérol sur un catalyseur acide : (a) de Bronsted et (b) de Lewis.....	31
Fig.1.9 :Réaction de base de la méthode sol-gel non hydrolytique basé sur l'élimination du chlorure d'alkyle.....	40
Schéma 1.5 :Produits de l'oxydation du glycérol.....	24
Fig 2.1 : Microscope électronique à balayage balayage JEOL JSM LINK ISIS 6300.....	47
Fig 2.2 : Représentation des cinq types d'isothermes d'adsorption physique selon Brunauer.....	48
Fig 2.3 : Classification des cinq types d'hystérésis selon De Boer.....	49
Fig 2.4 : Appareil automatisé MICROMERITICS, ASAP 2020.....	53
Fig2.5 : Diffraction des rayons X dans un réseau cristallin.....	53
Fig2.6 : Diagramme représentant les échanges d'énergies mis en jeu lors des diffusions Rayleigh et Raman.....	56
Fig 2.7 : Spectromètre JOBIN YVON HORIBA T64000.....	57
Fig 2.8 : Schéma de principe montrant la relation entre l'énergie du photon incident $h\nu$ et l'énergie cinétique de l'électron éjecté E_c	58
Fig 2.9 : Spectromètre XPS SPECS.....	59
Fig 2.10 : Protocole opératoire de la TPD-NH ₃	60

Fig 2.11 :Spectromètre UV-Vis PERKIN ELMER LAMBDA 45.....	62
Fig2.12 : Diagramme d'énergie d'une molécule avec les différentes transitions.....	63
Fig 2.13 :Dispositif expérimental pour la conversion du glycérol en phase vapeur.....	65
Fig 3.1 : Isothermes d'adsorption-désorption obtenues sur les échantillons xZr-Si. (a): 10Zr-Si ; (b) 20Zr-Si ; (c) : 40Zr-Si ; (d) 100Zr-Si.....	71
Fig3.2: Spectres de diffraction des rayons X des catalyseurs 10,20,40 et 100 % Zr-Si.....	72
Fig3.3: Spectres de FTIR des catalyseurs de 10% Zr -Si, 20% Zr -Si ,40% Zr -Si et 100ZrO ₂	73
Fig3.4: TPD de l'NH ₃ des échantillons 0Zr-Si,10Zr-Si et 40Zr-Si.....	75
Fig3.5 :FTIR du spectre de pyridine adsorbé sur les matériaux yZrSi.....	76
Fig3.6 : les spectres XPS des matériaux yZrSi.....	77
Fig3.7 : Isotherme d'adsorption-désorption de 5, 15,35 et 100 xW-Si respectivement.....	79
Fig 3.8 :Microscopie électronique à balayage du matériauxSiO ₂ , 5W-Si, 15W-Si et 35W-Si.....	80
Fig 3.9 : Spectre EDX et SAED pour le catalyseur 35WSi.....	80
Fig 3.10 :Microscopie électronique à transmission des matériauxa :SiO ₂ , b:5W-Si et c :35W-Si.....	81
Fig3.11 : Spectres de diffraction des rayons X des catalyseurs 5, 15,35, 50,75 et 100 WSi respectivement.....	82
Fig3.12 :Les Spectres RAMAN des catalyseurs5, 15,35, 50,75 et 100 WSi.....	83
Fig3.13: Spectres de FTIR des catalyseurs de 5% WSi, 15% WSi, 35% WSi, 50% WSi, 75% WSi et WO ₃	84
Fig 3.14: (A)TPD de NH ₃ de catalyseurs à différents pourcentage de tungstène. (B)FTIR du spectre de pyridine adsorbé sur les matériaux yW-Si.....	86
Fig 3. 15 : Spectres d'absorption de réflectance diffuse UV-vis des catalyseurs xWSi.....	87

Fig3.16 : Les spectresXPSsur les matériaux yWSi.....	88
Fig3.17 : Conversion de glycérol (■), Sélectivité: acroléine (■), Cox (■), autres produits (■).	89
Fig3.18 : Conversion de glycérol (■), Sélectivité: acroléine (■), Cox (■), autres produits (■) des catalyseurs(a) : 10ZrSi, (b) : 20ZrSi et (c) : 40Zr-Si.....	91
Fig 3.19 : Variation de la sélectivité de l'acroléine en fonction du rapport B/B+L à 300°C	92
Fig3.20 :Conversion de glycérol (■), Sélectivité: acroléine (■), CO _x (■), autres produits (■). Des catalyseurs (A) : 5W-Si, (B) : 15W-Si,(C) : 35W-Si, (D) : 50W-Si, (E) : 75W-Si et (B) : 100W-Si.....	93
Fig 3.21 :Variation de la sélectivité de l'acroléine en fonction du rapport B/B+L à 300°C....	96
Fig3.22 :Variation de la conversion de glycérol et de la sélectivité en acroléine, CO _x et autres produits en fonction de temps pour le catalyseur 15WSi.....	97
Fig.3.23 : Spectres de FTIR des catalyseurs15-WSi.....	98
Fig. 3.24 : Comparaison de résultats catalytique de catalyseurs 15WSi-NHSG et 15W/Si à 300°C sous condition aerobie	99
Fig 4.1 : Isothermes d'adsorption/désorptionN ₂ :(a)15W(10Zr-Si) , (b) 15W(20Zr-Si) (c) 15W(40Zr-Si)et (d)15W100W. (a')5W(10Zr-Si) , (b') 15W(10Zr-Si) et (c') 35W(10Zr- Si).....	103
Fig4.2 :Spectres de diffraction des rayons X des catalyseurs (a) xW10ZrSi et (b) 15WyZrSi.....	106
Fig4.3 :Spectres FTIR des catalyseurs (a) : xW10Zr-Si (x=5,15, 35, 50 et 75% mole de W) et (b) : 15WyZr-Si (y=10,20,40 et 100% mole de Zr).....	108
Fig4.4 : Spectres RAMAN des catalyseurs (a) xW10ZrSi et ou (x=5,15,35,50 et 75% mole de W) et (b) : 15WyZrSi ou (y=10,20,40 et 100% mole de Zr).....	109

Fig4.5 : Profiles de TPD-NH ₃ de catalyseurs xW-10ZrSi et 15W-yZrSi (x=5, 15,35. Et y = 10, 20, 40).....	112
Fig4.6: Conversion de glycérol (■), Sélectivité en acroléine (■), Cox (■), autres produits (■) des catalyseurs: (a):5W10ZrSi, (b): 15W10ZrSi, (c):35W10ZrSi, (d): 50W10ZrSi et (e) : 75W10ZrSi.....	114
Fig 4.7: Variation de la sélectivité en acroléine avec la teneur en W et Zr dans les catalyseurs xWSi, xW10ZrSi et 15WyZrSi.....	116
Fig 4.8: Conversion de glycérol (■), Sélectivité: acroléine (■), Cox (■), autres produits (■). Des catalyseurs (a): 15WSi10Zr, (b): 15WSi20Zr,(c): 15W40ZrSi, (d): 15W100Zr.....	117
Fig 4.9 : Variation de la sélectivité de l'acroléine en fonction du rapport B/B+L à 300°.....	119
Fig 4.10: Mécanismes réactionnel de la déshydratation du glycérol sur des catalyseurs acides.....	121
Fig4.11 : Sélectivité en AA : acide acrylique, en ACRO : acroléine et en COx en fonction de la température de la réaction sur les catalyseurs WZrSi, MoV et en double lits.....	124
Fig 4.12: Les résultats de double lit catalytique en AA :acide acrylique. ACRO : acroleine et Cox de WZrSiVMo avec 0.25 ou 0.3g de WZrSi.....	126

INTRODUCTION GENERALE

La demande exponentielle de combustibles fossiles a motivé les chercheurs à explorer d'autres ressources et technologies pour la production des carburants et des produits chimiques[1]. Les biocarburants sont au centre de la discussion sur l'énergie mondiale, en raison de la nécessité de réduire la dépendance globale des sources d'énergie non renouvelables. Aujourd'hui, environ 85% de l'énergie commerciale du monde provient des combustibles fossiles. Ainsi le biodiesel [2] a récemment émergé comme le remplacement éventuel du diesel de pétrole principalement en raison de l'avantage tiré de l'utilisation des biocarburants.

À l'heure actuelle, le biodiesel est produit à partir de plantes oléagineuses par une transestérification impliquant un alcool à chaîne courte (méthanol ou éthanol) et typiquement un catalyseur alcalin homogène. La production du Biodiesel a considérablement augmenté au cours des dernières années. En même temps, il y a eu une augmentation proportionnelle des produits dérivés comme le glycérol. Il a été estimé que la production mondiale de glycérol du biodiesel est plus de 3 milliard de litres en 2017. Rappelons que le glycérol est le sous-produit principal du biodiesel et représente 10% en poids.

Malgré les multiples applications de ce produit, le prix a baissé et il est estimé qu'il y aura un excédent significatif dans les prochaines années. Il est devenu essentiel d'établir un cycle complet de la production de biodiesel[3] afin de définir de nouvelles applications de la glycérine brute pour produire des produits chimiques à haute valeur ajoutée et pour compenser en partie les coûts de production de biodiesel[4-6].

La projection globale de la production de glycérol estimée par Procter & Gamble[7] en 2010 montre que les marchés réagissent fortement à la disponibilité accrue de cette charge. On s'attend à élever le glycérol comme une importante plate-forme chimique. En effet, le glycérol a été récemment identifié comme un élément intermédiaire important de synthèse pour les futures bioraffineries et en particulier sa conversion catalytique.

Plusieurs articles de synthèse ont apparus dans la littérature récente en se concentrant sur l'utilisation possible de glycérol pour la production de dérivés chimiques. Parmi les conversions possible du glycérol par Hydrogénolyse catalytique en utilisant plusieurs catalyseurs à base des métaux de transition[1], le 1,2-propanediol (1,2-PDO) a émergé comme l'un des processus importants en raison de son énorme marché en tant que solvant industriel,

antigel, agent de dégivrage et additif pour certaines industries alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques.

Par ailleurs, la déshydratation de glycérol reste toujours la voie la plus prometteuse pour la conversion de glycérol en acroléine ou en acide acrylique en milieu oxydant. Les catalyseurs à base de tungstène sont les catalyseurs les plus efficaces pour la conversion de glycérol en acroléine en phase gazeuse. L'imprégnation est classiquement utilisée pour préparer ces catalyseurs d'oxyde de tungstène supportés. Mais le procédé sol-gel non hydrolytique apparaît comme attractif car il permet de préparer de catalyseurs d'oxydes mixtes en une seule étape. Cependant, il existe quelques exemples de catalyseurs à base d'oxyde mixte obtenus par un procédé sol-gel non hydrolytique.

L'objectif de cette thèse est l'étude d'une nouvelle gamme de catalyseurs à base de tungstène préparée par la méthode non hydrolytique basée sur la réaction de précurseurs chlorures avec des précurseurs alcoxydes ou de diisopropyléther pour fournir un excellent contrôle de la stœchiométrie et de l'homogénéité des gels d'oxydes mixtes [8-11]. En raison du degré généralement élevé de condensation des gels non hydrolytiques, des xérogels mésoporeux avec une grande surface spécifique et un volume poreux peuvent être obtenus par évaporation simple et sans agent et séchage. En conséquence, ces synthèses non hydrolytiques attirent une attention croissante pour la préparation de catalyseurs d'oxydes mixtes.

Le premier chapitre de cette thèse est consacré à une étude bibliographique présentant un aperçu général sur la réaction de transformation du glycérol, sa relation avec le biodiesel et les multiples voies de sa valorisation et particulièrement sur les différents catalyseurs utilisés à l'heure actuelle pour l'obtention de l'acroléine et ceux ayant montré récemment des activités intéressantes dans des réactions requérant une acidité élevée. Enfin, la méthode sol-gel utilisée pour la préparation des catalyseurs acides avec des propriétés intéressantes pour la déshydratation de glycérol sera discutée dans la deuxième partie du chapitre 1 et où plus de détails sur la préparation et les principales propriétés des précurseurs obtenus par la méthode non hydrolytique seront présentées.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des différentes méthodes physico-chimiques utilisées dans la caractérisation des catalyseurs préparés dans cette thèse par la méthode sol-gel non hydrolytique.

La partie expérimentale de ce travail est présentée dans les troisième et quatrième chapitres. Le troisième chapitre est consacré à la préparation de catalyseurs oxydes mixtes binaires X-Si (X = W, Zr), à leur caractérisation par différentes techniques expérimentales

afin de définir leur structure et leur texture ainsi que leurs propriétés de surface en fonction des conditions opératoires de préparation. Les performances catalytiques de ces catalyseurs sont mesurées dans la déshydratation oxydative en phase gazeuse du glycérol.

Le quatrième chapitre est consacré à la préparation de catalyseurs oxydes mixtes ternaires W-Zr-Si. Dans ce chapitre sont également présentés les résultats obtenus de leur caractérisation et de leurs performances catalytiques dans la déshydratation oxydative en phase gazeuse du glycérol en fonction de la méthode de préparation et des conditions opératoires de leur mise en œuvre.

CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. Introduction

L'utilisation de la biomasse en tant que ressource renouvelable pour la substitution des combustibles fossiles est un élément clé pour faire évoluer notre économie vers un avenir plus durable. Un facteur important pour garantir la réussite des différentes filières biocarburants, appelées à une forte croissance, est la disponibilité de ces ressources en biomasse. Si les objectifs de substitution des produits pétroliers dans les transports, fixés en Europe à 2020, sont réalisables par la conversion en biocarburants des surplus agricoles, il faudra, pour aller au-delà, mobiliser une ressource plus abondante et potentiellement moins chère : la matière lignocellulosique (c'est-à-dire le bois ou la paille). L'avenir des biocarburants repose ainsi sur la mise en place très attendue des filières biocarburants dites de 2^{ème} génération, capables de convertir la lignocellulose en éthanol, en biogazole et biokérosène[12-14].

2.1.1 La chimie verte et durable

Le concept de la chimie verte a été introduit aux Etats-Unis au début des années 1990. Il a atteint la pertinence aujourd'hui avec l'introduction en 1998 des douze principes de la chimie verte[12]. Aux Etats-Unis et au Royaume-Uni «Chimie Verte» est devenue synonyme de procédés industriels chimiques qui évitent les sous-produits (toxiques) autant que possible: l'écologisation de l'industrie [13]. Toutefois, le sens profond des termes de chimie verte et la chimie durable est différent. La chimie durable est la poursuite d'un développement écologique-brut, tandis que la chimie verte se concentre sur la conception, la fabrication et l'utilisation des produits chimiques et des processus chimiques qui ont peu ou pas de risque de pollution pour l'environnement et sont à la fois économiquement et technologiquement faisable. En Europe, sauf dans le Royaume-Uni, la chimie durable à long terme est désormais préférée à la chimie verte, mais cette pratique commence à s'étendre dans le monde entier [13].

Globalement, le concept de développement durable est obligatoire «répond aux besoins de la génération actuelle sans compromettre les besoins des générations futures à satisfaire leurs propres besoins» [13].

En effet, sans cet objectif à l'esprit, quelle que soit la source d'énergie, si nous exploitons les ressources à un taux supérieur à leur capacité de formation, les prochaines générations (et probablement nous-mêmes) auront à payer un prix élevé en termes de

qualité de la vie. L'efficacité énergétique et l'utilisation des ressources renouvelables doivent être les pierres angulaires d'une nouvelle perspective de développement.

2.1.2 Bioraffineries

Le concept de bioraffineries comme nous le connaissons aujourd'hui a été défini dans les années 1990 [14]. Il est actuellement considéré comme «le traitement durable de la biomasse en un spectre de produits commercialisables (produits alimentaires, les aliments, matériaux, produits chimiques) et l'énergie (carburants, électricité, chaleur)»[15]. A la différence de la raffinerie de pétrole, la bioraffinerie consiste non seulement à des procédés chimiques mais aussi à des fermentations. Le choix de l'une ou l'autre technologie est liée à des considérations économiques et techniques. Le terme industrielle de la biomasse désigne toute la matière organique disponible sur une base renouvelable ou récurrente, y compris les cultures dédiées à l'énergie et des arbres, les résidus de cultures vivrières et fourragères, les plantes aquatiques, le bois et les résidus de bois, les déchets animaliers et tous les autres déchets utilisables à des fins industrielles (énergie, carburants, produits chimiques, matériaux) incluant les déchets et Co-déchets de nourriture et de la transformation des aliments [14].

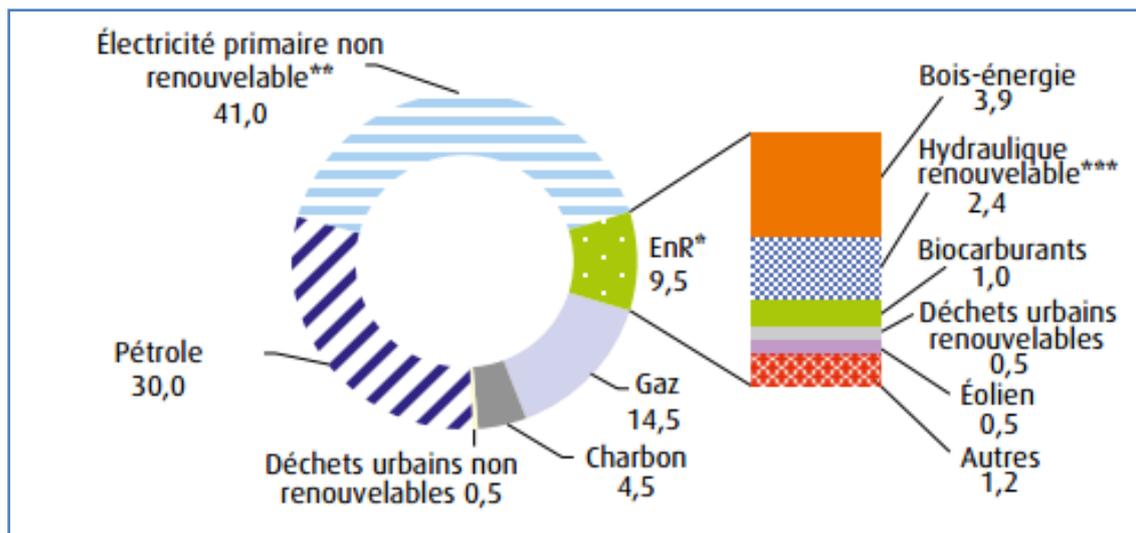
Il est possible de classer la biomasse selon trois générations différentes [16]:

- 1^{ère} génération, basée sur les cultures standards;
- 2^{ème} génération, basée sur les résidus, les résidus agro-industriels et les cultures non comestibles;
- 3^{ème} génération, basée sur les algues.

Une grande attention a été accordée à la première et la deuxième génération avec un accent particulier sur la biomasse cellulosique et les huiles végétales et graisses animales [17-20].

2.1.3 Energies renouvelables et biodiesel

Le bouquet énergétique primaire dans le monde est stable depuis le milieu des années 2000, avec 41 % d'électricité primaire non renouvelable, environ 30 % de pétrole, moitié moins de gaz, le reste se répartissant entre énergies renouvelables et charbon. Depuis quatre ans, la tendance est à l'augmentation de ces deux derniers. Les énergies renouvelables représentent plus de 9 % du bouquet énergétique, à près de 25 Mtep en données corrigées des variations climatiques établissant ainsi un nouveau record après celui de l'an dernier (Fig. 1.1) [21].



* **EnR** : énergies renouvelables.

** Comprend la production nucléaire, déduction faite du solde exportateur d'électricité (pour simplifier, le solde exportateur est retranché de l'électricité nucléaire) et la production hydraulique par pompage.

*** Hydraulique hors pompage.

Figure 1.1 : Répartition de la consommation d'énergie mondiale [21]

[Données corrigées des variations climatiques (259,6 Mtep en 2013)]

2.1.4 Production mondiale de biodiesel

L'évolution de la production mondiale du biodiesel est illustrée par la figure 1.2 [22]. En 2009, elle se situait aux alentours de 15 milliards de litres (+11% par rapport à 2008). Cette tendance linéaire à l'augmentation s'est poursuivie pour atteindre 35 milliards de litre en 2017 et des prévisions de l'ordre de 40 milliards de litres en 2019. Cette quantité permettrait de couvrir 5% de la demande mondiale en diesel [23].

L'Union Européenne reste aujourd'hui la première productrice à l'échelle internationale mais des pays comme la Malaisie, la Thaïlande, la Colombie, l'Uruguay ou la Ghana deviennent des pays attractifs pour les investisseurs tant sur le plan agricole que politique [23].

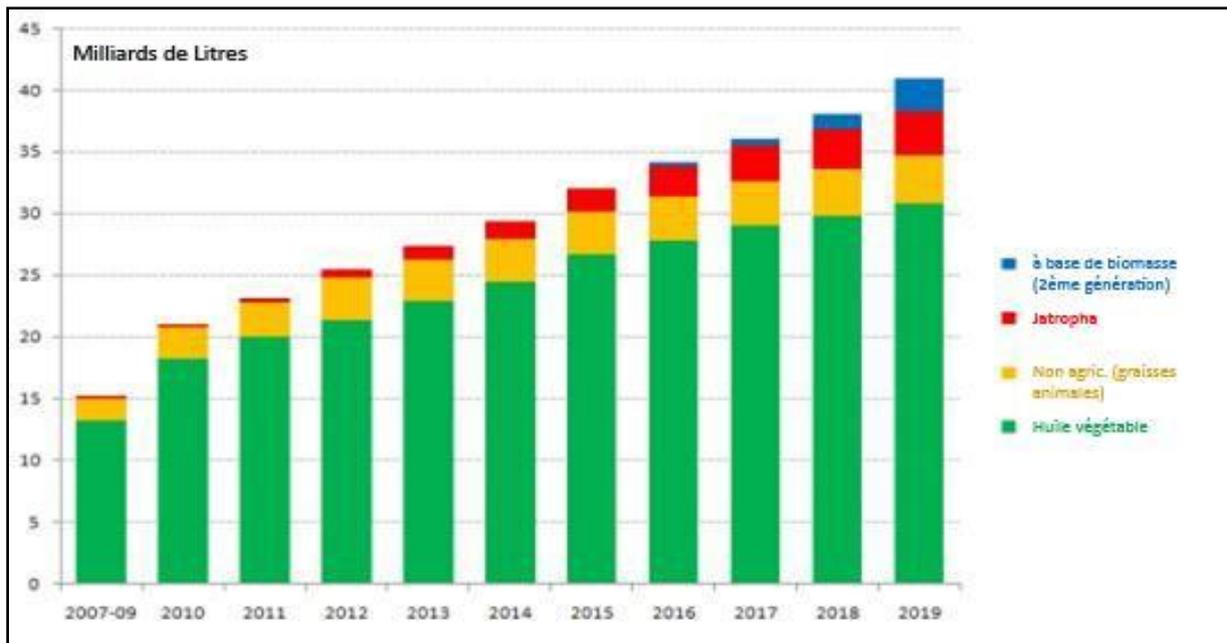


Figure 1.2 : Evolution de la production mondiale de Biodiesel

Le schéma de synthèse de biodiesel est représenté par la figure 1.3

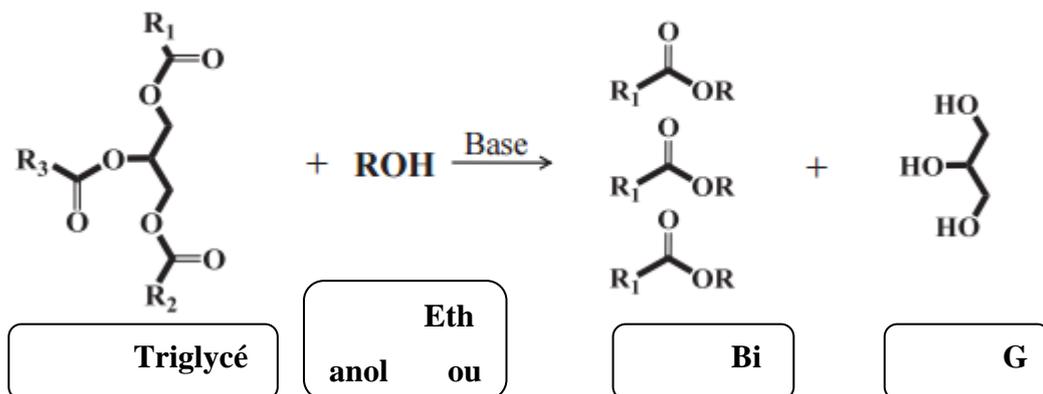


Figure 1.3 : Schéma de synthèse du biodiesel à partir des huiles végétales [24]

C'est une réaction de transestérification des huiles végétales (triglyciride) avec le méthanol ou l'éthanol qui conduit à un sous-produit : le glycérol. Cette surabondance de glycérol a inspiré les chercheurs académiques et industriels à étudier les différentes voies de valorisation de ce sous-produit de la transestérification [24].

2.2 Conversion catalytique du glycérol: Axe de recherche majeur

Le glycérol comme coproduit de biodiesel constitue une plate-forme chimique très intéressante. En effet, pour chaque 10 kg de biodiesel produits par transestérification de triglycérides, 1kg de glycérol est généré en tant que coproduit. Il constitue une charge d'alimentation intéressante dans les procédés de chimie fine pour divers produits chimiques de base C3 actuellement produits dans des procédés pétrochimiques par conversion du propylène. La figure 1.4 donne un aperçu des principales transformations catalytiques possibles du glycérol pour produire des molécules à très forte valeur ajoutées [25].

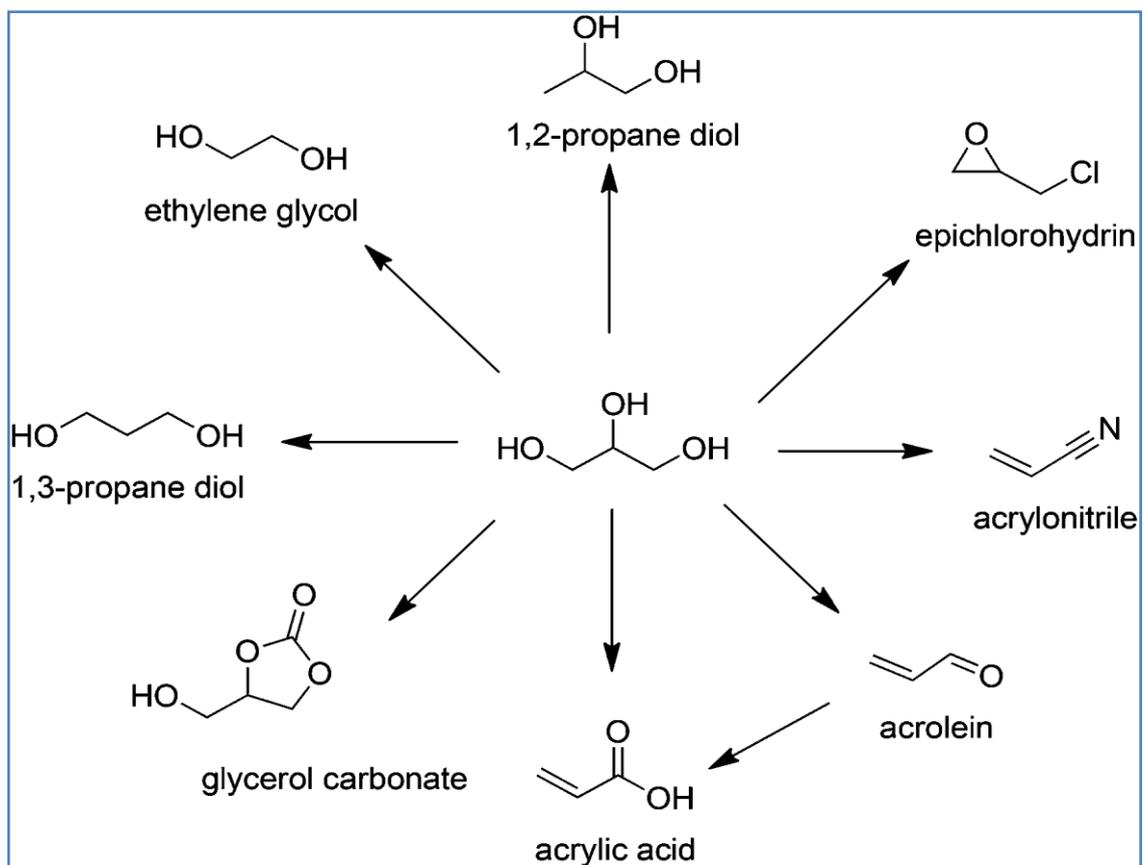


Figure 1.4: Transformations catalytiques possibles du glycérol [25]

2.2.1 La chimie du glycérol

Le glycérol ou 1,2,3-propantriol est un alcool avec trois groupements hydroxyles qui conduisent en synthèse organique à beaucoup de produits parasites. Sa viscosité importante et son hydrophilie posent des problèmes dans les processus de transfert de matière et dans son interaction avec la plupart des composés organiques. Ces principaux inconvénients font que

dans les procédés de synthèse organique la transformation sélective du glycérol en produits à forte valeur ajoutée est difficile et nécessite plusieurs étapes ce qui les rend moins viables d'un point de vue économique (prix de revient élevé) et d'un point de vue environnemental (production importante de déchets). La catalyse et en particulier la catalyse hétérogène apparaît comme une solution de choix pour surmonter ces difficultés. En effet, plusieurs travaux dont une partie sera présentée dans ce qui suit, ont montré que la structure et/ou la texture des matériaux catalytiques pouvaient influencer directement sur la sélectivité des réactions mises en jeu[26,27].

2.2.2 Hydrogénolyse du glycérol

L'Hydrogénolyse de glycérol est une réaction chimique permettant de substituer un groupe hydroxyle par un atome d'hydrogène. Le principal produit résultant de la réduction de glycérol est le 1,2-propanediol. C'est un composé chimique, produit traditionnellement à partir de l'oxyde de propylène. Plusieurs études sont publiées dans ce sens [28-32].

Silvia Balado et al. [28] ont étudié les conditions expérimentales optimales pour la conversion catalytique du glycérol en 1,2propanediol sur un catalyseur Ru/C. Les résultats expliquent l'Hydrogénolyse du glycérol en deux étapes : la déshydratation du glycérol en acétol puis l'hydrogénation de l'acétol en 1,2-propanediol. L'addition d'un catalyseur acide, dans ce cas, améliore l'étape de déshydratation, ce qui augmente la sélectivité du produit désiré : le 1,2-propanediol. L'augmentation du rapport H₂/glycérol augmente la conversion du glycérol, même si elle provoque plus la production défavorable de l'éthylène glycol. La production de l'éthylène glycol est réduite lorsque la concentration du glycérol est élevée. Un équilibre entre la conversion et la sélectivité est nécessaire pour sélectionner des conditions de réaction optimales. Dans le but de réduire cette réaction secondaire, le temps de réaction est divisé en deux étapes successives: la première, sans atome d'hydrogène et la seconde sous atmosphère d'hydrogène (60 bars). Cette méthode séquentielle a conduit à une diminution considérable de la conversion du glycérol de 60% à 34%, par contre le rapport de sélectivité entre le 1,2propanediol et l'éthylène glycol a été doublé.

Debdut Roy et al [29] ont étudié l'Hydrogénolyse du glycérol en 1,2-propanediol (1,2-PDO) en milieu aqueux, catalysée par un mélange de catalyseurs 5%wt Ru/Al₂O₃ et 5%wtPt/Al₂O₃ dans des quantités variables, sans ajout d'hydrogène. Les catalyseurs mélangés ont montré une meilleure performance à 493K (conversion du glycérol (X) =50,1%, 1,2-PDO sélectivité (S)=47,2%) par rapport aux catalyseurs testés

individuellement ($X = 19,3\%$, $S = 50\%$ avec $5\% \text{ Ru/Al}_2\text{O}_3$ et $X = 18,1\%$, $S = 37\%$ avec $5\% \text{ Pt/Al}_2\text{O}_3$)

De leur côté Zihui Xiao et al. [30] ont étudié l'hydrogénolysed du glycérol sur des catalyseurs Cu-Cr, en fonction des rapports molaires Cu/Cr, du temps de réaction, de la température de réaction, de la pression d'hydrogène et de la concentration de glycérol. Un taux de conversion élevé de $85,9\%$ et une sélectivité de $98,5\%$ en 1,2-propylène glycol ont été atteints.

R. Rodrigues et al. [31] ont montré pour leur part, que l'ajout de niobium sur la surface de l'alumine produit des nouveaux sites acides de Bronsted en raison de la présence de NbO et que ces sites sont plus forts que ceux présent initialement sur la surface de l'alumine. L'augmentation de l'acidité augmente avec l'augmentation de la charge en niobium. Ainsi, le catalyseur Platine supporté sur $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ a montré un rendement et une sélectivité élevés en 1,2-propanediol.

Yanhua Zhang et al. [32] ont élaboré par évaporation des supports mésoporeux à base d'oxydes de Ti-W, ces supports possèdent une grande surface, un volume poreux élevé, une taille des pores uniforme et présentent des propriétés acides.

Les performances catalytiques de ces solides mésoporeux ont été étudiées dans l'hydrogénolyse du glycérol avec une charge de 2% en poids de Pt. Les résultats montrent une sélectivité élevée en 1,3-propanediol ($33,5\%$ et $40,3\%$) et une activité catalytique de ($18,4\%$ et $24,2\%$ de conversion du glycérol) pour une charge de 10% et 20% en W, respectivement. L'excellente performance a été attribuée à la présence d'un grand nombre de sites acides, notamment les sites acides de Bronsted, et la forte synergie entre les espèces WO_x bien isolé et les nanoparticules Pt fortement dispersées.

2.2.3 Oxydation du glycérol

Le glycérol est une molécule hautement fonctionnalisée par rapport aux hydrocarbures et une variante avantageuse consiste à l'utiliser comme matière première pour la production de précieux dérivés oxygénés. L'oxydation de glycérol conduit à un complexe schéma réactionnel dans lequel un grand nombre de produits tels que le di-hydroxy-acétone (DHA), l'acide glycérique (GLYAC), l'acide hydroxy-pyruvique (HYPAC), l'acide mésoxalique (MESAC), l'acide tartronique (Tarac), etc., peuvent être obtenus. Le schéma 1.1 donne un aperçu de ces produits [33].

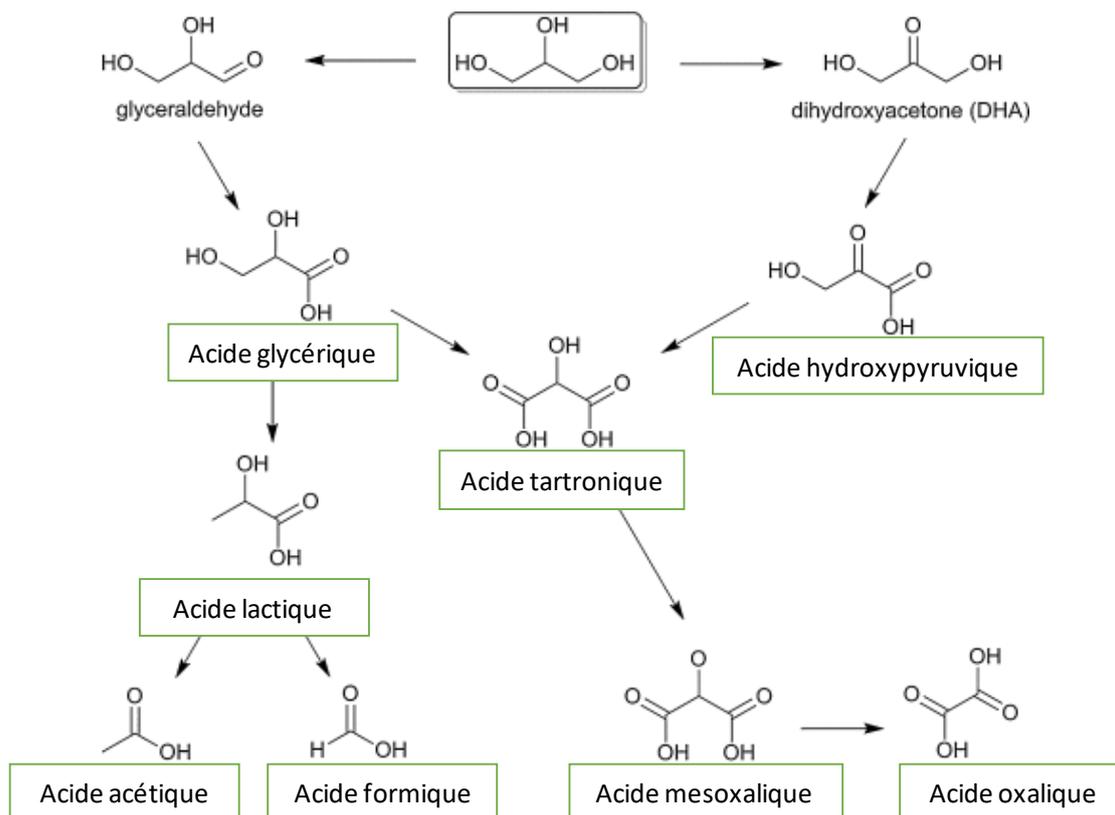


Schéma 1.1 : Produits de l'oxydation du glycérol [33].

Ces produits, en particulier les acides tartronique et mésoxalique sont des agents chélatants qui peuvent être utilisés en tant que composés intermédiaires pour la synthèse en chimie fine mais également pour la production de nouveaux polymères. C'est le cas par exemple, du di-hydroxy-acétone (DHA) utilisé dans les crèmes cométiques comme agent auto-bronzant mais également comme blocs de construction de nouvelles polymères[34].

Corrado Crotti et al.[34] ont étudié des complexes de fer avec de ligand polydenté amine (BPA) comme catalyseurs pour l'oxydation du glycérol en utilisant du peroxyde d'hydrogène comme oxydant. Les seuls produits de la réaction observés sont le dihydroxyacétone (DHA) et l'acide formique. Bien que la conversion globale dans tous les cas soit inférieure à 50%, une élimination complète de la formation de l'acide formique a été réalisée: dans ces conditions le DHA a été formé avec une sélectivité maximale de 100%. Cette étude représente le premier exemple de l'oxydation sélective du glycérol en DHA. En outre, la réaction catalytique décrite ici est un exemple remarquable de procédé vert.

Des nanoparticules de platine hautement dispersés ont été obtenues par Mengyuan Zhang et al. [35] sur une surface de Nano Fibres de Carbone dopés à l'azote (Pt / N-NFC). Le

catalyseur résultant est utilisé dans l'oxydation sélective de glycérol avec de l'oxygène moléculaire dans une solution aqueuse. Les caractérisations montrent que les NFC dopés sont plus favorables pour la dispersion de Pt que celle de NFC brut. Les catalyseurs NFC supportés de platine sont plus sélectifs en acide de glycerine. Ils ont constaté que le Pt hautement dispersé peut être préparé sur la surface de la N-NFC. Ce dernier est plus actif et sélectif pour l'oxydation du glycérol dans une solution aqueuse. Les caractérisations ont indiqué que la dispersion de Pt dépend fortement des propriétés de surface du support. Le Pt déposé principalement sur la paroi extérieure de la N-NFC peut facilement entrer en contact avec du glycérol et/ou de l'oxygène[36].

2.2.4 Déshydratation du glycérol

Les produits les plus importants pouvant être produits directement par déshydratation du glycérol sont : l'acroléine et le 3-hydroxypropionaldéhyde comme le montre la figure 1.5. Des sous-produits comme l'acétone, l'acétaldéhyde, l'acide acétique peuvent également se former.

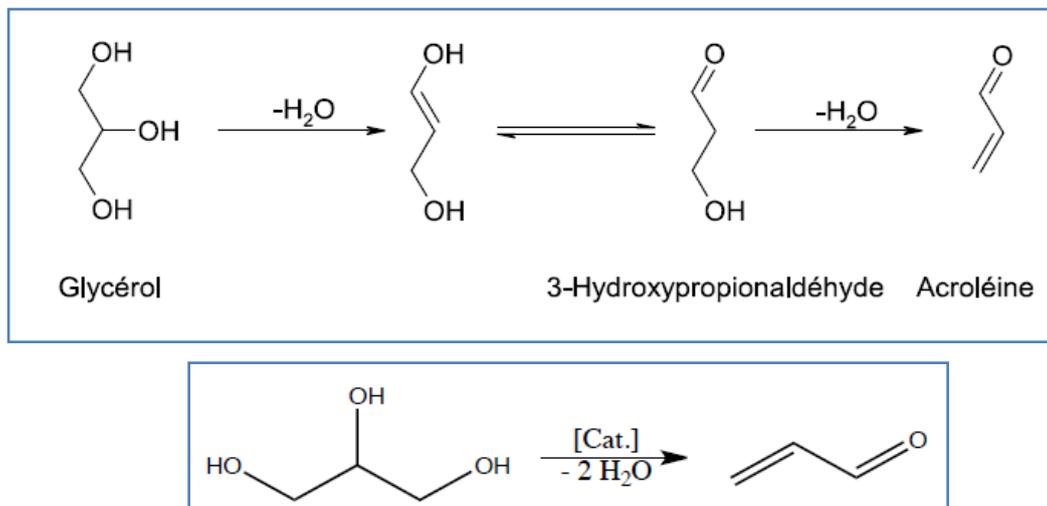


Figure 1.5: Produits de la déshydratation du glycérol

L'Acroléine est un produit chimique important utilisé comme matière première pour la production de l'acide acrylique, des esters, de la méthionine, des parfums, des polymères, ou des produits pharmaceutiques[4-6 ,37]. L'application directe la plus importante de l'acroléine est son utilisation dans la chimie des polymères ou comme herbicide pour contrôler notamment la croissance des plantes aquatiques.

C'est l'aldéhyde insaturé le plus simple. C'est un liquide incolore et toxique. La principale caractéristique de l'acroléine est sa haute réactivité en raison d'une conjugaison de groupe carbonyle avec un groupe vinyle[38-39].

L'acroléine peut être obtenue à partir d'une variété de matières premières différentes, les exemples de voies de synthèse à base de pétrole sont l'oxydation de l'alcool allylique[40] ou la décomposition de l'éther allylique. Un autre matériau de départ est le propane[41]. Cependant, jusqu'à présent, un rendement insuffisant vers l'acroléine a été observé. La conversion du glycérol en acroléine est connue également depuis longtemps mais pour des raisons économiques, toutes ces réactions n'ont pas pu être développées industriellement.

Aujourd'hui, tous les procédés connus de la fabrication de l'acroléine commerciale sont basés sur l'oxydation du propylène et utilisent des catalyseurs complexes à base d'oxyde de molybdate et de bismuth. Les conversions du propylène sont de l'ordre de 93% à 98% avec une sélectivité en acroléine de 85% à 90%. Le tableau 1.1 énumère les principaux producteurs d'acroléine. Environ 350 000 tonnes d'acroléine sont produites chaque année dans le monde entier[42].

Tableau 1.1 Principaux producteurs d'Acroléine [42]

Compagnie	Pays
ADISSEO	France, China
ARKEMA	France, USA
EVONIK	Germany, USA
DOW CHEMICAL COMPANY	USA
DAICEL	Japon
VOLZHSKIY ORG SYNTHESE	Russie
BAKER PERFORMANCE CHEMICALS	USA

L'acroléine constitue une matière première pour la synthèse de beaucoup de molécules organiques à forte valeur ajoutée. La figure 1.6 qui suit donne un aperçu de ces molécules.

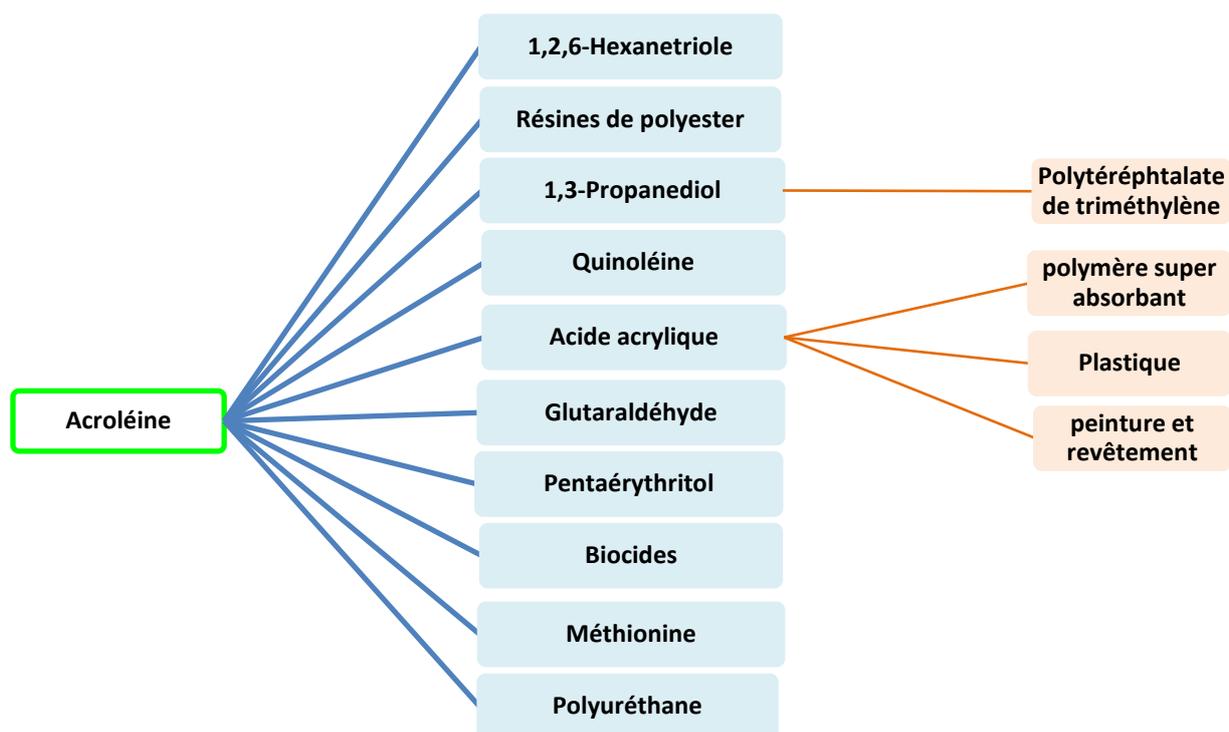


Figure 1.6: Produits chimiques pouvant être produits à partir d'acroléine [43].

Les premiers systèmes catalytiques ont nécessité des températures de réaction entre 250 et 350 °C pour être actifs dans la réaction catalytique de la déshydratation du glycérol et obtenir des rendements en acroléine appréciables dans l'intervalle de 27 à 80% [44-55].

Les travaux de A. Thomas et al. [44] comparent des catalyseurs du type $H_3PW_{12}O_{40}.nH_2O$ (PW) et $H_4SiW_{12}O_{40}.24H_2O$ (SiW) purs ou supportés sur silice. Par RMN 1H , les auteurs montrent que le catalyseur SiW est plus stable que le catalyseur PW à 300-500 °C et que l'acidité du catalyseur SiW/SiO₂ est plus grande. Ce catalyseur présente une sélectivité élevée en acroléine (59%) à 27% de conversion du glycérol. Cependant, ce type de catalyseur est faiblement actif en raison d'une faible surface spécifique ($<5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Dans le but d'augmenter la porosité du catalyseur SiW et favoriser ainsi l'accessibilité du glycérol aux sites actifs, H. Atia et al. [45] ont supporté le catalyseur SiW sur une silice poreuse possédant un diamètre de pores de 1,6 nm. Dans ce cas, la conversion en glycérol augmente de 27% à 80% à 275 °C. En outre, la sélectivité en acroléine reste faible (21%).

En vue d'augmenter cette sélectivité, le catalyseur SiW est supporté sur une silice poreuse possédant un diamètre de pores de 6 nm plus important que le premier [46]. Ce catalyseur SiW/SiO₂ s'est avéré plus actif et plus sélectif : une conversion totale de glycérol avec une sélectivité de 74% en acroléine sont obtenues.

Pascaline Lauriol-Garbey et al.[47] ont étudié la déshydratation du glycérol en acroléine à 300 °C sur des catalyseurs WO_3/ZrO_2 dopés avec SiO_2 . Ils montrent que ces derniers sont plus sélectifs et plus stables que les catalyseurs sans SiO_2 . L'ajout de SiO_2 n'a aucune influence sur les propriétés structurales de ZrO_2 . Toutefois, elle favorise la formation de mésopores plus larges, elle réduit la basicité et limite la formation de sous-produits indésirables. En outre, ces catalyseurs maintiennent des conversions de plus de 94% après 100 h sous flux et semblent être aussi stables que les catalyseurs de oxydes mixtes niobium-zirconium.

De leur côté, Heng Zhao et al.[48] ont étudié des catalyseurs à base de montmorillonite. La montmorillonite a été activée avec de l'acide sulfurique dilué dans l'intervalle de concentration de 5-40% en poids. Une conversion de 54,2% de glycérol et un rendement de 44,9% en acroléine ont été obtenus sur le catalyseur montmorillonite activée par une solution d'acide sulfurique à 10%. Les H^+ existants dans l'espace intercalaire des feuillets de la montmorillonite activée ont joué un rôle essentiel dans la déshydratation catalytique du glycérol. Des sous-produits incluant l'hydroxy acétone, l'acétaldéhyde, le propionaldéhyde sont également formés lorsque la température est supérieure à 320 °C. L'utilisation d'une charge de glycérol dilué en milieu aqueux permet de réduire les réactions secondaires, en particulier la polymérisation et la formation de coke.

Une famille de catalyseurs solides acides à base d'oxyde de tungstène déposé sur une silice SBA-15 mésoporeuse dopée au zirconium a été synthétisée par Cecilia et al.[49]. La performance catalytique du support SBA-15-Zr est améliorée lorsque WO_3 a été supporté et traité avec H_3PO_4 . Les meilleurs résultats catalytiques sont obtenus avec le catalyseur avec 20% de W. Ce dernier montre une conversion du glycérol et un rendement en acroléine respectivement de 97% et 41% à 325 °C, mais ces auteurs ont noté une désactivation plus prononcée probablement en raison de la détérioration des propriétés texturales et acides du catalyseur.

Le tableau 1.2 donne les principaux résultats obtenus sur ces systèmes catalytiques.

Tableau 1.2: Principaux résultats de la déshydratation du glycérol en acroléine sur différents catalyseurs.

Catalyseurs	Conv.	Sélectivité		Conditions Exp.	Réf.
		Acroléine	A. Acrylique		
MCM-22	99.8	50.1	--	Absence O ₂ -320°C	[50]
MCM-36	89.0	7.5	--	Absence O ₂ -320°C	[50]
ITQ-2	58.1	76.5	--	Absence O ₂ -320°C	[50]
H₆P₂W₁₈O₆₂/MCM-41	92	62	00	Absence O ₂ -320	[46]
VOPO₄.2H₂O	100	55	00	Présence O ₂ -300°C	[51]
(VO)₂P₂O₇	100	41	01	Présence O ₂ -300°C	[51]
10ZrSi	75	35	00	Présence O ₂ -315°C	[52]
50TiSi	30	40	00	Présence O ₂ -315°C	[52]
10WO_x/PZrO₂	100	62	---	Présence O ₂ -320°C	[53]
H-ZSM-5	70	40	---	Absence O ₂ -320	[54]
WSi/Al₂O₃	100	54	00	Présence O ₂ -300°C	[55]
MoV/WSi/Al₂O₃	100	2.9	12.1	Présence O ₂ -300°C	[55]
WSi/Al₂O₃+Mo₃VO_x	100	35.2	19.8	Présence O ₂ -300°C	[55]
CsHPW-Liq	88.6	81.9	01	Présence O ₂ -250°C	[56]
20HPW/HKT-1	100	48.3	00	Présence O ₂ -280°C	[57]
WO₃/TiO₂	98	60	00	Présence O ₂ -300°C	[58]
V/H-b zeolite	87	46	20.2	Présence O ₂ -320°C	[59]
V/H-MCM22	76	56	21	Présence O ₂ -320°C	[59]
HSiW	85	38	00	Présence O ₂ -300	[60]
HSiWZrO₂/20Al₂O₃	97	88	00	Absence O ₂ -300	[60]
SiW/ZrAl_(Zr/Al=2)	64	66	00	Absence O ₂ -300	[61]
0.25Nb-0.75WSi	100	70	00	Absence O ₂ -305	[62]
8Nb/ 5SiZr	77	45	00	Absence O ₂ -325	[63]
V-MFI	89	36	13	Présence O ₂ -300	[64]

Comme le montre le tableau 1.2, ces catalyseurs permettent l'activation de glycérol à une température relativement basse (\leq à 320 °C), un rendement intéressant en acroléine de 85% dans le cas du catalyseur multi-oxydes HSiWZrO₂/20Al₂O₃ et des rendements inégaux pour les catalyseurs à base de tungstène et de vanadium. Leurs hautes sélectivités en

Acroléine ($\geq 50\%$) à basses températures les rendent particulièrement attractifs. Le rendement maximal rapporté est de l'ordre de $\cong 70\%$.

2.2.5 Mécanismes de déshydratation du glycérol

Les schémas possibles de déshydratation de glycérol sont présentés sur la figure 1.7. Dans cette réaction, le produit obtenu dépend du groupement OH du glycérol extrait en premier [65].

Lorsque le groupement hydroxyle primaire est extrait, l'acétol et l'eau sont produits. L'acétol étant relativement stable, peut constituer le produit principal de la déshydratation de glycérol.

D'autre part, lorsque le groupement hydroxyle secondaire de glycérol est extrait, le 3-hydroxypropionaldéhyde (3-HPA) et l'eau sont produits. Le groupement carbonyle étant très actif, le 3-HPA peut alors se convertir pour former par déshydratation une conjugaison stable des liaisons C=O et C=C : l'acroléine.

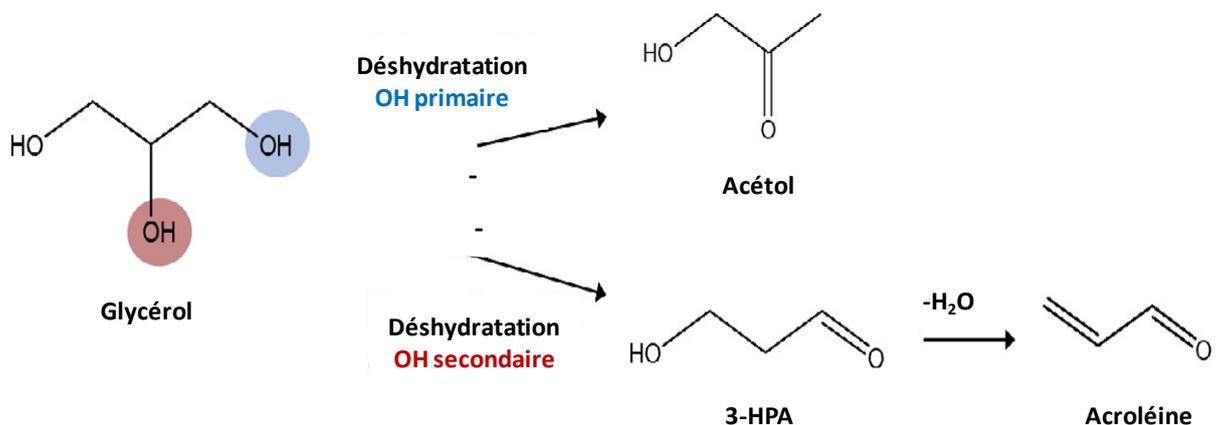


Figure 1.7: Schémas possible de la déshydratation du glycérol [65].

Ces 02 voies possibles de déshydratation ne sont possibles que si le catalyseur possède une acidité de surface. KINAGE et al [66] proposent les mécanismes suivants selon le type d'acidité de surface présent sur le catalyseur (figure 1.8) :

i. Déshydratation par attaque acide du groupement primaire OH :

Lorsqu'un des groupes hydroxyles primaires du glycérol est protoné, l'acétol ou l'hydroxyacétone est majoritairement formé, le glycérol interagit par l'intermédiaire d'un transfert d'un terminal concertée des groupes hydroxyle sur l'un des centres métalliques et une migration des protons secondaire par rapport à l'autre centre métallique. Par conséquent le 1,2-dihydroxypropène et le site pseudo-Bronsted sont formés. L'énol sera en acétol, alors que le site pseudo Bronsted peut soit catalyser

Contrairement par exemple à l'hydrogénolyse du glycérol conduisant au propylène glycol, la réaction de déshydratation du glycérol en milieu oxydant a été peu étudiée et par conséquent peu d'articles ont été publiés dans ce sens. Ce n'est que ces dernières années que ce procédé a connu un regain d'intérêt. En effet, La déshydratation oxydante d'une manière générale est une réaction qui permet d'éviter beaucoup d'inconvénients rencontrés avec la réaction de déshydratation pure[67].L'addition d'agent d'oxydation au mélange réactionnel permet d'effectuer la réaction d'une manière exothermique. Ainsi, ce procédé peut fonctionner à des températures relativement basses ce qui nécessite moins d'énergie par rapport aux voies de production traditionnelle. La présence d'oxydant abaisse également les limitations thermodynamiques pour l'activité déshydratante, réduit la formation de coke dans une large mesure et améliore ainsi la stabilité à long terme. De plus, l'étape de régénération du catalyseur n'est pas nécessaire dans le procédé de production, car la régénération du catalyseur se produit in situ par la présence d'oxydant dans la charge réactive elle-même. Ainsi, la déshydratation oxydante sur des catalyseurs redox pourrait être une méthode alternative attrayante aux procédés de déshydratation classique.

La question clé de la production de l'acroléine et/ou de l'acide acrylique par la déshydratation de glycérol est liée à la mise au point d'un système catalytique capable de convertir sélectivement le glycérol en acroléine et/ou en acide acrylique et d'empêcher l'oxydation totale de glycérol et l'oxydation consécutive de l'acroléine en COx. Si c'est la production de l'acide acrylique qui est recherchée, alors un catalyseur présentant des propriétés à la fois acide et redox doit être mis au point. A ce jour très peu de matériau dans ce type ont été développés. Dans le même sens, l'acide acrylique peut être synthétisé à partir de glycérol via un procédé en deux étapes où le glycérol est déshydraté dans un premier temps en acroléine et oxydé dans un deuxième temps en acide acrylique [67-70]. Ce procédé nécessiterait l'utilisation de deux réacteurs ou deux lits catalytiques, le premier chargé avec un catalyseur acide et le second chargé avec un catalyseur redox,d'où l'intérêt de la mise au point d'un catalyseur sélectif pour réaliser en une seule étape la déshydratation et l'oxydation.Ce procédé de déshydratation oxydante a inspiré de nombreuses recherches. Le tableau 1.3 donne un aperçu recueilli à partir de la bibliographie des principaux résultats obtenus sur différents systèmes catalytiques.

Tableau 1.3: Résultats catalytiques de l'oxydehydratation du glycérol

Catalyseurs	Acroléine (%)	Acide acétique (%)	Acide acrylique (%)	T _R (°C)	m (g)	Réf.
VPO	55	2.0	1.0	300	0.2	[71]
FePO ₄ Mo ₃ VO	92	0.0	26.3	280	0.3	[72]
HZSM-5	81.1	0.0	0.0	275	-	[73]
SiW/Al ₂ O ₃	5.4	18.8	25.0	90	-	[74]
Mo/V W/V	28.8	20.8	20.1	300	-	[75]
W-V-Nb	20	0.0	40	265	0.3	[76]
SiW/HZSM-5	0.3	23.6	36.2	90	-	[77]
MO ₃ Vox H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ /Al ₂ O ₃	03	11.1	46.2	300	0.5	[78]
V ₂ O ₅ /MFI	15	0.0	17	350	-	[79]
HZSM 5MoVW-5	0.3	9.8	47.2	250	0.3 0.05	[80]

Comme le montre le tableau 1.4 Licheng Liu et al.[78] ont préparé deux catalyseurs : le premier MO₃VO_x de caractère redox et le deuxième H₄SiW₁₂O₄₀/Al₂O₃ de caractère acide. Ces deux catalyseurs ont été testés dans l'oxydéshydratation du glycérol en utilisant le catalyseur acide dans le premier lit pour la déshydratation de glycérol en acroléine et le catalyseur redox dans le deuxième lit pour l'oxydation de l'acroléine en acide acrylique. L'acide acrylique est obtenu avec un rendement de 19.8% pour le catalyseur H₄SiW₁₂O₄₀/Al₂O₃ calciné à 350°C et 46.2% pour le même catalyseur calciné à 450°C, tandis que les deux catalyseurs H₄SiW₁₂O₄₀/Al₂O₃+Mo₃VO_x mélangé mécaniquement ne présentent que 9% de sélectivité en acide acrylique[68].

Yang Sik Yun et al.[80] ont étudié l'oxydehydratation de glycérol avec un système catalytique à deux lits comprenant un catalyseur HZSM-5 et un catalyseur MoVW-5. Les résultats présentent une sélectivité de (47,2%) en acide acrylique, alors que le même catalyseur sans tungstène donne une différence de 15% dans la sélectivité de l'acide acrylique (32.4%). La combinaison des résultats de la caractérisation avec les résultats des réactions

catalytiques montre qu'une acidité faible et/ou moyenne et la stabilisation d'un état d'oxydation faible pour le vanadium induites par la présence de tungstène sont les principales raisons de l'obtention d'une sélectivité intéressante en acide acrylique[69].

D'un point de vue thermodynamique, les deux réactions d'oxydation et de déshydratation doivent être menées à des températures différentes pour maximiser les performances catalytiques des deux catalyseurs. L'utilisation de la même température de réaction pour les deux lits catalytiques conduit donc à des inconvénients importants dans la performance catalytique de ces derniers. Pour ce faire, l'utilisation des technologies plus complexes à surmonter ce problème (par exemple d'échange de chaleur entre les étages) pourrait gravement affecter la faisabilité économique du processus et sa compétitivité à celui à base de propylène actuelle [70].

2.3 Méthode Sol-gel de préparation des catalyseurs

La chimie sol-gel basée sur l'hydrolyse et la condensation des alcoxydes métalliques est une technique puissante et bien établie utilisée pour la préparation des oxydes métalliques sous diverses formes: xérogels, aérogels, micro/nanoparticules, fibres, films minces, etc. La voie alcoxyde a été étudiée pour la première fois au 19^{ème} siècle avec l'utilisation des alcools et de l'eau, dans le but de l'obtention des oxydes métalliques. Le véritable essor dans ce domaine de recherche a commencé entre 1950 et 1980 et continue de se développer. Le principal avantage de cette méthode est qu'elle fournit des oxydes homogènes et poreux par traitement à basses températures. De plus, ces substances sont accessibles sous diverses formes et compositions d'où son application dans de nombreuses synthèses de matériaux telles que les catalyseurs hétérogènes, les revêtements protecteurs ou encore les matériaux optiques[81].

Dans la première étape, les alcoxydes métalliques sont transformés en "sol" (dispersion de particules colloïdales dans un liquide). Le "sol" réagit encore à un gel, un réseau inorganique interconnecté, rigide et poreux entourant une phase liquide continue. Ces conversions se caractérisent par deux réactions principales: l'hydrolyse et la condensation. Un avantage majeur de ce procédé est sa polyvalence qui permet en principe de contrôler la composition, la morphologie, la texture et la structure du produit final en ajustant les taux relatifs des réactions d'hydrolyse et de condensation. Malheureusement, dans le cas des systèmes d'oxydes mixtes le contrôle n'est pas simple. Plusieurs méthodes ont été proposées, comme pré-hydrolyse du précurseur les moins réactifs (ex, les alcoxydes de silicium) et la

modification chimique des précurseurs les plus réactifs (ex, des alcoxydes métalliques) par réaction avec de l'acide acétique ou acétylacétate [82]. Un autre problème majeur est lié à la formation de réseaux de gel oxo-hydroxydes mal réticulés, surtout quand on utilise **la catalyse acide**.

Dans ce cas, le séchage par évaporation conduit à la formation des matériaux microporeux, en raison de l'effondrement des pores dans les forces capillaires provenant de l'interface liquide-vapeur [83]. Pour améliorer la texture des catalyseurs, des procédures de séchage élaborées ont été utilisées tels que le vieillissement des gels humides pendant plusieurs mois, l'échange de solvant avant l'étape d'évaporation, ou l'échange de la phase liquide avec du CO₂ liquide suivie d'un séchage dans des conditions supercritiques pour obtenir un aérogel[83]. Pour contourner les difficultés mentionnées, la synthèse peut être effectuée dans des conditions non hydrolytiques. Les réactions sol-gel non hydrolytiques offrent une alternative efficace pour la synthèse des oxydes multicomposants.

2.3.1 Exemples de synthèse de catalyseurs par la méthode sol-gel

Des échantillons d'oxydes mixtes de tungstène et de zircon ont été préparés par M Signoretto et al.[84,85] en mélangeant une solution d'isopropylalcool (i-PrOH), une solution de Zr(OC₃H₇)₄ (18,4 ml) et une solution de W(OC₃H₇)₆ (40 ml), HNO₃ (68%, 0,6 ml). Le mélange (i-PrOH + H₂O) est ajouté goutte à goutte sous agitation puis agité vigoureusement pendant 15 min. La gélification s'est produite ensuite au repos à température ambiante le lendemain.

Shirley Nakagaki et al [86] ont synthétisé un précurseur à base de molybdène NaMoO₄. Ils ont utilisé une quantité de MoO₃ dissoute dans une solution aqueuse chaude d'ammoniaque 28% en poids. Après l'addition de l'éthanol, une poudre cristalline blanche est précipitée. Le solide obtenu est lavé avec l'alcool et séché à 120 °C pendant une nuit. Ce précurseur a été utilisé par Alessandro Bail et al.[87] pour l'élaboration des catalyseurs xérogel à base de Molybdène et de silice par la méthode sol-gel. Les espèces de molybdène ont été immobilisées sur la silice obtenue par le procédé sol-gel. A cet effet, le précurseur contenant du NaMoO₄ est dissous dans une solution d'acide chlorhydrique. La solution résultante est ajoutée à la solution contenant le précurseur de Si : le TEOS et l'éthanol. Le mélange a été agité pendant 1h à 50 °C. Ensuite laissé au repos pendant 7 jours, à la même température. Les xérogels ont été lavés avec de l'eau et de l'éthanol, et finalement traités à 400 °C pendant 4 h. Les catalyseurs obtenus sont testés dans la réaction d'estérification hétérogène d'acides gras à l'aide de méthanol et d'éthanol.

Les aérogels

Les aérogels sont, comme leur nom l'indique, des gels qui renferment de l'air dans leur structure. Bien que cette définition soit valable pour la plupart des matériaux poreux, le terme aérogel est réservé pour les gels poreux obtenus par l'élimination du solvant à partir des gels fortement gonflés, le plus commodément à température et sous pression au-dessus du point critique du solvant. Kistler[88] est considéré comme le père des aérogels. Il a formulé l'idée de remplacer la phase liquide par le gaz de CO₂. Ses tentatives avec de la silice aqueuse ou du gel d'alumine (hydrogels) à partir desquels l'eau est éliminée au-dessus des conditions critiques (370°C, 22,1MPa) n'ont pas produit de résultats satisfaisants. Finalement, il a obtenu les aérogels de silice par:

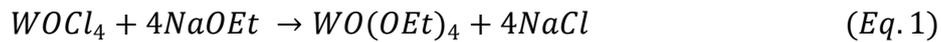
- a) la préparation d'un hydrogel par réaction de silicate de sodium avec l'acide chlorhydrique,
- b) L'élimination soigneuse des ions de sodium et de chlore,
- c) La conversion de l'hydrogel en alcoogel en remplaçant l'eau avec de l'alcool éthylique dans un long processus de remplacement du solvant multiforme,
- d) Le séchage au-dessus des conditions critiques.

Les propriétés des aérogels de silice obtenus étaient tout à fait remarquables avec une surface spécifique environ 1400 m²/g, une densité 80-240 g/dm³ et une conductivité thermique inférieure à 0,02 W/mK.

La redécouverte d'aérogels a eu lieu dans les années 1960. Teichner et al. [89] ont considérablement simplifié la procédure en effectuant la transition sol-gel dans le même solvant qui a ensuite été retiré dans des conditions supercritiques. Les substrats étaient le tétraméthoxysilane, le triisopropylaluminium, l'acétylacétate de fer, l'acétate de nickel, etc.

La seule différence entre les aérogels et les xérogels reste dans le procédé de séchage. Afin de connaître l'influence de séchage supercritique sur la texture de catalyseurs, Francisco et al.[83] ont préparé des catalyseurs TiO₂/C. Le premier échantillon humide a été séché pendant 1 jour à 80°C et 3 jours à 110°C pour obtenir le xérogel correspondant. Le second échantillon a été séché dans des conditions supercritiques pendant une nuit à 80°C avec CO₂, ils ont obtenu de cette façon l'aérogel. Ces résultats montrent l'importance de la méthode de séchage supercritique pour préserver la méso-et la macroporosité. L'activité la plus élevée dans la décomposition de l'isopropanol en propène est obtenue avec l'échantillon aérogel TiO₂/Cdû à la porosité plus développée de cet échantillon favorisant l'accessibilité des molécules de réactif aux sites actifs.

Des oxydes de tungstène (WO_3), des aérogels d'oxydes binaires ($WO_3-Al_2O_3$) et des aérogels d'oxydes ternaires ($WO_3-SiO_2-Al_2O_3$) sont préparés par Rodriguez-Ramos et al. [90] en utilisant la voie sol-gel classique. Le tétraéthoxyde d'oxyde de tungstène $WO(OCH_2CH_3)_4$ a été utilisé comme le précurseur sol-gel. La synthèse des alcoxydes de tungstène a été effectuée par réaction d'oxychlorures de tungstène dans l'alcool éthylique absolu. Les réactions ont été réalisées sous atmosphère inerte d'azote.



L'alcoolate de sodium NaOEt a été dissous dans l'éthanol absolu (2% en poids d'alcoolate de tungstène dans une solution d'éthanol). Cette solution a été ajoutée à l'oxychlorure de tungstène dans un réacteur en verre. Le précipité blanc a été enlevé par centrifugation, l'hydrolyse suivie par une polycondensation a été réalisée par ajout de l'eau à la solution éthanolique de $(WO(OEt)_4)$, l'excès d'eau a été ajouté goutte à goutte sous agitation et le mélange a été vigoureusement agité pendant 15 min. la gélification est produite après 10 jours, les sols polymères ont été séchés par deux voies différentes: classique dans l'air à 50°C (xérogels), et par CO_2 supercritique (aérogels) à 40°C et 100 bars [90].

Les aérogels d'oxydes mixtes mésoporeux (TiO_2 , $WO_3-SiO_2-Al_2O_3$... etc.) ont donné des résultats prometteurs du point de vue des propriétés catalytiques, mais les pressions très élevées nécessaires pour l'étape de séchage supercritique (conditions supercritiques) et le coût élevé entravent leur application industrielle. En conséquence, il y a toujours un besoin d'une méthode simple, rentable et générale de synthèse des oxydes mixtes permettant la synthèse d'oxydes mixtes mésoporeux pas nécessairement commandés mais avec un bon contrôle de l'homogénéité, de la texture, de la dispersion des sites actifs et des propriétés de surface spécifiques.

2.3.2 Méthode sol gel non-hydrolytique (NHSG)

Malgré la quantité énorme de la recherche dédiée à ce sujet au cours des 20 dernières années, il y a toujours un besoin pour une méthodologie générale et rentable permettant la synthèse de catalyseurs d'oxydes mixtes mésoporeux. Les routes non hydrolytiques sol-gel de synthèse sont de précieuses alternatives aux voies sol-gel classique. Parmi les avantages de ces voies de synthèse, on citera [91] :

- synthèses simples avec des précurseurs disponibles,
- faible teneur en hydroxyle ou oxydes anhydres,
- Formation des matériaux mésoporeux,

- Excellent contrôle au niveau moléculaire, homogénéité des oxydes à plusieurs composants.

Au cours des 20 dernières années, les techniques de sol-gel non-hydrolytique (NHSG) se sont avérées être des méthodes attrayantes et polyvalentes pour la préparation de matériaux du type oxydes mixtes. Par rapport aux approches hydrolytiques conventionnelles, la voie NHSG permet un contrôle de la réaction à l'échelle atomique aboutissant à des produits homogènes et bien définis. En raison de ces caractéristiques et de la possibilité de concevoir des matériaux spécifiques, les produits des réactions NHSG ont été utilisés dans de nombreux domaines d'application (voir tableau 1-4). Cependant, le premier exemple de catalyseurs d'oxydes mixtes préparés par NHSG a été rapporté seulement en 2000 par Barbieri et al. [91] qui synthétisent des catalyseurs Nb-V-Si pour la déshydrogénation oxydative (ODH) du propane. Depuis, la NHSG et les voies non aqueuses connexes ont été utilisés pour préparer une grande variété de matériaux catalytiques et photo catalytiques.

Le procédé sol-gel non-hydrolytique (NHSG) est basé sur la condensation des précurseurs de chlorure dans des milieux non aqueux avec l'utilisation des alcools, des alcoxydes ou des éthers comme donneurs d'oxygène. Ce processus NHSG propose une simple méthode de synthèse des oxydes mixtes avec des compositions bien contrôlées et des textures mésoporeux bien ordonnées en une seule étape.

Au cours de la dernière décennie, ce processus a été utilisé pour préparer différents catalyseurs d'oxydes mixtes mésoporeux, qui ont montré un réel potentiel dans les grandes réactions telles que l'oxydation partielle et totale, la réduction des NO_x, la métathèse des alcènes ou l'alkylation[8].

2.3.2.1 Principales réactions impliquées

Nous allons nous concentrer dans ce qui suit, sur les routes d'alcoxyde et d'éther qui ont été largement utilisées pour la préparation d'oxydes mixtes de xérogels mésoporeux. Les principales réactions impliquées dans les voies non hydrolytiques sol-gel basées sur l'élimination du chlorure d'alkyle sont détaillées dans la figure 1.9. La condensation directe entre un chlorure et un alcoolate ("voie de alcoolate") avec élimination de chlorure d'alkyle (équation (1)), initialement décrit par Gerrard dans le cas de la silice, a été généralisée et appliquée à la chimie NHSG par Vioux et ses collègues au début des années 1990[92].

Cette condensation non hydrolytique a eu lieu à des températures modérées (80-150°C) pour une grande variété de métaux et de métaux de transition (Ti, Al, Sn, Zr, V, Co,

W, Mo, Nb, etc), même avec des groupes simples de R primaires ou secondaires. La réactivité du silicium est beaucoup plus faible, et la catalyse par des acides de Lewis (par exemple FeCl_3 , AlCl_3 , ZrCl_4) est nécessaire [92] à moins que les groupes R tertiaire ou benzylique soient utilisés. Les groupes alcoolates peuvent être formés in situ par réaction du chlorure avec un éther (éther diisopropylique généralement, iPr_2O) (équation (2)) ou avec un alcool primaire ou secondaire (équation (3)), ce qui permet la synthèse des oxydes par réaction du chlorure avec des éthers ("route de l'éther») ou des alcools ("route d'alcool»). Il faut garder à l'esprit que les échanges entre le Cl et les groupes alcoolates (éq. (4)) se produisent beaucoup plus rapidement que la condensation, de sorte que dans tous les cas les véritables précurseurs sont un mélange complexe de chloroalcoxydes.

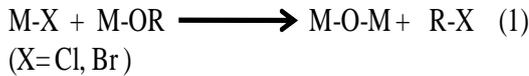
Les itinéraires basés sur ces réactions sont strictement non-hydrolytique, étant donné que ni l'eau ni les groupes hydroxyles ne seront formés. Cependant, dans la réaction de chlorures avec des alcools (équation (3)), le sous-produit chlorhydrate peut catalyser des réactions inverses ou des réactions secondaires, ce qui conduit à des voies complexes. Tilley et ses collaborateurs [93] ont utilisé la décomposition thermique du métal de tris(tert-butoxy) siloxy pour préparer des catalyseurs d'oxydes mixtes. Cette thermolyse de précurseur moléculaire (TMP) implique l'élimination à la fois de l'isobutylène et de l'eau.

Le parcours de l'alcool a été beaucoup moins étudié pour la préparation de xérogel de l'oxyde de l'alcoolate et les routes d'éther. Cependant, la réaction des précurseurs de chlorure s'effectue à une température de 40-175 °C dans l'alcool benzylique agissant comme solvant, donneur d'oxygène et agent de recouvrement («route de l'alcool benzylique») et s'est avérée très fructueuse pour la synthèse de particules d'oxyde de nanocristaux métalliques [94,95]. Le parcours de l'alcool benzylique a été ensuite étendu à d'autres précurseurs, tels que les alcoxydes métalliques ou les acétylacétonates, qui réagissent à des températures plus élevées (comprises entre 200 et 250 °C) par l'intermédiaire de mécanismes complexes. Le parcours de l'alcool a été utilisé pour préparer des catalyseurs, notamment photocatalyseurs tel que revu par ailleurs [96].

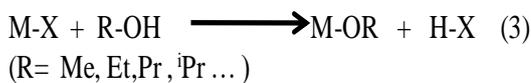
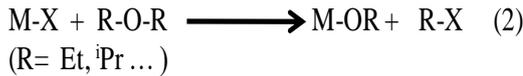
Dans la pratique, les oxydes mixtes peuvent être préparés en une seule étape en utilisant soit l'alcoolate ou l'itinéraire de l'éther (Figure 1.9), par simple mélange des précurseurs de chlorure et le donneur d'oxygène (s) dans un autoclave sous atmosphère inerte et en chauffant à 100-150°C sous pression autogène. Le cas échéant un solvant aprotique (typiquement CH_2Cl_2) est ajouté pour dissoudre les précurseurs. Les gels obtenus sont ensuite lavés et séchés sous vide et enfin calcinés dans l'air. Afin de maximiser le degré de

condensation, il est important de maintenir le nombre de Cl égal aux nombresdegroupees R (en M(OR) n ou ROR), comme le montre le schéma ci-dessous [8] :

Elimination des halogénures d'alkyle :



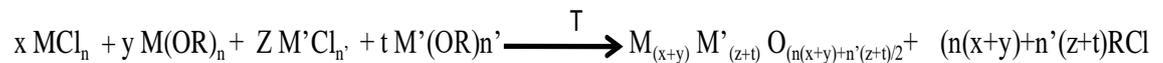
Formation in situ de groupes OR



Échange de ligand



La voie alcooxyde :



La voie Ether :

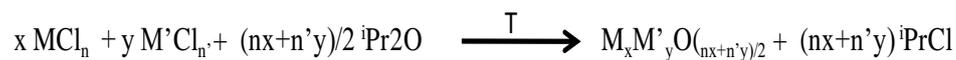
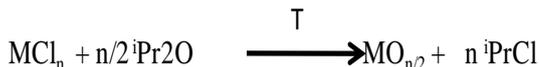


Figure. 1.9 : Réaction de base de la méthode sol-gel non hydrolytique basé sur l'élimination du chlorure d'alkyle [8]

Avec cette méthode, des matériaux à base de feret d'aluminium ont été synthétisés par Gustavoet al.[97] etOmar J et al. [98].

Une procéduretypiqueconsiste à faire réagir4,5gde chlorure d'aluminium anhydre(AlCl₃, 34 mmol), 10 Ml d'éther isopropyliqueiPr₂O, 71 mmol)et 0,35g de chlorure de fer(III) anhydre(FeCl₃, 2 mmol) dans une fiole à fond rond(système de reflux) à 110°C

pendant 4h, sous atmosphère d'argon en ajoutant le dichlorométhane comme solvant. Le gel obtenu refroidi est laissé dans la liqueur mère à la température ambiante pendant 24 h. Après cela, le solvant est éliminé sous vide et un séchage final est réalisé à 50 °C. Une ébauche d'alumine est également synthétisée selon le même procédé, en absence d'ions Fe^{+3} . Le xérogel obtenu est soumis à un traitement thermique à 400, 750 ou 1100°C (les températures ont été choisies sur la base des résultats des analyses thermiques).

Lafond et al. [99] ont élaboré des oxyde mixte SiO_2-TiO_2 comme suit : $SiCl_4$ (40,4 mmol), $Si(OiPr)_4$ (33,1 mmol) et $Ti(OiPr)_4$ (7,39 mmol) sont ajoutés successivement avec une seringue dans une ampoule en pyrex raccordé à une ligne Schlenck. Une solution limpide, incolore est formée. L'ampoule a été scellée et conservé pendant 4 jours dans un four à 110°C. Un jaune transparent solide monolithique est obtenu, avec un liquide limpide incolore, qui s'avère être $iPrCl$ (RMN 1H). Le tube scellé a été ouvert sous argon dans une boîte à gants, le solide filtré est lavé trois fois avec CH_2Cl_2 sec et séché sous vide à 110°C pendant 6 h. Le solide obtenu (poudre orange clair de xérogel) est broyé et calciné à l'air sec à 550°C pendant 2 heures. Il en résulte une poudre blanche de surface spécifique $S_{BET} = 780 \text{ m}^2/\text{g}$, un volume poreux $V_p = 0,54 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ et un diamètre de pore $D_p = 2,8 \text{ nm}$.

Des synthèses non hydrolytiques sol-gel ont été également réalisées par Karim et al. [100] sous une atmosphère d'argon à l'aide d'une boîte à gants. $SiCl_4$, $AlCl_3$, et $ReCl_5$ sont utilisés. Les précurseurs de chlorure ont été introduits au premier dans l'autoclave, puis une quantité stœchiométrique d' iPr_2O est ajoutée. Plus précisément, le nombre de moles de iPr_2O est calculée, de sorte que le nombre de groupes Pr_i en iPr_2O soit égal au nombre total de Cl dans les précurseurs. Enfin, le solvant (10 ml de CH_2Cl_2) est ajouté. La solution obtenue est chauffé à 110 °C pendant 4 jours sous pression autogène (environ 0,7 MPa). Après refroidissement à la température ambiante, le gel est lavé avec CH_2Cl_2 et séché à 20 °C sous vide (10Pa) pendant 1 h, puis pendant 4h à 120°C. Le xérogel été broyé dans un mortier et

calciné dans un four à moufle pendant 5 h à 500 °C (vitesse de chauffe de 10 K / min), les catalyseurs préparés possèdent une surface spécifique qui varie entre 160 et 810 m²/g, un volume poreux V_p entre 0,3 et 1,5 cm³.g⁻¹ et un diamètre des pores D_p de 4 à 21 nm selon la composition $x\text{ReSi}_y\text{Al}$.

Carolina et al.[101] ont préparé des catalyseurs à 2% en poids d'Ag. 0,0664g de chlorure d'argent et 6,400g de chlorure d'aluminium sont ajoutés, sous atmosphère inerte, à une solution de dichlorométhane (10cm³) et d'éther isopropylique (10,2 cm³). Ensuite, le mélange réactionnel est chargé dans un autoclave en acier inoxydable équipé d'un revêtement en verre. L'autoclave est ensuite placé dans le four de séchage et maintenu à 383K six jours. Après ce vieillissement, le gel est lavé avec CH₂Cl₂ et séché sous vide d'abord à température ambiante puis à 393K. L'échantillon est calciné à 823 K sous flux d'air pour 8h.

Le même protocole que celui appliqué à la préparation de l'Ag est utilisé pour préparer AgNb (2% en poids Ag_1.5wt% Nb). Les catalyseurs préparés ont une distribution étroite de la taille des pores qui varie entre 4,5 à 8,0 nm sans Nb ou de 9,5 à 12,0 nm avec Nb, la surface spécifique augmente de 283 à 346 m²/g après ajout de niobium [104] et le volume poreux varie d'une façon général entre 0,4 et 0,8 cm³.g⁻¹.

Un gel de TiO₂-SiO₂ avec 4,6% en poids de Ti est préparé par Ana Mihaela et al. [102] par réaction de TiCl₄ et de SiCl₄ en milieu iPr₂O. Dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon, SiCl₄ (6,6 g, 38,8 mmol), TiCl₄ (0,46 g, 2,4 mmol) et iPr₂O (8.17 g, 80 mmol) et CH₂Cl₂ (10 mL) sont ajoutés successivement avec une seringue dans un autoclave en acier inoxydable de 150 mL. L'autoclave est chauffé sous pression autogène pendant 6 jours à 150 °C. Après refroidissement, l'autoclave a été ouvert dans une boîte à gants. Le gel a été séparé par filtration, lavé trois fois avec du CH₂Cl₂ sec, séché sous vide d'abord à la température ambiante pendant 2 h, puis à 110 °C pendant 6 heures. Il est ensuite calciné sous air sec à 500

°C pendant 5 h. Les oxydes mixtes ont été conservés dans une atmosphère sèche, avant d'être utilisés ou caractérisés. La caractérisation par physisorption d'azote montre des propriétés texturales intéressantes avec une surface spécifique de $1170\text{m}^2\text{g}^{-1}$ et un volume de pores de $2,4\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$. La distribution de la taille des pores estimés par analyse BJH montre une distribution centrée à 15 nm [102]. Le tableau 1.4 donne un aperçu bibliographique de l'application d'un certain nombre de catalyseurs préparés par la voie sol-gel non hydrolytique.

Tableau 1.4 : Exemples d'applications de différents matériaux préparés par la méthode sol-gel non hydrolytique (NHSG).

Oxyde mixte	Non hydrolytique sol gel	Applications	Réf.
Al-Si	élimination de l'acétamide	catalyseur d'aminolyse	[103]
Zr-Si	élimination de l'acétamide, élimination des halogénures d'alkyle	Aminolyse, MPV, catalyseurs de Friedel-Crafts.	[104]
Sn-Si	élimination de l'acétamide	catalyseur d'aminolyse de polymérisation double.	[105]
Ti-Si	élimination de l'acétamide, élimination des halogénures d'alkyle	oxydation douce, catalyseurs à l'époxydation	[106]
Fe-Al	élimination des halogénures d'alkyle (voie éther)	catalyseur d'oxydation légère	[107]
Co-Al-Si	élimination des halogénures d'alkyle (voie éther)	catalyseurs d'oxydation doux	[108]
Re-Al-Si	élimination des halogénures d'alkyle (voie éther)	métathèse catalytique des oléfines	[109]
Mo-Al-Si	élimination des halogénures d'alkyle (voie éther)	métathèse catalytique des oléfines	[100]
Mo-Ti-V	élimination des halogénures d'alkyle (voie éther)	Oxydation catalytique total	[110]
W-Ti-V	élimination des halogénures d'alkyle (voie éther)	Oxydation catalytique total	[110]
Nb-V-Si	élimination des halogénures d'alkyle	Déshydrogénation oxydative.	[111]
Ga-Si	décomposition thermique de $\text{Ga}[\text{OSi}(\text{OtBu})_3]_3\text{THF}$	catalyseur acide de Lewis	[112]
Si-P	élimination de l'ester	catalyseurs acide de Brønsted	[113]
BiVO₄	polymérisation jumelée à micro-ondes	Photocatalyseur	[114]

TiO₂	élimination de l'éther (modèle chitosan)	Photocatalyseur	[115]
TiO₂	élimination des halogénures d'alkyle (voie alcooxyde)	Photocatalyseur dopé S,N	[116]
Y-V	élimination des halogénures d'alkyle	matériaux luminescents, Ln3 +	[117]
Y-Al	élimination des halogénures d'alkyle	matériaux luminescents, Ln3 +	[118,119]
Gd-Ca-Al	élimination des halogénures d'alkyle	matériaux luminescents, Ln3 +	[120]
Gd-Al	élimination des halogénures d'alkyle	matériaux luminescents, Ln3 +	[121]
Ln-P	voie de l'alcool benzylique, assistés par micro-ondes	matériaux luminescents, Tb3 + dopés	[122]
Ti-V	élimination des halogénures d'alkyle (voie éther)	Batteries Li-ion	[123]
Li₄Ti₅O₁₂	voie de l'alcool benzylique, assistés par micro-ondes	Batteries Li-ion	[124]
LiFePO₄	voie de l'alcool benzylique, assistés par micro-ondes	Batteries Li-ion	[125,126]
LiMnPO₄	voie de l'alcool benzylique, assistés par micro-ondes	Batteries Li-ion	[125]
SnO₂/GO	voie de l'alcool benzylique, assistés par micro-ondes	Batteries Li-ion	[127]
Fe₃O₄/GO	voie de l'alcool benzylique, assistés par micro-ondes	Batteries Li-ion	[128]
ZnO	voie de l'alcool benzylique, assistés par micro-ondes	semi-conducteurs magnétiques, dopés	[129]
SnO₂	voie de l'alcool benzylique, assistés par micro-ondes	Appareils ptoélectroniques, Sb Dopés	[130]
Si-P	élimination d'ester	support de catalyseur	[131]
SiO₂	élimination des halogénures d'alkyle (voie alcooxyde)	Support de catalyseur	[132,133]

2.4 Conclusion

De nombreux travaux de recherche, relatives à la déshydratation du glycérol en acroléine en phase gazeuse ou liquide sont développés dans la littérature utilisant différents catalyseurs tels que les HPA, les zéolites ou encore des oxydes métalliques mixtes. Tous ces catalyseurs sont connus pour leurs propriétés acides de surface.

Les méthodes de préparation de ces catalyseurs sont généralement les méthodes classiques telles que la co-précipitation l'imprégnation ou encore plus récemment la méthode sol-gel qui permet de mieux contrôler la taille des cristallites ainsi que la dispersion des phases actives.

Par rapport aux approches hydrolytiques conventionnelles, la voie sol-gel non hydrolytique permet un contrôle de la réaction de formation du catalyseur à l'échelle atomique aboutissant à des produits homogènes et bien définis.

En raison de ces caractéristiques et de la possibilité de concevoir des matériaux spécifiques, le procédé sol-gel non-hydrolytique de préparation des catalyseurs fournit une alternative importante au procédé sol-gel conventionnel. La recherche dans ce domaine se développe rapidement, mais il reste beaucoup à faire pour explorer toutes les possibilités et les processus de la chimie NHSG. Nous croyons que, en raison des caractéristiques bénéfiques de la chimie sol-gel non-hydrolytique, elle trouvera une application croissante dans la conception de matériaux innovants.

CHAPITRE 2 : PARTIE EXPERIMENTALE

2. Introduction

Ce chapitre est consacré à la description des différentes techniques et les appareillages utilisés pour la caractérisation physicochimique des solides, les différentes conditions opératoires adoptées ainsi que la description des montages des tests catalytiques et les méthodes d'analyse employées pour l'évaluation des performances catalytiques des catalyseurs.

2.1. Techniques utilisées pour la caractérisation physico-chimique des catalyseurs préparés :

2.1.1. Microscopie Electronique à Balayage (SEM) et Analyse Dispersive en Energie X (EDX)

➤ Principe

La microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse dispersive en énergie X(EDX) nous permet de visualiser la texture microscopique des matériaux, la forme et les dimensions des phases solides, les vides laissés par ces phases ainsi que leur composition chimique. Ces deux techniques peuvent être rassemblées pour fournir des informations complémentaires sur un même matériau observé dans des conditions expérimentales identiques. Dans l'étude de catalyseurs monophasiques, cette technique permet de contrôler l'homogénéité des préparations étudiées et d'évaluer la fréquence et la répartition des différents facteurs morphologiques à l'échelle microscopique. Un canon à électrons soumis à une tension accélératrice de l'ordre de 20-30 kV produit un faisceau d'électrons, qui est ensuite focalisé sur l'échantillon par plusieurs lentilles électromagnétiques (condenseur). La sonde est déplacée sur l'objet par un système de déflexion réalisé par quatre bobines électromagnétiques, ce qui génère un balayage du faisceau électronique dans un plan parallèle à la surface étudiée. L'échantillon, balayé par la sonde électronique, est le siège de divers phénomènes donnant naissance à différents rayonnements électromagnétiques. Le MEB analyse les électrons secondaires réfléchis, qui possèdent une énergie faible (< 50 eV). Ces électrons, provenant de la couche superficielle des échantillons (quelques dizaines d'angströms d'épaisseur), sont déviés par le champ du collecteur et accélérés jusqu'au scintillateur. Le signal obtenu est amplifié par un photomultiplicateur et visualisé à l'écran. L'émission des électrons secondaires augmente lorsque l'angle d'incidence des électrons sur la surface de l'échantillon diminue. Le nombre d'électrons réfléchis est plus important sur les reliefs en arêtes et en pointes, qui apparaîtront alors plus brillants à l'écran. Cette technique permet donc d'obtenir une visualisation tridimensionnelle de la surface de l'échantillon. Le

grandissement est déterminé par le rapport entre l'amplitude de balayage image qui est fixe et celle du balayage objet qui est réglable [134].

La technique EDX est basée sur la spectrométrie des rayons X caractéristiques émis par un échantillon sous l'effet d'un faisceau incident d'électrons. Le faisceau incident peut être focalisé sur l'objet, constituant ainsi une sonde très fine permettant l'analyse localisée, à l'échelle du nanomètre. Les longueurs d'onde émises sont en première approximation, indépendantes de l'état de liaison chimique de l'échantillon, conduisant à une microanalyse élémentaire.

➤ Appareillage

Les images ont été obtenues en utilisant un microscope électronique à balayage JEOL JSMLINK ISIS 6300 (figure 2.1), équipé d'un émetteur thermo-ionique classique fonctionnant à 20kV. Ce microscope dispose d'un système de microanalyse KINK Oxford ISIS. Le vide nécessaire dans l'environnement de la cathode est de 10^{-3} Pa. Ce microscope combine la possibilité d'enregistrer des images de haute résolution avec de puissants moyens microanalytiques. Le système EDX est associé à un spectromètre à dispersion d'énergie à semi-conducteur Si(Li), qui permet l'analyse des longueurs d'ondes émises[135].

Les poudres à analyser sont maintenues sur le porte échantillon en laiton à l'aide d'un scotch de carbone. Avant l'analyse morphologique des systèmes, une fine couche d'or a été déposée sous vide à la surface des échantillons, afin d'augmenter leur conductivité électrique et permettre l'écoulement des charges. Une trop grande accumulation des électrons à la surface de l'échantillon entraîne une brillance exagérée, néfaste à la réalisation de clichés bien contrastés.



Figure 2.1 : Microscope électronique à balayage JEOL JSM LINK ISIS 6300.

2.1.2. Physisorption d'Azote à 77K

➤ Principe

Cette méthode est basée sur la détermination d'une isotherme qui relie à la température d'azote liquide (77K), la quantité d'azote adsorbée à l'équilibre sur la surface d'un solide préalablement dégazé, sous la pression (P) d'azote dans la phase gaz. La quantité d'azote adsorbé est généralement représentée en fonction de la pression relative P/P_0 , où P_0 est la pression saturante de l'azote à 77K. Le volume d'azote mesuré lors de l'augmentation ou de la diminution de P/P_0 entre 0 et 1 représente respectivement les isothermes d'adsorption ou de désorption.

Brunauer, L. Deming, W. Deming et Teller[136] ont proposé une classification des isothermes d'adsorption. Cette classification a été reprise et codifiée par l'IUPAC[137] qui a rajouté le cas de l'isotherme à marche. Les différentes isothermes d'adsorption sont de cinq types et sont représentés sur la Figure.2.2.

Isotherme de type I : correspond à des solides non poreux ou entièrement microporeux (diamètre $<20\text{\AA}$). En effet, cette isotherme est caractéristique d'une adsorption en monocouche, ou d'un remplissage des micropores avec saturation. Le remplissage des micropores peut avoir lieu soit dans des pores de dimensions moléculaires (c'est - à- dire le remplissage des premiers micropores) à basse pression relative, soit dans des micropores plus larges dans un domaine de pressions relatives élevées.

Isothermes de type II et III : correspondent à des solides possédant des pores de diamètres supérieurs à 500\AA (macropores). Les courbes peuvent faire état d'une adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes.

Isothermes de type IV et V : correspondent à des solides possédant des dimensions comprises entre 20 et 500\AA (mésopores). L'isotherme de type IV peut résulter de la combinaison des isothermes I et V. La figure suivante illustre les cinq types d'isothermes d'adsorption physique selon Brunauer.

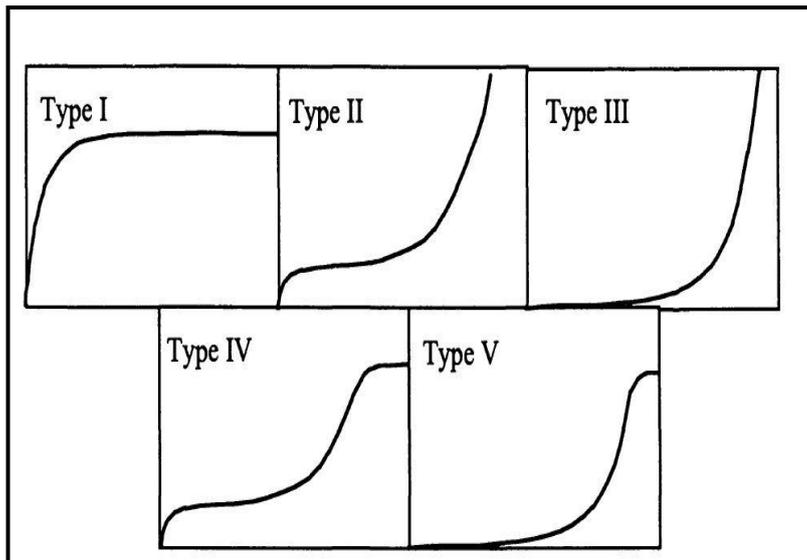


Figure 2.2 : Représentation des cinq types d'isothermes d'adsorption physique selon Brunauer [138].

Il est cependant important de noter que cette classification est basée sur des solides ne possédant qu'un seul type de pores et présentant des distributions de tailles de pores très fines. Par conséquent, si l'échantillon présente plusieurs types de pores et une distribution large, il pourrait être difficile de relier son isotherme à un type de la classification.

D'autre part, la présence et la forme d'hystérésis sur les isothermes d'adsorption-désorption représentent une source supplémentaire d'informations sur la texture des pores. En effet, l'existence d'une hystérésis implique la présence de mésopores dont la forme peut être déduite du type de l'hystérésis. Selon la classification de Boer (Figure 2.3), il existe cinq types d'hystérésis :

- **type A ou H_1** (IUPAC) : caractéristique de pores cylindriques de section constante.
- **type B** : associé à des pores en feuillets.
- **type C et D** : dérivent des hystérésis de type A et B et caractérisent respectivement des pores de formes coniques formés par des feuillets non parallèles. Ces deux types sont rarement rencontrés.
- **type E** : indique la présence de pores en forme de poires ou des cavités formées par un assemblage de particules sphériques. Ce type est souvent rencontré.

La figure ci-dessous est une représentation schématique des cinq types d'hystérésis selon De Boer.

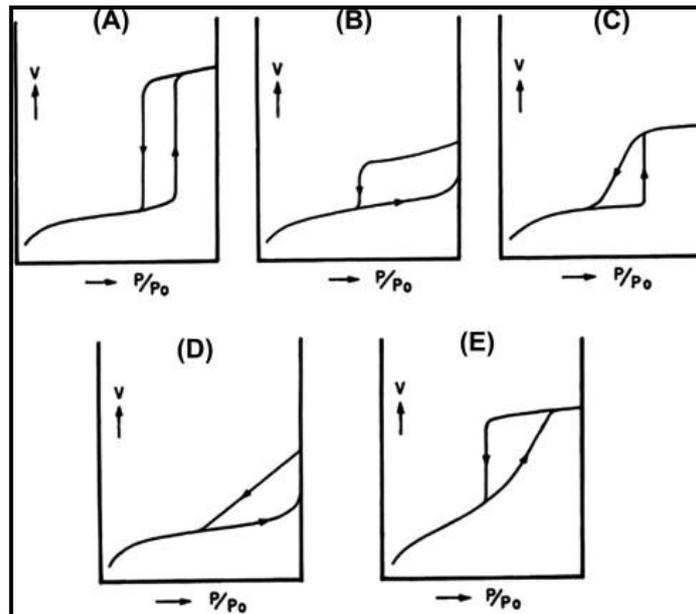


Figure 2.3 : Classification des cinq types d'hystérésis selon De Boer [139].

➤ Détermination de la surface spécifique et la distribution poreuse

La surface spécifique et la porosité sont deux paramètres qui permettent de définir la texture d'un solide divisé.

➤ Mesure de la surface spécifique (S_{BET}):

La détermination de la surface spécifique d'un solide est effectuée par adsorption d'un gaz, en général l'azote à 77K. La méthode utilisée est celle proposée par Brunauer, Emmet et Teller (B.E.T)[140] qui ont repris la théorie de Langmuir relative à l'adsorption sous forme de monocouche et l'ont généralisée au cas de l'adsorption multimoléculaire en admettant que :

-L'énergie d'adsorption d'une couche autre que la première est égale à l'énergie de liquéfaction de l'adsorbat.

-L'énergie de disparition d'une couche adsorbée est égale à celle de formation de la couche précédente.

L'équation de B.E.T. s'écrit :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} \left[1 + (C - 1) \frac{P}{P_0} \right] \quad \text{Eq 2.1}$$

P : Pression d'équilibre

P_0 : Pression saturante

V : Volume de gaz adsorbé à la pression d'équilibre
 V_m : Volume de gaz correspondant à une monocouche
 C : Constante reliée à la chaleur d'adsorption

P/P₀ : Pression relative

En reportant les valeurs de P/V (P₀-P) en fonction de P/P₀ pour des valeurs de la pression relative entre 0,05 et 0,35 on obtient une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine conduisent à V_m, le volume d'une monocouche qui permet de calculer la surface spécifique du solide en m²g⁻¹. Celle-ci est égale à la surface occupée par une molécule d'azote σ multipliée par le nombre de molécules contenues dans V_m c'est à dire :

$$\text{Eq 2.2} \quad S_{BET} = \frac{\sigma V_m N}{V_0}$$

N est le nombre d'Avogadro soit 6,023 10²³ mol⁻¹,

V₀ est le volume occupé par une mole à l'état gazeux soit 22414 cm³. mol⁻¹

σ = 16,272 Å² pour l'azote, calculé par Brunauer, Emmet et Teller[140] à partir de la densité de l'azote liquide.

En remplaçant N, V₀ et σ par leurs valeurs on obtient:

$$S_{BET} (m^2/g) = 4,35 V_m (cm^3) \quad \text{Eq 2.3}$$

➤ Détermination du volume poreux :

Le volume poreux total des échantillons est estimé comme étant le volume de gaz adsorbé à la pression relative P/P₀ = 0,95 appelé également volume de GURVITCH.

➤ Détermination du volume microporeux :

Le volume microporeux a été déterminé en appliquant l'équation de Dubinin[141,142](Eq 2.4) qui postule l'existence d'une distribution gaussienne de micropores et d'une surface d'énergies isopotentielles parallèlement à la surface du solide.

$$\text{Où} \quad \text{Eq 2.4} \quad \text{Log} V = \text{Log} V_p - k \left(\text{Log} \frac{P}{P_0} \right)^2$$

V : volume adsorbé à la pression d'équilibre

V_p : Volume microporeux

P : Pression du gaz à l'équilibre

P_0 : Pression saturante du gaz

k : Constante caractéristique de la gaussienne de distribution

En reportant les valeurs de $\text{Log } V$ en fonction de $[\text{Log } P_0/P]^2$ on obtient par extrapolation à l'origine le volume microporeux V_p . Le domaine des pressions relatives (P/P_0) pour l'application de l'équation de DUBININ est compris entre 10^{-2} et 10^{-1} [143,144].

➤ Porosité :

La méthode B. J. H (Barrett, Joyner et Halenda)[145]est appliquée à la branche de désorption de l'isotherme. Elle est basée sur l'équation de Kelvin[146]en tenant compte de l'existence d'un film adsorbé multicouche d'épaisseur t après évaporation du liquide condensé. Le rayon du pore r_p est donc en fait donné par la relation suivante.

$$r_p = r_k + t \quad \text{Eq 2.5}$$

Le principe de la méthode B. J. H est simple. Il consiste à diviser la branche de désorption en intervalles de pression relative, le calcul s'effectuant en partant des pressions relatives les plus élevées. A chaque décrétement de pression, le volume désorbé δV provient à la fois, de la vidange capillaire des pores dont le rayon correspond à la pression relative donnée par la loi de Kelvin (Eq 2.6) et de la diminution de l'épaisseur δt du film adsorbé sur les parois des pores déjà vidés de leur condensant capillaire.

$$\text{Eq 2.6} \quad r_k = \frac{-K}{\ln P/P_0}$$

r_k : Rayon du pore en Å

K : Constante (K = 4,1 lorsque l'adsorbat est l'azote)

➤ Appareillage

Les propriétés texturales (surface spécifique, diamètre moyen des pores) des différents échantillons ont été évaluées par physisorption de l'azote à 77K en utilisant un appareil automatisé MICROMERITICS, ASAP 2020 (figure 2.4). L'échantillon (200 mg) est placé dans une cellule pour être préalablement chauffé sous vide (10-5torr) à 200°C avant de subir dans le compartiment d'analyse les adsorptions et les désorptions d'azote en fonction de la pression relative P/P_0 .



Figure 2.4 : Appareil automatisé MICROMERITICS, ASAP 2020.

2.1.3. Diffraction des Rayons X (DRX)

➤ Principe

La technique de diffraction des rayons X a été utilisée pour identifier la nature des phases cristallines, suivre l'évolution des structures après les différents traitements subis par les solides, et calculer la taille moyenne des cristallites. La méthode consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à observer l'intensité de ces rayons diffusés selon leur orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions ; on parle de phénomène de diffraction (Figure 2.5).

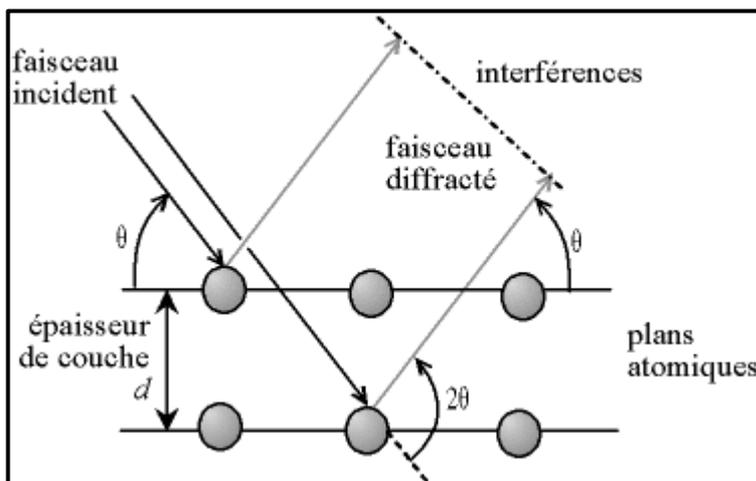


Figure 2.5 : Diffraction des rayons X dans un réseau cristallin.

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques présentant des longueurs d'onde de l'ordre de l'Angström. Ces longueurs d'onde étant proches des distances interatomiques des solides que nous désirons analyser, les rayons X sont diffractés lorsqu'ils

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

traversent un réseau cristallin. Le réseau cristallin est constitué d'un empilement de plans atomiques. Si l'on considère une famille de plans réticulaires (hkl) parallèles et équidistants de d_{hkl} , et une onde plane incidente de longueur d'onde λ et de vecteur d'onde k_0 , faisant avec les plans un angle θ , appelé angle de Bragg, tous les points d'un même plan réticulaire diffusent des ondes en phase dans une direction k correspondant aux conditions de réflexion. La loi de Bragg ($n\lambda = 2 d_{hkl}\sin\theta$) comporte deux paramètres expérimentaux variables, θ et λ , dont un seul peut être fixé arbitrairement afin de réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plans (hkl). Cette loi s'écrit comme suit [147]:

Eq 2.7

Où

d : distance interréticulaire (Å).

θ : Angle de diffraction

n : ordre de diffraction (un nombre entier)

λ : Longueur d'onde du rayonnement incident en Å (= 1,54178 Å pour la raie $K\alpha$ du cuivre qui est généralement utilisée).

Nous utilisons la méthode des poudres, pour laquelle λ est fixé et θ variable. Des interférences constructives seront donc observées uniquement aux angles vérifiant la loi de Bragg.

➤ Appareillage

Les diffractogrammes des rayons X ont été enregistrés sur un appareil « PHILIPS PANalytical », équipé d'une anticathode de cuivre et travaillant sous une tension de 40 kV et un courant de 30 mA. Le composé à étudier à l'état pulvérulent est placé sous forme d'une couche mince sur une plaque qui a son tour est placée au centre d'un goniomètre et soumis à un rayonnement X monochromatique. Un diagramme de diffraction des rayons X donne directement les intensités des raies et leurs positions angulaires. L'ensemble des raies définit de façon unique un composé cristallin. Les diffractogrammes sont exploités avec le logiciel X'Pert Data Collector. L'identification des phases se fait par ce logiciel et en comparant le diffractogramme expérimental avec ceux de référence contenus dans la base de données internationale JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

2.1.4. Spectroscopie Raman

➤ Principe

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive, basée sur la détection des photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique. La différence de fréquence entre photon exciteur et

photon diffusé renseigne sur la nature chimique de la molécule à l'origine de la diffusion. Elle permet de caractériser aussi bien l'ordre à courte, qu'à moyenne ou grande distance. Le spectre Raman d'un composé indique donc aussi bien le type de liaison d'un composé que sa structure cristalline. Ses performances sont particulièrement remarquables. Il s'agit de la méthode spectroscopique dotée de la meilleure résolution (un micron) pour l'identification et la caractérisation de composés ou de phases. Sa capacité à identifier les systèmes amorphes est également inégalée.

Un faisceau de lumière monochromatique produit par un laser continu de fréquence ν_0 , est focalisé sur l'échantillon à analyser. L'énergie E_0 de la radiation incidente est définie par la relation suivante ^[152]:

$$E_0 = h\nu_0 = hc \lambda_0^{-1} \quad \text{Eq 2.8}$$

Avec :

h : constante de Planck

ν_0 : fréquence de la radiation incidente

c : vitesse de la lumière dans le vide

λ_0 : longueur d'onde de la radiation incidente.

Les photons incidents sont en grande partie transmis, réfléchis ou absorbés et une fraction bien plus faible est diffusée : une partie de la lumière est diffusée à la même fréquence ν_0 que la radiation incidente, c'est la diffusion Rayleigh (diffusion élastique). Une partie infime des photons incidents est diffusée avec changement de fréquence : c'est la diffusion Raman (diffusion inélastique), elle représente environ 1 photon Raman pour 10^8 photons incidents.

La diffusion Raman correspond à l'interaction de la polarisabilité de la molécule avec la radiation incidente, entraînant un moment dipolaire induit dans la molécule et l'émission d'un photon Raman. La Figure 2.6 ci-dessous illustre les deux mécanismes de diffusion Raman pour deux niveaux d'énergie séparés par une énergie $h\nu$. Si la fréquence du photon diffusé est inférieure à celle du photon incident, il y a gain d'énergie vibrationnelle pour la molécule (et perte d'énergie pour le photon) : on parle de raie Stokes. Si au contraire le photon incident est diffusé à une fréquence inférieure à celle du photon diffusé, il y a perte d'énergie vibrationnelle pour la molécule (et gain d'énergie pour le photon) : on parle de raie anti-Stokes. L'intensité de la diffusion anti-Stokes décroît rapidement lorsque ν augmente car

la population du niveau excité diminue conformément à la loi de Boltzmann. C'est pourquoi en diffusion Raman on ne considérera que les raies Stokes, plus intenses.

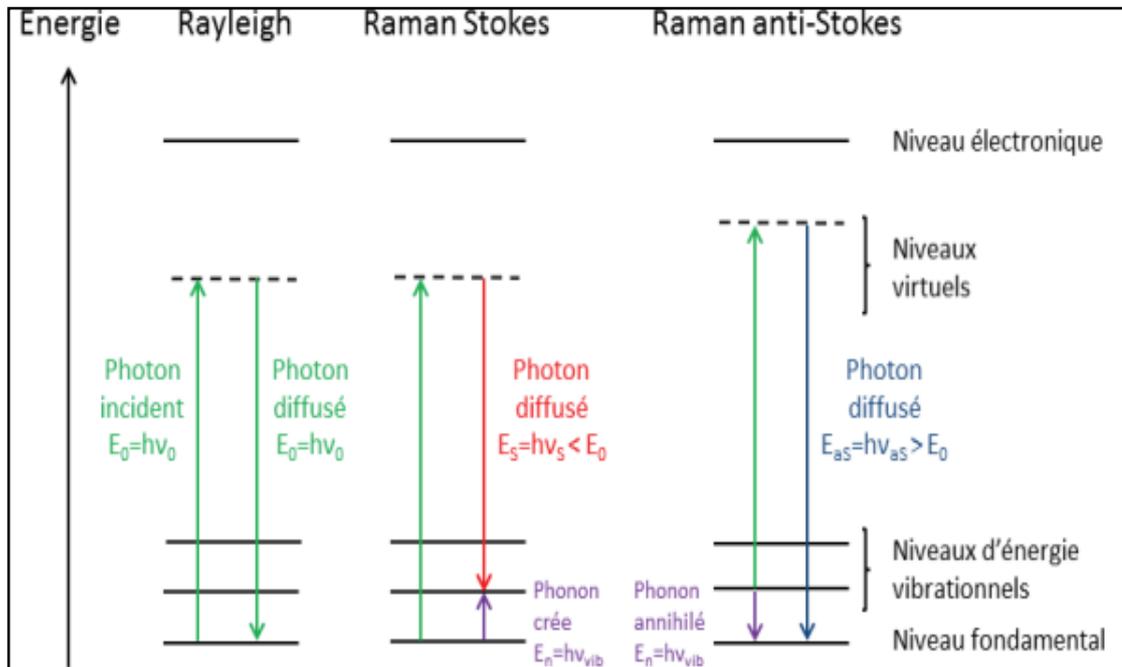


Figure 2.6 : Diagramme représentant les échanges d'énergies mis en jeu lors des diffusions Rayleigh et Raman.

Un spectre Raman présente l'intensité Raman diffusée en fonction de la différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé : si l'on considère les raies Stokes, cette différence est positive, et nulle dans le cas de la diffusion Rayleigh. En pratique, il est d'usage de convertir cette différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé en nombre d'onde.

➤ Appareillage

Le spectromètre Raman utilisé pour enregistrer les spectres est un triple monochromateur T64000 de JOBIN YVON HORIBA (Figure 2.7) en utilisant une ligne de laser Ar^+ (325 nm) comme source excitatrice.



Figure 2.7 : Spectromètre JOBIN YVON HORIBA T64000.

2.1.5. Spectroscopie des photoélectrons induits par Rayons X (XPS)

➤ Principe

La spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X (XPS) est une technique d'analyse non destructive permettant d'accéder aux informations concernant la composition chimique et la concentration relative des différents constituants d'une surface d'un matériau sur une profondeur variant de 1 nm à 10 nm ainsi que l'environnement chimique des différents éléments (distinction entre un métal et ses oxydes).

L'échantillon à analyser est bombardé par un rayonnement électromagnétique monochromatique d'énergie $h\nu$ du domaine des rayons X (1 à 2 keV). Les photons absorbés par les atomes donnent lieu à une émission d'électrons, appelés photoélectrons. Ces photoélectrons provenant des niveaux énergétiques atomiques des différents éléments sont analysés en nombre et en énergie par un détecteur approprié. L'énergie cinétique (E_c) mesurée est directement reliée à l'énergie de liaison (E_L) des électrons sur les différentes orbitales atomiques par la relation fondamentale de conservation de l'énergie exprimée ci-dessous, ce qui permet de remonter à la nature des éléments (voir figure 2.8):

$$h\nu = E_c + E_L + \phi_e \quad \text{Eq 2.9}$$

Où ϕ_e est le potentiel de travail des électrons pour être éjectés dans le vide (en général 4-6 eV).

La mise à la masse entre l'échantillon et l'analyseur égalise les niveaux de Fermi. Il peut exister une différence entre le potentiel d'extraction de l'échantillon ϕ_e et celui de l'analyseur ϕ_a , ce qui entraîne une légère variation entre l'énergie cinétique mesurée par l'analyseur (E_c') et celle du photoélectron éjecté (E_c). La relation précédente se transforme alors en :

$$h\nu = E_C' + E_L + \phi_a$$

Eq 2.10

Où ϕ_a est une constante de l'appareillage appelée fonction de travail du spectromètre. Même si les photons incidents ont un pouvoir de pénétration de l'ordre de 1 à 10 μm , la profondeur d'analyse, liée au libre parcours moyen des photoélectrons, est limitée à quelques dizaines d'angströms. La gamme d'énergie cinétique variant de 400 à 1400 eV permet d'étudier les électrons des niveaux de cœur des composés. Lors de l'analyse d'échantillons faiblement ou non conducteurs, l'éjection de photoélectron induits à la surface l'apparition de charges positives, qui diminuent l'énergie cinétique apparente des photoélectrons[148]. Cela se traduit par un déplacement des pics vers les énergies de liaisons plus élevées.

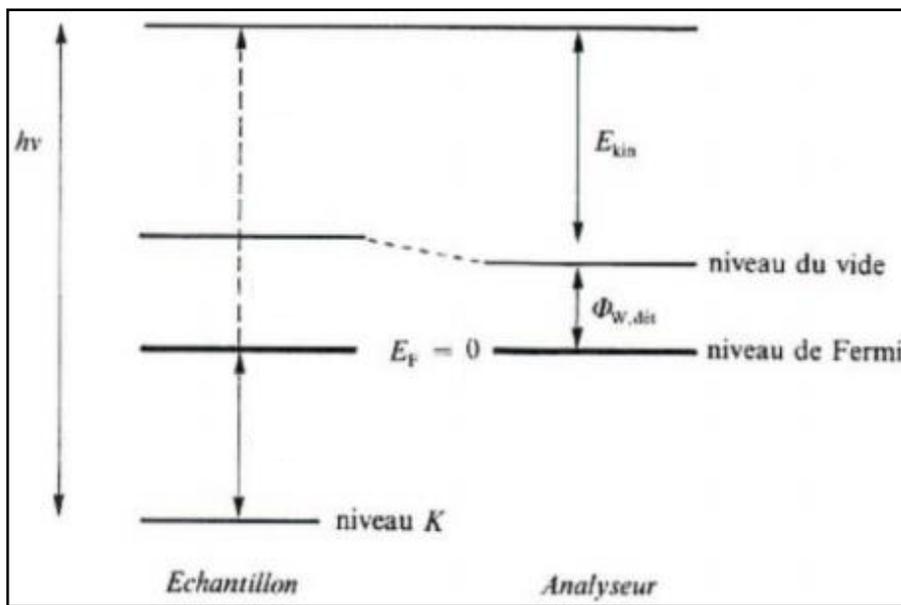


Figure 2.8 : Schéma de principe montrant la relation entre l'énergie du photon incident $h\nu$ et l'énergie cinétique de l'électron éjecté E_c .

➤ Appareillage

Les analyses XPS ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre SPECS équipé d'un détecteur MCD-9 (Figure 2.9). La source est composée d'une anode d'aluminium émettant un rayonnement X monochromatique ($K\alpha = 1486,6 \text{ eV}$).



Figure 2.9 : Spectromètre XPSSPECS.

2.1.6. Désorption d'Ammoniac à Température Programmée (TPD-NH₃)

➤ Principe

La Désorption en température programmée (TPD) permet de suivre la désorption de molécules sondes telles que l'ammoniac en fonction de la température et d'avoir une idée sur la force d'interaction acide/base à la surface du solide. L'ammoniac est souvent utilisé comme molécule sonde en raison de sa force basique et de sa stabilité lors de son interaction avec les sites acides. De plus, elle peut pénétrer dans les différents pores du matériau vue sa petite taille. La thermodésorption d'ammoniac permet de mesurer également le nombre et la distribution en force des sites acides présents dans un solide si on admet qu'un site acide de Lewis ou de Brönsted adsorbe uniquement une seule molécule d'ammoniac et que les phénomènes de diffusion sont négligeables. Comme les molécules s'adsorbent sur des sites acides de forces différentes, la désorption aura lieu à une température d'autant plus élevée que la force du site est plus grande. Le profil TPD-NH₃ représente par conséquent une distribution de la force des sites acides mais ne permet pas d'identifier la nature de ces sites. La surface de la courbe représente la quantité des espèces désorbées et donc on peut mesurer le nombre de sites d'adsorption.

➤ Appareillage

L'analyse est effectuée sur un appareil MICROMERITICS, AUTOCHEM 2910. Le protocole opératoire est représenté sur la figure 2.10. Chaque échantillon (50 mg) est prétraité jusqu'à 500°C sous flux de 20%O₂/80%N₂ avec une vitesse de montée de 10°C min⁻¹ et un

débit de $30\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ afin d'éliminer les espèces volatiles éventuellement adsorbés à sa surface. Après une heure de palier à 500°C , le solide est refroidi jusqu'à 100°C sous courant d'hélium. L'adsorption de l'ammoniac ($5\% \text{NH}_3$ dans l'hélium) est réalisée à cette température pendant 45mn jusqu'à la saturation. Une purge avec l'hélium est effectuée à 100°C afin d'éliminer l'ammoniac éventuellement physisorbé, puis la thermodésorption est effectuée avec le même gaz vecteur avec une vitesse de chauffe de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ et un débit de $30\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ jusqu'à 800°C . L'étalonnage du catharomètre a été réalisé en injectant des quantités connues d'ammoniac.

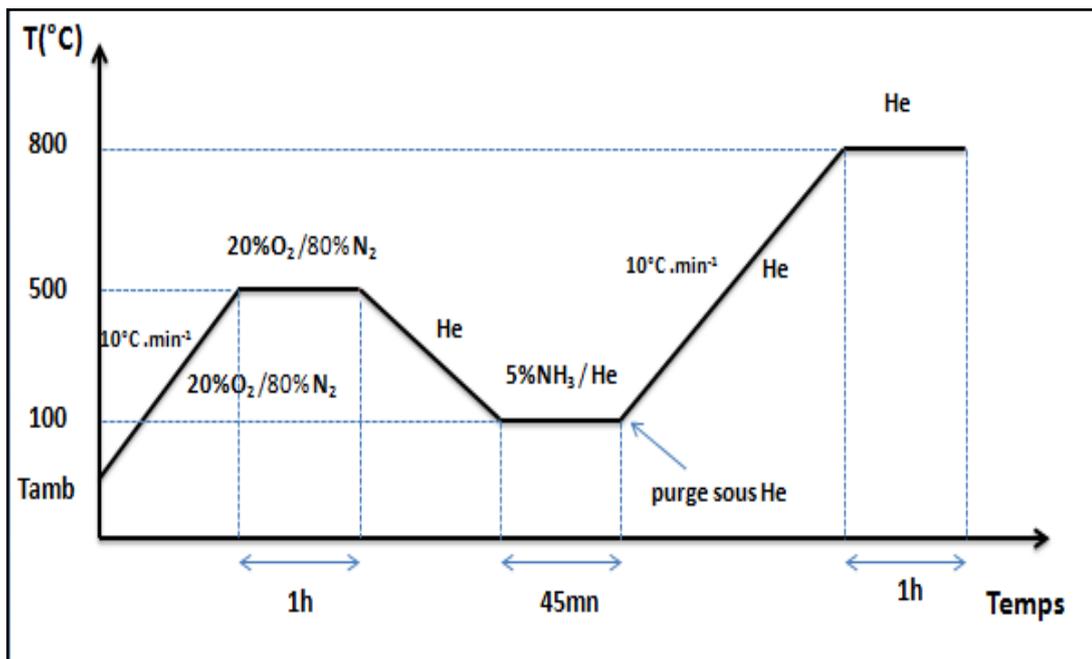


Figure 2.10 : Protocole opératoire de la TPD- NH_3 .

2.1.7. Spectroscopie de réflexion diffuse dans l'UV-Visible

➤ Principe

La spectroscopie électronique concerne les sauts des électrons de valence des ions entre orbitales moléculaires. Les valeurs de l'énergie des niveaux électroniques d'une espèce chimique A quelconque sont quantifiées et solution de l'équation de Schrödinger :

$$\boxed{\mathbf{H} \Phi =} \quad \text{Eq 2.11}$$

Elles forment une suite ordonnée $E_0, E_1, E_2, \dots, E_n$. L'espèce A doit absorber (ou émettre) de l'énergie pour passer de l'état E_n à l'état E_{n+1} (ou E_{n-1}). L'émission (ou

l'absorption) a lieu sous forme d'énergie électromagnétique : $\Delta E = E_{n+1} - E_n = h \nu$. L'envoi d'un photon de fréquence ν (cas de l'absorption) pourra alors provoquer la variation de l'état d'énergie de l'espèce chimique. L'énergie totale de l'espèce comprend plusieurs termes :

$$E_{\text{totale}} = E_{\text{translation}} + E_{\text{rotation}} + E_{\text{vibration}} \quad \text{Eq 2.12}$$

Cette variation correspond aux changements dans la répartition des électrons de valence (les moins liés) c'est-à-dire aux sauts d'électrons entre diverses orbitales moléculaires. Elle ne concerne pas les électrons des couches internes trop fortement liés et pour lesquels des énergies très grandes sont nécessaires pour provoquer un changement dans leur répartition (rayons X mous) .

➤ Appareillage

Les spectres ont été enregistrés entre 200 et 900 nm sur un spectromètre PERKIN ELMER LAMBDA 45 (Figure 2.11).Le solide est tassé dans un porte échantillon dont la fenêtre est en spectrasil. La référence utilisée est BaSO₄.



Figure 2.11 : Spectromètre UV-Vis PERKIN ELMER LAMBDA 45

2.1.8. Spectroscopie Infrarouge FTIR

Le domaine infrarouge (IR) du spectre électromagnétique peut être divisé en trois régions selon les longueurs d'onde : le lointain IR entre 25 et 1000 μm (4000 – 13000 cm^{-1}), le moyen IR entre 2,5 et 25 μm (400 – 4000 cm^{-1}) et le proche IR entre 0,75 et 2,5 μm (10 – 400 cm^{-1}). Suivant ces régions, des phénomènes différents sont observés en spectroscopie IR.

La figure 2-12 montre un diagramme représentant les différents niveaux énergétiques quantifiés d'une molécule. En lointain IR, se sont les rotations moléculaires qui sont étudiées, dans le moyen IR, les vibrations (et les rotations-vibrations), et dans le proche IR des vibrations plus complexes comme des harmoniques ou des combinaisons. Afin de caractériser

les structures moléculaires de nos matériaux, nous allons sonder les vibrations des molécules comme pour le Raman, et donc travailler dans le moyen IR.

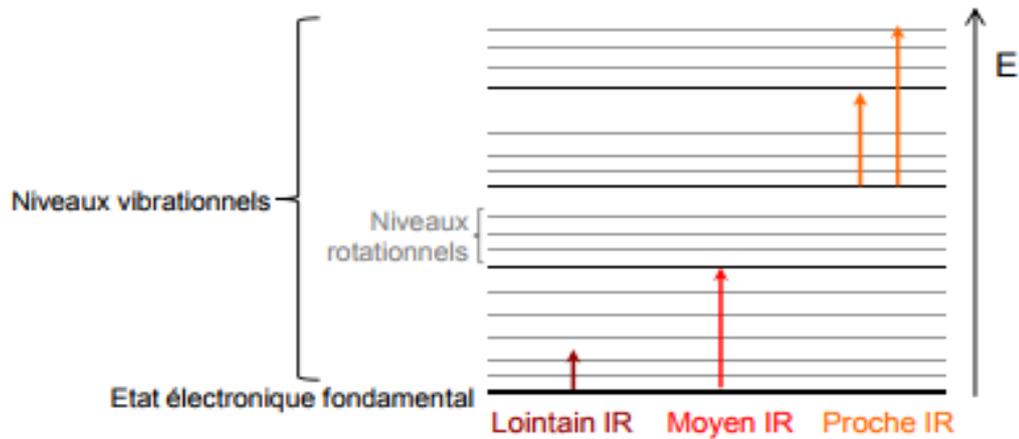


Fig.2.12 : Diagramme d'énergie d'une molécule avec les différentes transitions

Lors de l'analyse, un rayonnement polychromatique est envoyé sur le matériau. L'intensité du faisceau transmis est inférieure à celle du faisceau incident : l'échantillon a donc absorbé une partie de ce rayonnement. Le champ électromagnétique du rayonnement interagit avec les charges électriques de la molécule, entraînant une variation du moment dipolaire. Lorsque la fréquence de champ coïncide avec la fréquence de vibration de la molécule, l'interaction créée excite la vibration de certaines liaisons et donc l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice. La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement correspond à une transition permise entre deux niveaux vibrationnels de la molécule, et dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du groupement considéré. Une bande d'absorption est donc observée sur le spectre à une énergie caractéristique de la liaison et du mouvement de vibration [151,152].

2.1.9. Spectroscopie Infrarouge FTIR de la Pyridine Adsorbée

La spectroscopie FTIR de la pyridine adsorbée peut faire la distinction entre les sites de Lewis et de Brønsted. Cependant, la détermination des coefficients d'extinction molaires et donc la quantification des sites acides est souvent difficile. Comme cela a été souligné, les conditions expérimentales peuvent affecter la quantification par FTIR. Par conséquent, les coefficients d'extinction molaire et les concentrations de sites acides ont été calculés dans différentes conditions de préparation et d'adsorption des échantillons. En particulier, la mise à la terre des échantillons a été prise en compte car nous avons trouvé que les échantillons non mis à la terre peuvent être pressés plus facilement sur des disques autoportants.

La caractérisation des propriétés acides des catalyseurs fait appel à un grand nombre de molécules-sondes. La pyridine est la molécule-sonde la plus couramment utilisée pour la caractérisation de l'acidité des oxydes acides. C'est une base relativement forte qui se protone sur les sites de Brönsted (formant un ion pyridinium), se coordine aux sites de Lewis et forme des liaisons hydrogène avec des groupements OH peu acides (silanols). A ces modes d'adsorption chimique, s'ajoute une adsorption physique, que l'on doit éliminer (par traitement thermique) pour ne pas être gêné l'interprétation des spectres obtenus [153,154].

2.2. Tests catalytiques

2.2.1. Description du dispositif

La réaction de conversion du glycérol à été effectuée dans un réacteur à l'échelle du laboratoire en phase gazeuse hétérogène. Le dispositif expérimental est schématisé sur la figure 2.13.

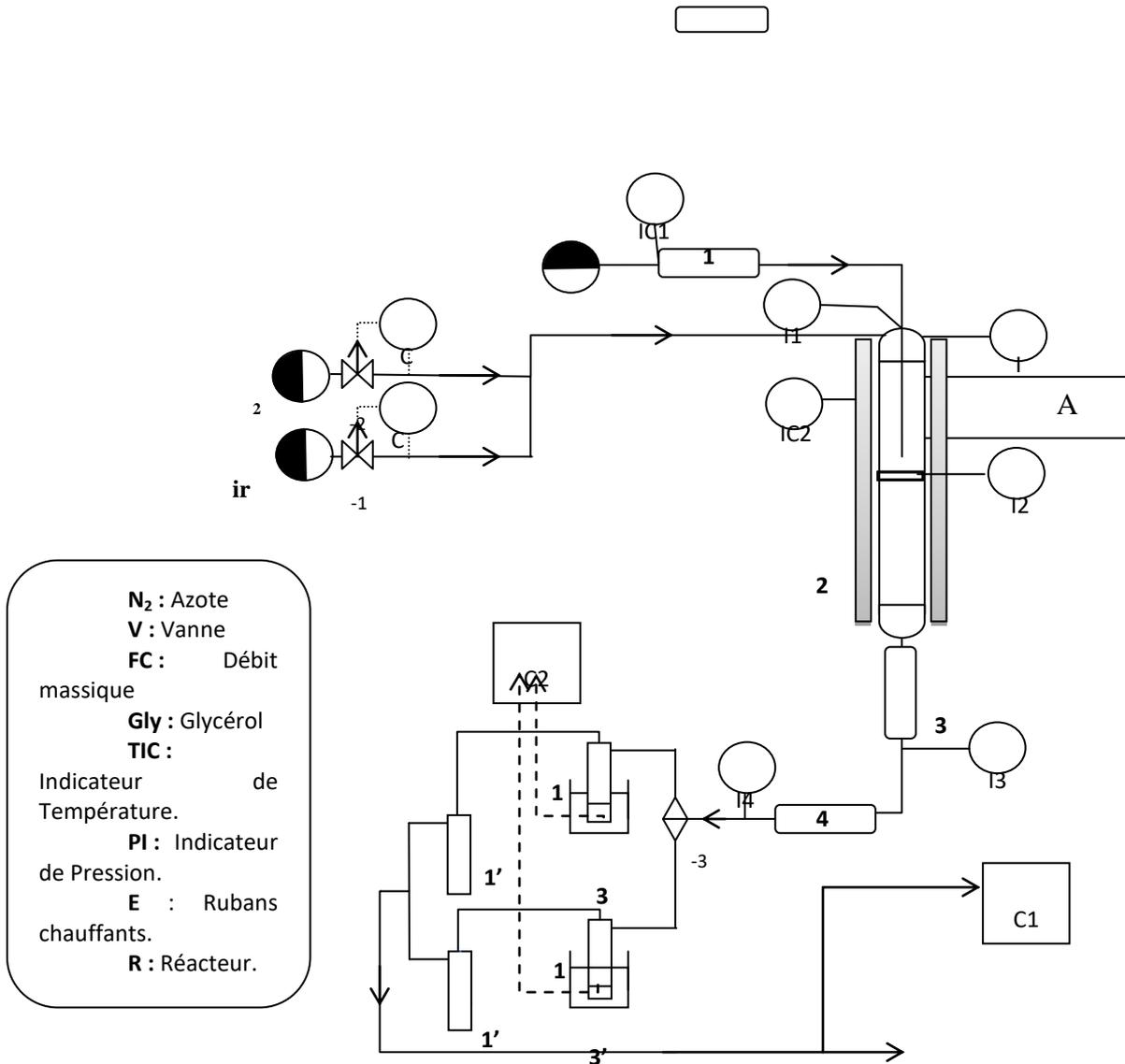


Figure 2.13 : Dispositif expérimental pour la conversion du glycérol en phase vapeur

La solution de glycérol (indiqué en abréviation Gly) est injectée au moyen d'une pompe à perfusion programmable directement dans le réacteur (R-1), à travers un conduit de diamètre 1/16 inch à 1cm au-dessus du lit catalytique. Le petit diamètre de la conduite, ainsi que la température du réacteur et la faible quantité de réactifs utilisés, garantit une évaporation rapide et complète de la phase liquide. Un indicateur de pression (PI) est utilisé pour surveiller la pression relative.

L'Air et le courant d'azote sont préchauffés par des rubans chauffants (E'1) avant d'entrer dans le réacteur. Leurs flux respectifs sont commandés par deux régulateurs massiques de débit (FC).

Le réacteur consiste en un tube en quartz d'un diamètre intérieur d'environ 0,5cm, fonctionnant à pression atmosphérique et chauffé par un plan vertical des fours tubulaires. La température de réaction est mesurée au moyen d'un thermocouple axial placé à l'intérieur du lit catalytique. Le courant d'effluent sortant du réacteur est mis à barboter à travers deux pièges 1A ou 1B placé en parallèle dans le dispositif et maintenu à une température de 0-4 °C. Le courant gazeux, contenant encore de l'azote, d'oxygène les oxydes de carbone, et les produits non condensés sont amenés à un système d'échantillonnage automatique pour la chromatographie en phase gazeuse (GC-DTC : détecteur à thermo-conduction). La phase liquide contenant du glycérol non transformé et les produits de la réaction sont analysés par chromatographie en phase gazeuse (GC-Carbowax).

Dans une expérience typique, 0,3 g de catalyseur sont chargés sous forme de granulés, avec un diamètre allant de 0,25 à 0,60 mm, mélangé directement avec une quantité de carbure de silicium(SiC) de taille supérieur à 0,6 mm pour atteindre un volume de 1,4 mL. Cette hauteur du lit catalytique est maintenue dans tous les tests catalytiques. Le débit d'admission de gaz d'écoulement est fixé à 54 mL/min. Toutes les valeurs de temps de contact sont calculées à la température ambiante. La composition d'alimentation d'entrée est: 2% en moles de glycérol, 4% en moles d'oxygène, 39% en moles d'eau, et 55% mol hélium et d'azote. Les conditions générales de réaction sont illustrées dans chaque figure ou un tableau.

2.2.2. Analyses de produits

2.2.2.1. Analyses de la phase liquide

Les analyses chromatographiques de la phase liquide ont été effectuées en utilisant un CPG **VARIAN CG3900** autosamplers équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). Une colonne apolaire **DHA CP-Sil PONA** de 100m de longueur et de diamètre 0.25mm-0.25 µm a été utilisée pour la séparation de composés condensés; la température du four a été réglée de 35 °C à 120 °C (vitesse de chauffage de 2.5 °C/min, l'étape isotherme à 35 °C, 15 min), puis à partir de 35 °C à 120 °C (vitesse de chauffage de 2.5 °C/min isotherme 55 min). Les composés ont été identifiés par l'injection d'étalons de référence purs avec différentes concentrations diluées avec l'éthanol pour le calcul de facteurs de réponse et la comparaison des temps de rétention dans les colonnes GC. L'acide valérique est utilisé comme étalon externe pour le calcul de la quantité d'hydrocarbure analysé.

Les produits de la réaction non identifiés par CPG sont analysés par GC-**MSVARIAN3900**.

2.2.2.2. Analyses de gaz

L'analyse chromatographique des gaz a été utilisée pour la séparation des produits incondensables. Les analyses chromatographiques de la phase gaz ont été réalisées en utilisant un CPGHP -6890 séries, avec deux colonnes de large calibre [155]:

« Tamis moléculaire 5A »: pour l'oxygène, CO, l' N₂ et une parcelle de silice pour le CO₂ (température du four 80 ° C).

« Porapack QS » : colonne de 3 m de long et 1/8' de diamètre externe, pour une température maximale de 275°C .cette colonne sépare les produits oxygénée comme : l'acroléine, acétone, l'acide acétique et acrylique.

2.3 Calcul des facteurs, conversion et sélectivité

Les facteurs de réponse de chaque produit sont calculés par la préparation de quatre échantillons à différent pourcentage poids : 1%, 0.75 %, 0.5% et 0.25%.

La conversion de glycérol est calculée par la relation suivante :

$$C = \frac{\textit{nombrede moledeglycerolréagit}}{\textit{nombrede moledeglycerolnonréagit} + \textit{ndeproduitsformé}} \times 100$$

La sélectivité est calculée de la forme suivante :

$$S\% = \frac{\textit{nombrede moledeproduiti}}{\textit{nombrede moledeglyceroltransformé}} \times \frac{C_i}{3} \times 100$$

C_i : représente le nombre d'atome de carbone de produit i.

Le rendement est calculé de la forme suivante:

$$Y\% = \frac{\textit{nombrede moledeproduiti}}{\textit{nombrede moledeglycerolintroduit}} \times 100$$

CHAPITRE 3: CONVERSION DU GLYCEROL SUR DES CATALYSEURS BINAIREs $x\text{Zr-Si}$ ET $y\text{W-Si}$

3. Introduction

Les catalyseurs hétérogènes sont des matériaux très complexes par rapport à leur composition et leur structure. La plupart des catalyseurs utilisés industriellement sont formés par un ou plusieurs composants actifs sous la forme de petites particules (généralement dans la fourchette de quelques nanomètres) déposées sur la surface d'un support (habituellement un oxyde), un matériau thermostable et hautement poreux avec une surface spécifique élevée et haute résistance mécanique. L'objectif principal de l'utilisation du support consiste à obtenir une dispersion optimale des composants actifs et à éviter le frittage, augmentant ainsi la durée de vie active du catalyseur. En outre et pour de nombreuses réactions, le support n'est pas un matériau inerte et le processus catalytique dépend de la combinaison de deux fonctions catalytiques: celle du composant actif et celle du support.

L'activité catalytique du matériau catalytique dépend du choix de la phase active, de sa quantité, de son état, de la présence ou non de promoteurs mais également du procédé de préparation du catalyseur.

Les catalyseurs à base de zirconium et de tungstène sont les catalyseurs les plus attractifs dans la conversion du glycérol et plus particulièrement dans sa déshydratation en acroléine mais ils sont généralement préparés par des méthodes classiques comme l'imprégnation, la Co-précipitation, ou encore la méthode sol-gel hydrolytique.

Dans la première partie de ce chapitre, nous présentons la méthode de préparation non-hydrolytique sol-gel (NHSG) de catalyseurs oxydes binaires de zirconium-silice et tungstène-silicés respectivement $x\text{Zr-Si}$ ($x=10, 20, 40$ et 100%) et $y\text{W-Si}$ ($y= 5, 15, 35, 50, 75$ et 100%), x et y représentent des pourcentages molaires. Cette préparation est suivie des résultats de leur caractérisation physico-chimiques.

Dans la deuxième partie, ces catalyseurs sont testés dans la réaction de conversion du glycérol.

3.1. Préparation des catalyseurs binaires xZr-Si et yW-Si :

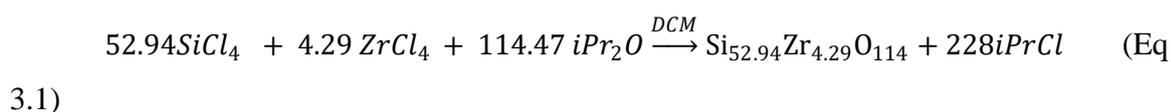
Les spécifications des précurseurs chimiques utilisés pour la préparation de nos catalyseurs sont mentionnées dans le tableau 3.1 ci-dessous :

Tableau 3.1. Précurseurs utilisés lors de la synthèse des catalyseurs

Précurseur	Pureté et Fournisseur
SiCl ₄	99.9 Sigma Aldrich
ZrCl ₄	99.9 Sigma Aldrich
WCl ₆	99.9 Sigma Aldrich
CH ₂ Cl ₂	99.9 Sigma Aldrich
ⁱ Pr ₂ O	99.9 Sigma Aldrich

3.1.1. Synthèse des catalyseurs binaires xZr-Si :

Les manipulations sont réalisées sous atmosphère d'argon dans une boîte à gants et un autoclave en acier inoxydable avec un sceau en téflon de 200 ml. Le tétrachlorure de Silice SiCl₄ et le tétrachlorure de Zirconium ZrCl₄ sont introduits en premier. Une quantité stœchiométrique d'ⁱPr₂O et 15 ml de CH₂Cl₂ sont respectivement ajoutés. Une fois fermé, l'autoclave est retiré de la boîte à gants et chauffé à 110 °C dans un four pendant quatre (04) jours, ce qui conduit à l'obtention de gels selon l'équation suivante (Eq.1) :



Le gel obtenu est lavé et filtré avec une quantité de CH₂Cl₂ afin d'éliminer ⁱPrCl formé et séché sous atmosphère inerte à une température de 110°C pendant 24 h. Les xérogels obtenus sont ensuite calcinés sous air à 500 °C pendant 3 h (vitesse de chauffe 3°C/min) [8,9].

3.1.2. Synthèse des catalyseurs binaires yW-Si :

La synthèse des catalyseurs yW-Si se fait selon le même mode opératoire que celle des catalyseurs xZr-Si, sous une atmosphère d'argon à l'aide d'une boîte à gants. Les chlorures de silice et de tungstène SiCl₄, WCl₆ sont introduits en premier dans l'autoclave, puis une quantité stœchiométrique d'ⁱPr₂O est ajoutée. Le nombre de moles d'ⁱPr₂O est calculé de telle sorte que le nombre de groupements ⁱPr dans l'ⁱPr₂O est égal au nombre total de chlorure dans les précurseurs. Enfin, le solvant (15 ml de CH₂Cl₂) est ajouté au mélange. On chauffe la solution obtenue à 110 °C pendant 24h sous pression autogène (environ 0,7 MPa). Après

refroidissement à la température ambiante, le gel est lavé avec CH_2Cl_2 et séché sous flux d'argon dans la boîte à gants. Le xérogel est ensuite broyé dans un mortier et calciné dans un four à moufle pendant 3 h à 500 °C (vitesse de chauffe de 3°C /min)[8,9].

3.2 Caractérisation physico-chimique de catalyseurs binaires xZr-Si

Différentes analyses physico-chimiques sont effectuées sur les échantillons préparés: la mesure de la surface spécifique et du volume poreux, la diffraction des rayons X, la composition par EDX (MEB), la spectroscopie RAMAN, la spectroscopie FTIR, la mesure de l'acidité par TPD d'ammonium et/ou par FTIR de la pyridine adsorbée.

3.2.1 Composition et propriétés texturales :

Les teneurs en silice et zirconium sont vérifiées par spectroscopie SEM (analyse EDX) et les propriétés texturales (surface spécifique, volume poreux et diamètre de pores) sont étudiées par adsorption d'azote. Les résultats de ces mesures sont résumés sur le tableau 3.2 qui suit.

Tableau 3.2. Composition chimique et propriétés texturales des échantillons xZr-Si préparés par la méthode NHSG.

Catalyseurs	EDX composition Zr /Zr+Si	S_{BET} (m^2/g)	Diamètre de pores (Å°)	Volume poreux $V_{\text{P}}(\text{cm}^3\text{g}^{-1})$
00Zr-Si	-	583	119	1,28
10Zr-Si	10.07	334	42	1,20
20Zr-Si	19.62	274	30	0,56
40Zr-Si	37.89	233	21	0,25
100Zr-Si	100	50	45	0,11

Les résultats d'EDX montrent que le rapport expérimental correspond bien au rapport théorique et donc la méthode sol gel non hydrolytique fournit un bon contrôle sur la composition finale des oxydes mixtes (Annexe).

- Adsorption d'azote N_2 :

Environ 100 mg d'échantillon sont soumis à un traitement d'activation qui consiste en un dégazage sous vide ($\approx 10^{-6}$ bar) à 90 °C pendant 1 heure puis à 120 °C pendant 8 heures (jusqu'à obtention d'une pression résiduelle de $2,6 \times 10^{-6}$ bar). Cette procédure permet

d'éliminer l'eau et les vapeurs emprisonnées dans les pores des solides. La cellule d'analyse est alors remplie de gaz inerte puis refroidie par un bain d'azote liquide. La pression partielle d'azote est alors augmentée progressivement dans la cellule par paliers dans l'intervalle P/P_0 (0,001 à 0,995) et le volume gazeux adsorbé est enregistré. Le nombre de points est de 56 et le temps d'équilibre est de 10 secondes. Une fois que la pression partielle d'azote est égale à la pression atmosphérique, l'azote adsorbé est désorbé progressivement par paliers. Les données ont été traitées suivant la méthode décrite par Barrett, Joyner et Halenda (BJH). La figure 3.1 schématise les isothermes obtenues sur les échantillons $x\text{Zr-Si}$ ($x=10, 20, 40, 100\%$).

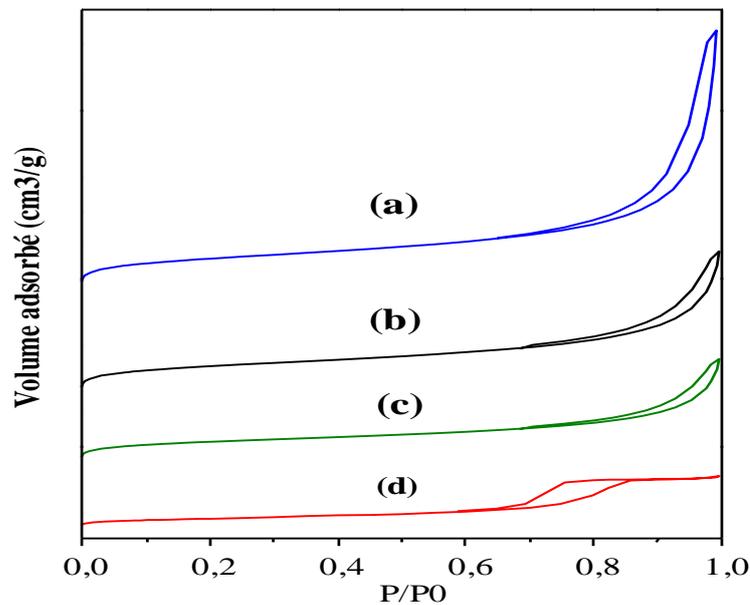


Figure 3.1 : Isothermes d'adsorption-désorption obtenues sur les échantillons $x\text{Zr-Si}$.

(a): 10Zr-Si ; (b) 20Zr-Si ; (c) : 40Zr-Si ; (d) 100Zr-Si

L'exploitation de ces isothermes a conduit à la mesure quantitative des paramètres texturaux de ces échantillons (surface spécifique, diamètre moyen des pores et volume poreux) présentés dans le tableau 3.2.

On observe que la surface spécifique et le volume poreux sont relativement élevés mais fortement dépendants du rapport Zr/Si. Ainsi, les surfaces et les volumes de pores des échantillons diminuent considérablement lorsque la teneur en ZrO_2 dans les échantillons oxydes mixtes Zr-Si augmente. Pour l'échantillon de silice pur (00Zr-Si) dont l'isotherme n'est pas représentée ici, la surface spécifique est de $583 \text{ m}^2/\text{g}$. Cette surface diminue avec la teneur en ZrO_2 dans les échantillons $x\text{Zr-Si}$ pour atteindre la valeur de $50 \text{ m}^2/\text{g}$ pour l'échantillon ZrO_2 pur (100Zr-Si).

Les échantillons xZr-Si présente un isotherme d'adsorption de type IV [136] caractérisé par une condensation capillaire dans l'intervalle $0,7 < P/P_0 < 1$. La forme des hystérésis obtenues indique que les échantillons 10ZrSi, 20Zr-Si et 40Zr-Si possèdent une structure mésoporeuse avec une taille des pores qui diminue avec l'augmentation de la teneur en ZrO_2 . Les diamètres moyens de pores sont dans la plage de mésopores, entre 40 et 20 Å.

3.2.2 Analyses de diffraction des rayons X (DRX)

Les solides sont finement broyés et placés dans le porte-échantillon. La poudre est compressée de manière à présenter une surface la plus lisse possible. La figure 3.2 donne les spectres DRX obtenus sur les échantillons xZr-Si.

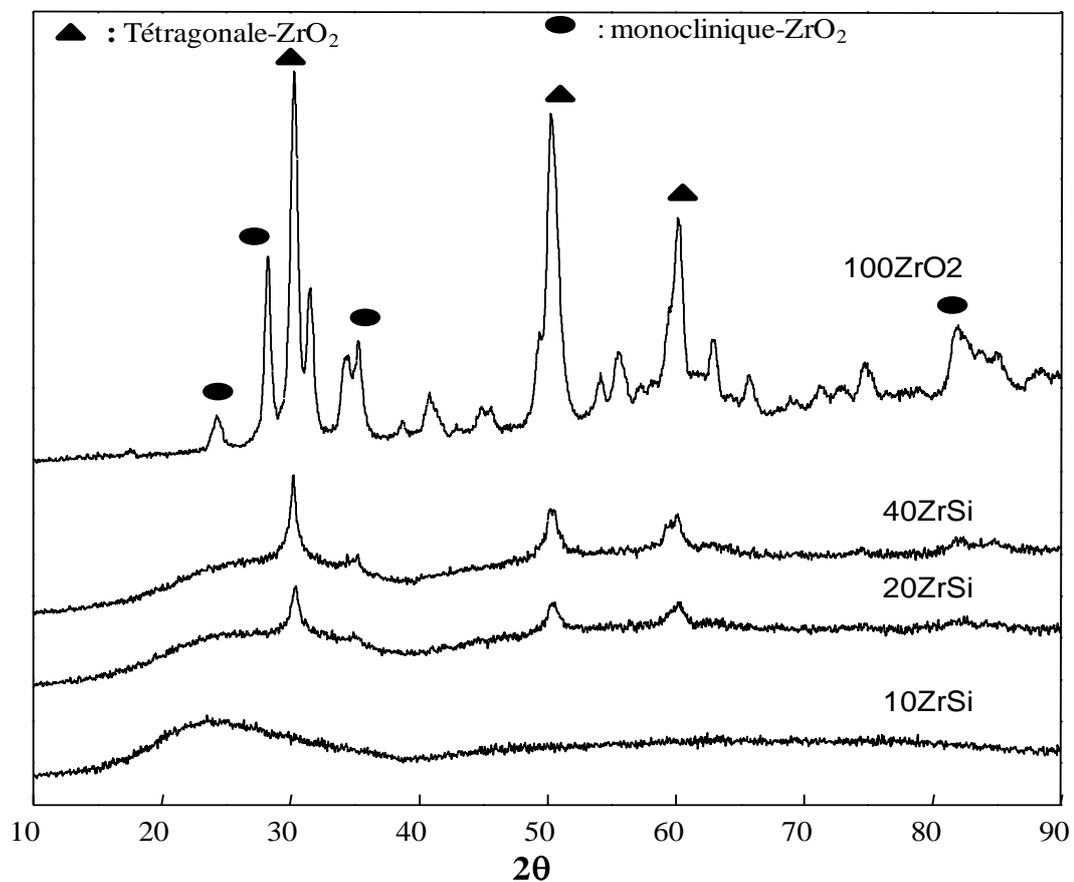


Figure 3.2 : Spectres de diffraction des rayons X des échantillons 10, 20, 40 et 100 % Zr-Si.

L'analyse de ces spectres montre que la composition chimique des différents xérogels a une influence directe sur leur cristallisation. L'échantillon 10Zr-Si reste amorphe. Pour les échantillons 20Zr-Si, 40Zr-Si, la principale phase cristalline observée est la phase tétragonale ($2\theta = 30,3^\circ$; $50,27^\circ$ et $60,2^\circ$) [156,157]. L'intensité des pics de cette phase tétragonale augmente avec le taux de zirconium dans l'échantillon xZr-Si. D'autres bandes

attribuées à la phase de ZrO_2 monoclinique apparaissent à $2\theta = 31^\circ$, 28° et 60° [157,158] dans l'échantillon avec 100% de zircone. On peut déduire que l'insertion de la silice dans la zircone augmente la température de cristallisation de zircone et inhibe la formation de la phase monoclinique. Il est à rappeler que la méthode de préparation utilisée assure une bonne dispersion de la zircone dans la structure de la silice. Des travaux [159-161] ont montré que la silice reste amorphe jusqu'à très haute température où elle se transforme alors en cristobalite à $1500^\circ C$.

3.2.3 Spectrométrie à Transformée de Fourier FTIR

La caractérisation des échantillons $xZr-Si$ préparés par la méthode xérogel est complétée par spectroscopie Infrarouge. Cette dernière permet de détecter les différentes liaisons entre les atomes de l'oxyde mixte $xZr-Si$. La Figure 3.3 présente les spectres infrarouges obtenus sur les échantillons $xZr-Si$ calcinés à $500^\circ C$. Ces spectres FTIR sont enregistrés dans la gamme spectrale de $400-4000\text{ cm}^{-1}$.

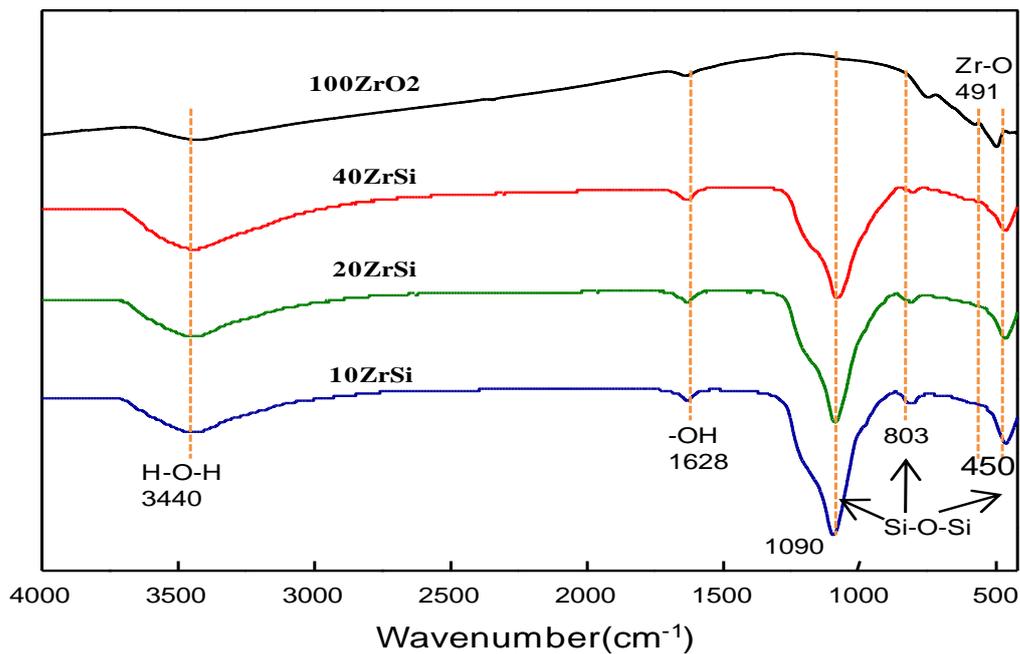


Figure 3.3 : Spectres FTIR des catalyseurs de 10Zr –Si, 20Zr –Si, 40Zr –Si et 100Zr-si

Les spectres IR montrent trois pics différents : un pic aigu à 1090cm^{-1} , une bande faible à 803 cm^{-1} , et une bande à 450 cm^{-1} qui sont attribués aux vibrations d'étirement asymétriques de Si-O-Si. [162]. L'intensité des bandes caractéristiques des liaisons Si-O-Si diminue avec l'augmentation de la charge de zircone. Le signal relié à la présence de l'oxyde de zircone est caractérisé par une bande à 491 cm^{-1} attribuable au mode d'élongation Zr-O qui est présent seulement dans le catalyseur pure ZrO_2 est absent dans le reste des catalyseurs.

Pour les catalyseurs mixtes xZr-Si, aucun pic indiquant la présence de liaisons Si-O-Zr n'est présent sur ces spectres [157,158].

Tous les catalyseurs montrent une bande à 1628 cm^{-1} attribuée à la réflexion H-O-H des molécules d'eau physisorbé [163]. Un autre pic représentant les groupements OH est observé à 3440 cm^{-1} [164,165]. Les bandes RAMAN de zircone et de silice ne sont pas détectées selon les résultats de cette analyse.

3.2.4 Mesure de l'acidité par thermo désorption programmée d' NH_3 et par FTIR de la pyridine adsorbée

Afin de quantifier et de détecter le type d'acidité (Lewis ou Bronsted), les échantillons xZr-Si préparés, sont caractérisés par thermodésorption programmée de la pyridine et de l'ammoniac préalablement adsorbés selon le mode opératoire décrit au chapitre 2. L'exploitation des spectres de cette thermo désorption a conduit aux résultats présentés dans le tableau 3.3.

Tableau 3.3 : Acidité totale et type d'acidité des échantillons xZr-Si.

Echantillons	Acidité de Bronsted (μmol d'ion pyridium /g)	Acidité de Lewis (μmol d'ion pyridium /g)	Bronsted +Lewis	Pyridine total ($\mu\text{mol/g}$)	NH_3 total (μmol NH_3/g)
0Zr-Si	nd	Nd	nd	nd	107
10Zr-Si	12,61	41,23	0,23	53,85	859,9
20Zr-Si	15,54	100,39	0,13	115,93	nd
40Zr-Si	26,90	182,03	0,12	208,94	1017,7

100Zr-Si	nd	Nd	nd	nd	nd
----------	----	----	----	----	----

Les spectres de la TPD de l' NH_3 obtenus sur les catalyseurs 0Zr-Si, 10Zr-Si et 40Zr-Si à des températures comprises entre 100 et 500 °C sont présentés dans la figure 3.4. Les résultats montrent un pic large compris entre 100 et 400°C ce qui indique la désorption d'une quantité importante de NH_3 . Par exemple, une quantité de 244 μmol d' NH_3 par gramme de catalyseur est désorbé entre 300-400°C pour le catalyseur 10Zr-Si ce qui traduit la présence des sites acides forts. Cette quantité est presque nulle pour la silice.

L'intensité des pics augmente avec l'augmentation de la fraction de ZrO_2 dans les catalyseurs. L'acidité totale normalisée par gramme de matériau augmente progressivement avec l'augmentation de la charge de zircon malgré la diminution de la surface spécifique.

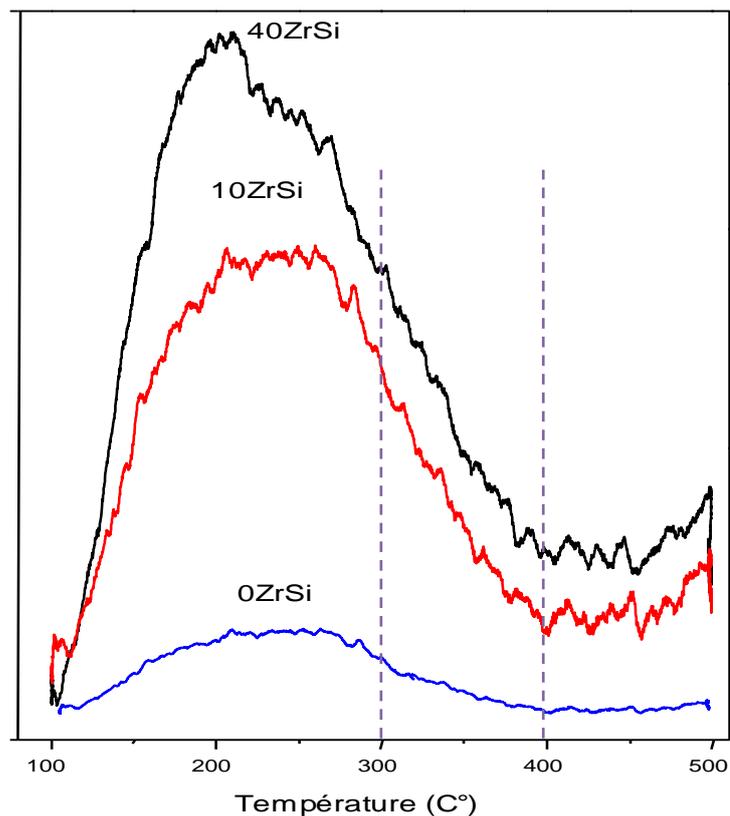


Figure 3.4: TPD de l' NH_3 des échantillons 0Zr-Si, 10Zr-Si et 40Zr-Si.

Les spectres FTIR de la pyridine adsorbée sont présentés sur la figure 3.5. La présence des pics à 1445 cm^{-1} indiquent la coordination de la pyridine sur les sites acides de Lewis, tandis que les pics à 1545 cm^{-1} , sont attribués aux ions pyridinium résultant de la liaison de la pyridine sur les sites acides de Bronsted. Les pics à 1490 cm^{-1} sont attribués à la présence des sites acides de Lewis et de Bronsted. Pour quantifier respectivement les sites

acides de Lewis et de Bronsted, les surfaces sous les bandes à 1445 cm^{-1} et 1540 cm^{-1} sont intégrées [166].

On remarque que le rapport Bronsted/Bronsted+Lewis diminue avec l'augmentation de la charge de zircone par contre l'acidité totale mesurée par la pyridine totale adsorbée augmente avec l'augmentation de la charge de zircone ce qui traduit que l'augmentation de Zr dans le catalyseur xZr-Si favorise l'acidité de Lewis.

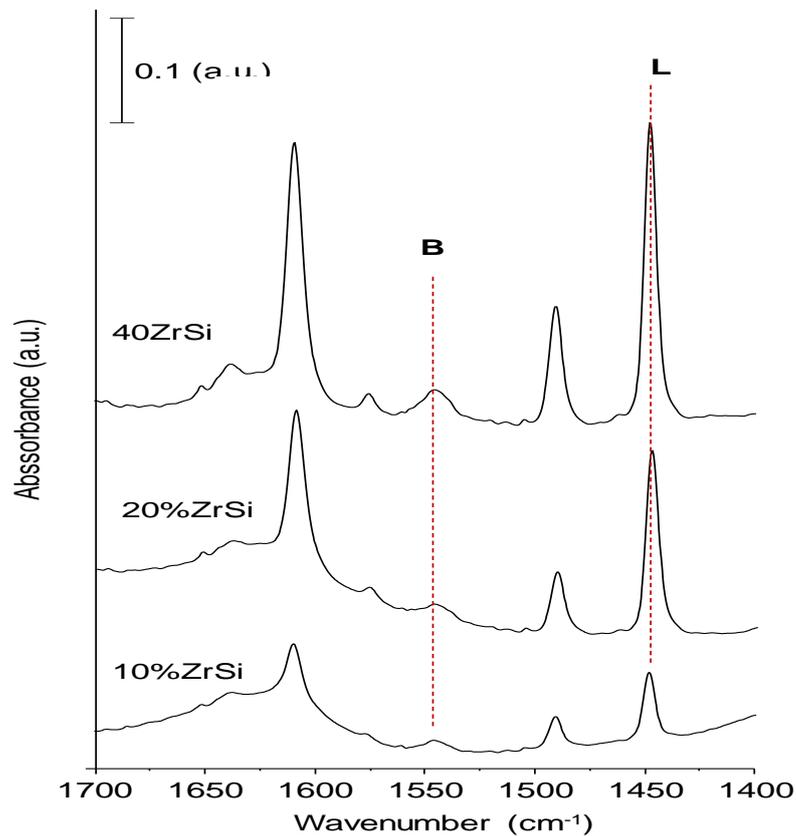


Figure.3.5 : FTIR du spectre de pyridine adsorbé sur les matériaux xZr-Si.

3.2.5 Spectroscopie XPS

La composition de surface des catalyseurs est étudiée par XPS. Les résultats principaux de XPS sont présentés de manière comparative dans la figure 3.6. Dans le cas général, les échantillons doivent montrer un doublet Zr 3d avec des bandes d'énergie (BE) à 182,7 et 185,2 liés à ZrO_2 . Dans notre cas et pour les oxydes mixtes xZr-Si, le doublet Zr 3d apparaît à un composant énergétique légèrement supérieur (183,4 et 185,9) ce qui suggère la présence d'espèces Zr (IV) liées à une espèce plus attrayante aux électrons, à savoir la formation de ponts Si-O-Zr [167]. L'énergie de liaison du pic Si 2p (dans la plage de 103,5 et 103,7 eV) peut être liée à l'oxyde de silice SiO_2 . (Figure 3.5) qui correspond aux valeurs rapportées dans la littérature.

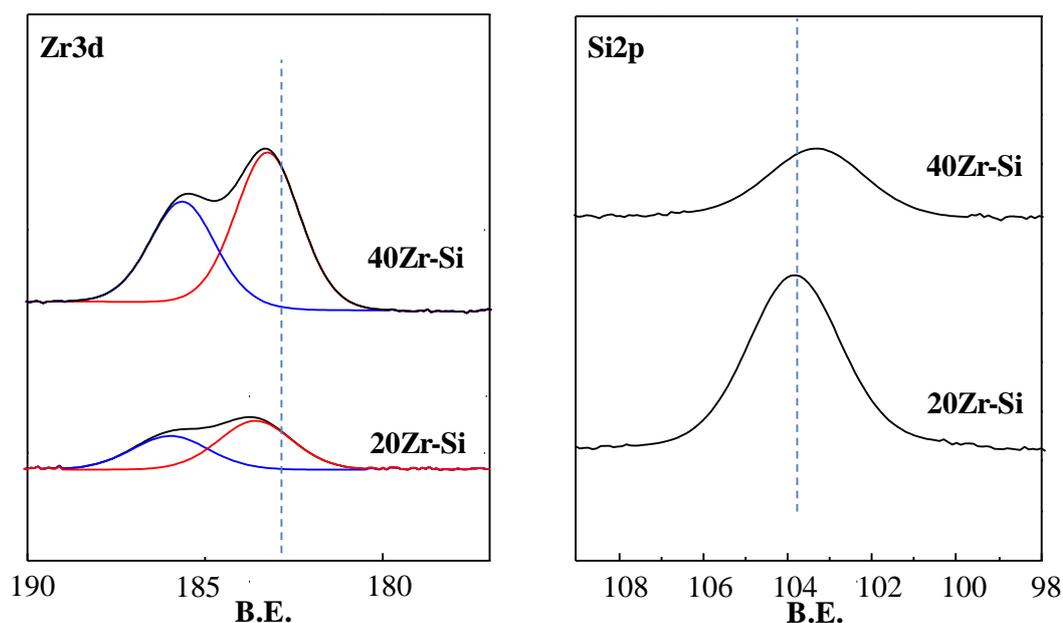


Figure. 3.6 : Spectres XPS des matériaux xZr-Si.

3.3 Caractérisation physico-chimique de catalyseurs binaires yW-Si

Au même titre que les échantillons xZr-Si, les échantillons yW-Si préparés par la méthode sol-gel non hydrolytique sont caractérisés par différentes techniques physico-chimiques.

3.3.1 Composition et propriétés texturales

Les teneurs en silice et en tungstène ont été vérifiées par spectroscopie SEM par analyse EDX. Les résultats de ces mesures sont résumés sur le tableau 3.4. On montre que la teneur pondérale expérimentale correspond bien à la teneur théorique et donc la méthode NHSG fournit un assez bon contrôle sur la composition finale des oxydes mixtes.

Tableau 3.4. Composition chimique et propriétés texturales des échantillons yW-Si préparés par la méthode NHSG.

Catalyseurs	EDX composition W/W+Si	S_{BET} (m^2/g)	Volume poreux V_P ($cm^3 g^{-1}$)	Diamètre de pores ($Å$)
-------------	------------------------	-----------------------	---------------------------------------	---------------------------

5W-Si	3,0	773	1,07	26
15W-Si	13,8	474	1,47	57
35W-Si	31,9	276	0,83	53
50W-Si	55,5	140	0,23	66
75W-Si	72,3	67	0,19	114
100W-Si	100	30	0,16	72

- Mesure de la surface spécifique (BET), de la distribution de la taille des pores et du volume poreux

La figure 3.7 schématise les isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote obtenues sur les échantillons yW-Si (x=5, 15, 35 et 100%). Les isothermes d'adsorption et de désorption des échantillons 50WSi et 75WSi sont présentés sur les figures S1-S2(annexe). Tous les échantillons présentent une isotherme d'adsorption de type IV avec une forme de l'hystérésis qui suggère un ordre mésostructural élevé et des pores étroits[136]. L'exploitation de ces isothermes a conduit à la mesure quantitative des paramètres texturaux de ces échantillons (surface spécifique, diamètre moyen des pores et volume poreux) présentés dans le tableau 3.4.

À partir de ces résultats on note que la surface spécifique de l'échantillon yW-Si diminue avec l'augmentation de la teneur en W. L'échantillon avec 5% en W (5W-Si) présente la surface spécifique la plus élevée, par contre l'oxyde tungstène pure (100W-Si) présente la surface la plus faible ($773\text{m}^2/\text{g}$ et $30\text{m}^2/\text{g}$ respectivement).

Le volume mésoporeux des pores est très important (entre $1,47$ et $0,16\text{cm}^3\text{g}^{-1}$) et le volume microporeux est nul. Les diamètres de pores moyens présentés dans le tableau 3.4 sont dans la plage de mésopores, c'est-à-dire de 3 et 11 nm.

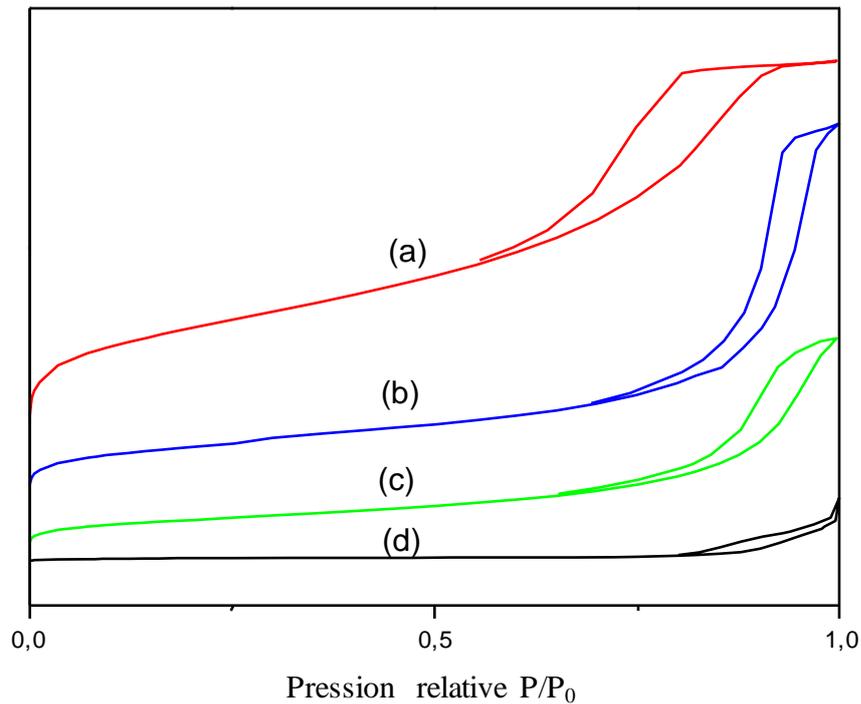


Figure 3.7 : Isotherme d'adsorption-désorption de (a) :5W-Si ,(B)15W-Si ,(C)35W-Si et (D)100WO_x respectivement.

3.3.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) et par transmission (TEM)

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet quant à elle d'observer la morphologie des particules de catalyseur et notamment de déterminer la taille des particules. La Figure 3.8 montre des images des catalyseurs yW-Si sur lesquelles il apparaît clairement que des petites particules de tungstène détaillées moyenne de l'ordre de 5-10nm formées de manière aléatoire. D'autre part pour le catalyseur 35W-Si, on note la présence des particules sous forme des bâtonnets qui pourraient être attribués à la présence de tungstène hexagonal. La figure 3.10 présente des micrographies électroniques à transmission des matrices SiO₂ et SiO₂-WO₃ (5W-Si et 35W-Si) figure 3.10, images a, b et c respectivement.

Ces images TEM de silice et de tungstène montrent la présence d'une structure poreuse claire dans les trois échantillons. Le tungstène et le silicium sont répartis de manière homogène dans la matrice 5W-Si et 35W-Si selon le schéma de diffraction électronique (SAED) des matrices (figure 3.9). Une bonne distribution granulométrique est estimée par microscopie TEM selon la figure 3.10.b et 3.10.c (la présence des raies blanches).

Les résultats estimés par TEM sont en bon accord avec les résultats obtenus par BJH et ont confirmé la présence d'une mésoporosité. La modification dans le paramètre de réseau

cristallin pourrait donner quelques indications sur la taille des cristaux et les perturbations structurales.

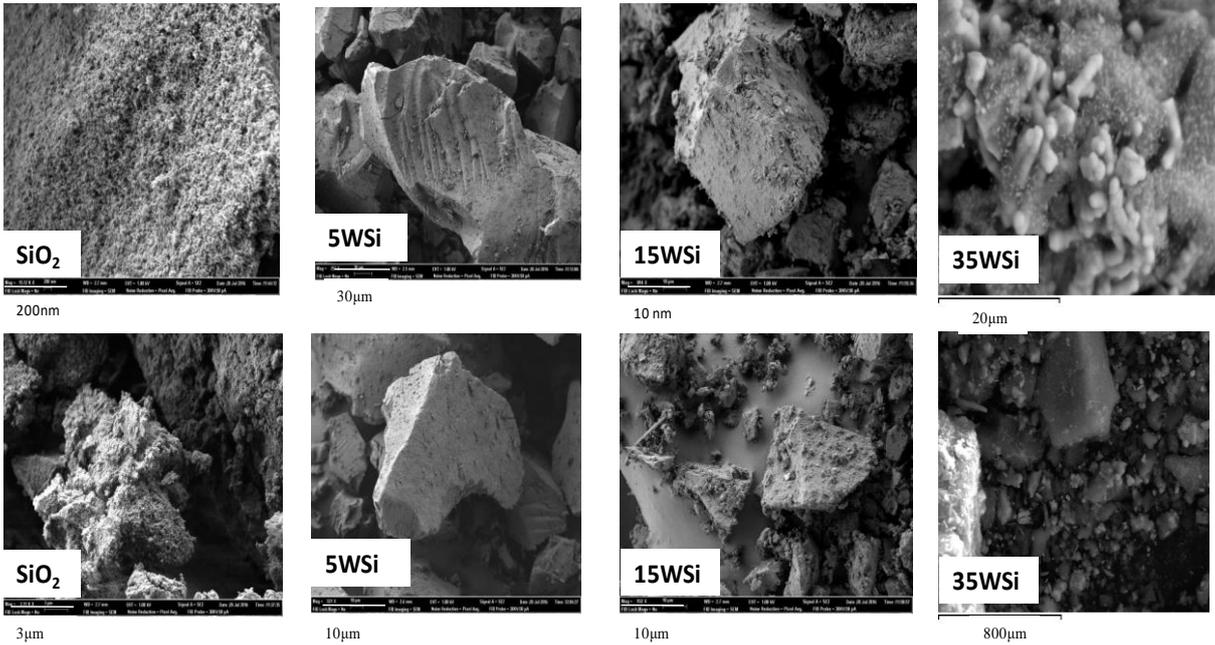


Figure 3.8 : Microscopie électronique à balayage du matériaux SiO_2 , 5W-Si, 15W-Si et 35W-Si

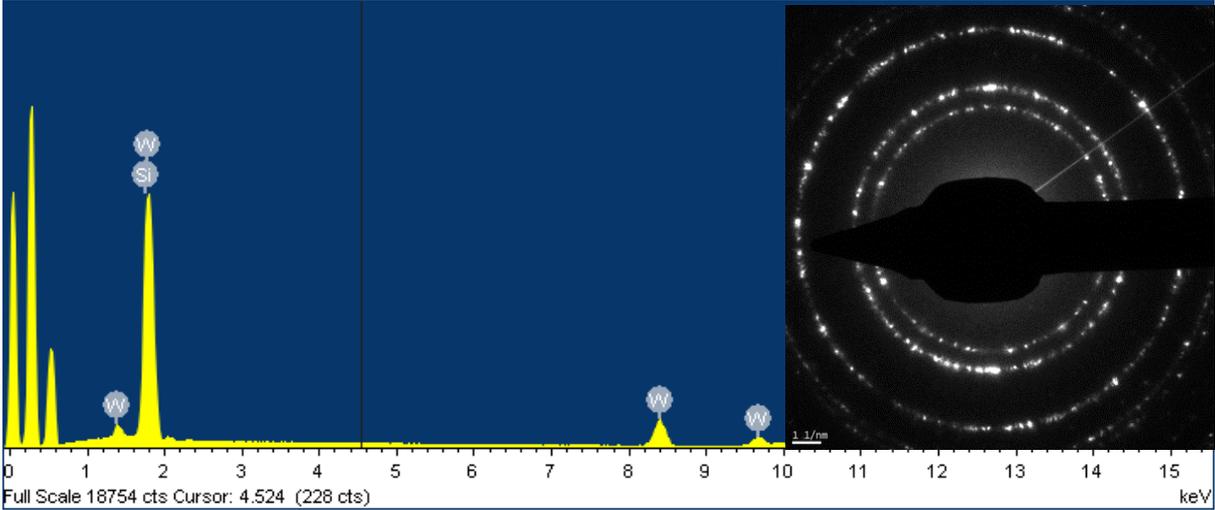


Figure 3.9 : Spectre EDX et SAED pour le catalyseur 35WSi.

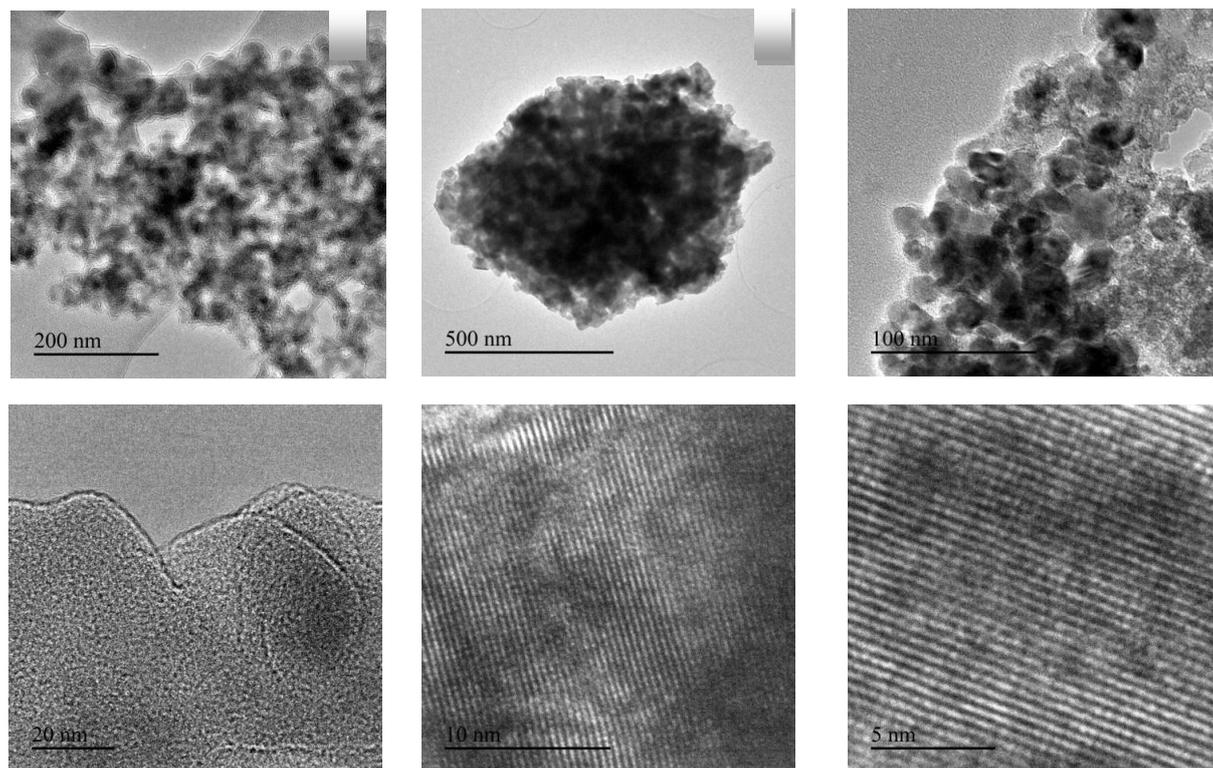


Figure 3.10 : Microscopie électronique à transmission des matériaux

a : SiO_2 , b:5W-Si ; c : 35W-Si

3.3.3 Diffraction des rayons X (DRX)

La structure cristalline des catalyseurs NHSG avec différentes quantités de WO_3 est déterminée par diffraction des rayons X (XRD). Les diffractogrammes de rayons X des catalyseurs sont présentés respectivement sur les figures 3.11.

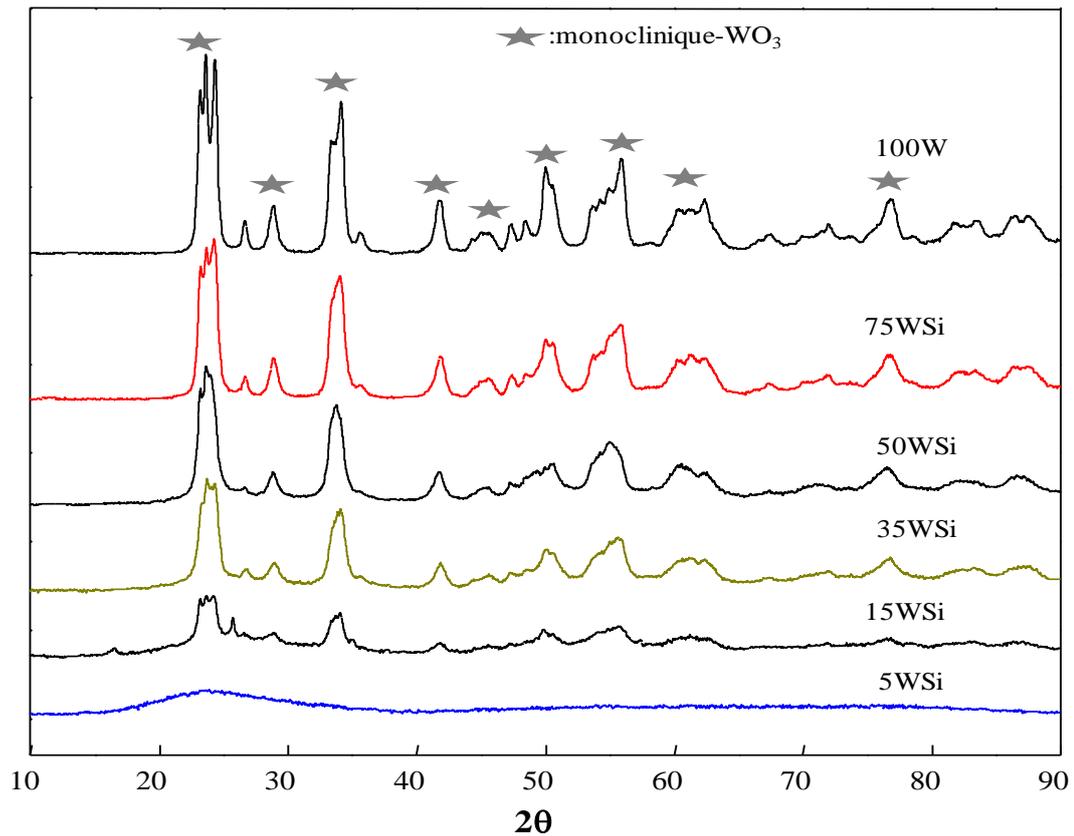


Figure 3.11 : Spectres de diffraction des rayons X des catalyseurs 5,15,35 ,50,75 et 100 W-Si respectivement.

A partir des résultats, on détecte les phases monocliniques de WO_3 ($2\theta = 23.12^\circ, 23.60^\circ, 31^\circ, 24.38^\circ$ et 31°). A partir du spectre de l'échantillon 15W-Si, On peut voir aussi que l'intensité du pic de WO_3 augmente avec le chargement WO_3 [168]. D'autres pics sont observés ($2\theta = 32^\circ, 44^\circ, 48^\circ, 55^\circ$ et 75°) et peuvent être facilement indexés à la phase WO_3 monoclinique [168]. Certains pics de faibles intensités détectés à $16,4$ et $25,62^\circ$ sur l'échantillon de 15WSi sont attribués à l'acide de tungstène [169]. La faible intensité des réflexions WO_3 pour l'échantillon 5WSi peut avoir plusieurs raisons. En effet, des petites tailles de particules WO_3 ou encore la présence d'une phase amorphe peuvent conduire à ce résultat.

3.3.4 Spectroscopie RAMAN

Pour élucider la nature des liaisons métal-oxygène dans les échantillons d'oxydes mixtes $yW-Si$, des études de spectroscopie vibratoire sont faites. La figure 3.12 montre les spectres Raman obtenus pour les différents échantillons étudiés.

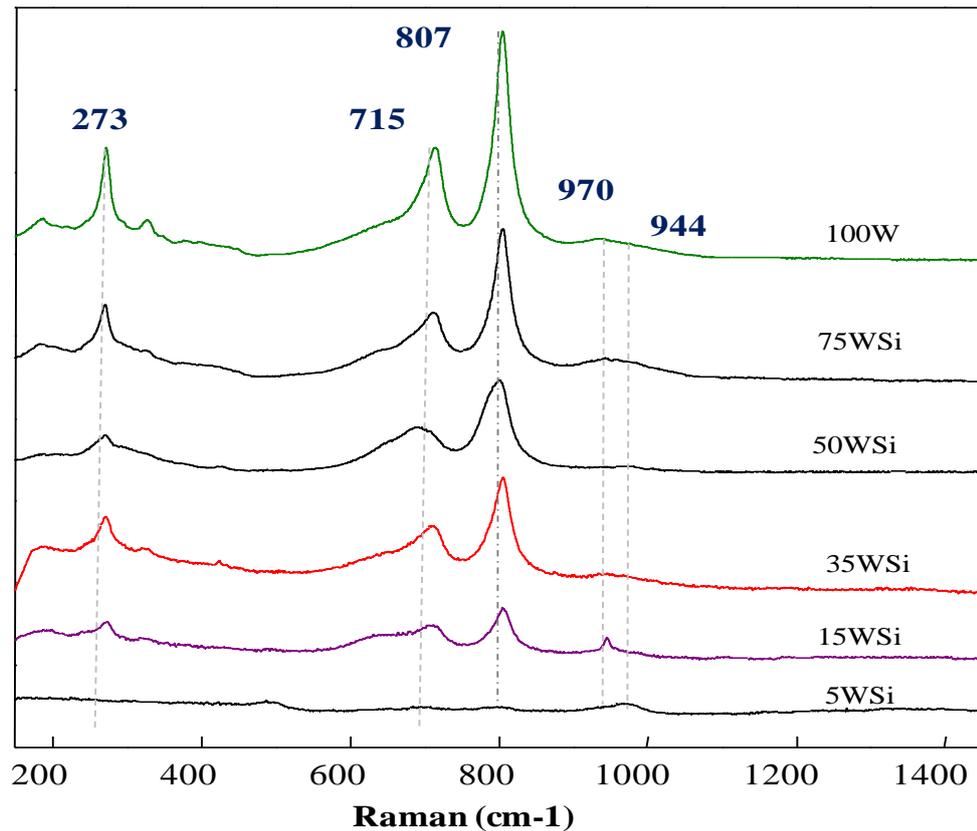


Figure 3.12 : Spectres RAMAN des catalyseurs 5, 15, 35, 50, 75 et 100W-Si .

Les spectres Raman des catalyseurs γ W-Si montrent des bandes majeures à 807 et 715 cm^{-1} attribuées aux nanoparticules WO_3 cristallines [163, 170]. L'intensité de ces bandes augmente avec la charge de WO_3 . La bande à 970 cm^{-1} est associée à des fréquences d'étirage W=O alors que celle à 273 cm^{-1} est attribuée au mode de réflexion correspondant à W-O-W [163, 170]. Une bande de faible intensité à 326 cm^{-1} peut être détectée lorsque le chargement WO_3 est élevé (échantillons 100W et 75W-Si) attribuée également aux particules cristallines WO_3 [170].

3.3.5 Spectrométrie de Transformé de Fourier FTIR

L'analyse par spectroscopie Infra Rouge à transformée de Fourier a conduit aux spectres présentés sur la figure 3.13 qui suit.

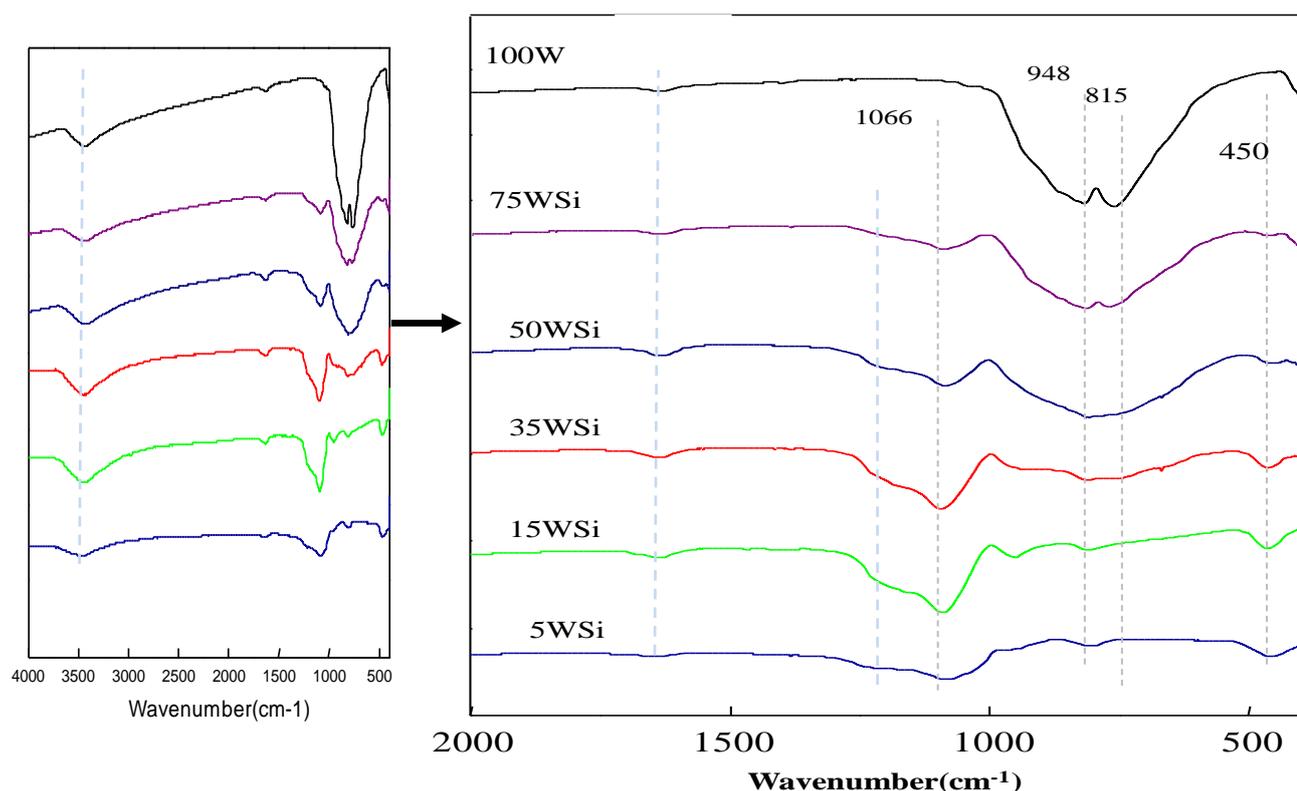


Figure 3.13: Spectres de FTIR des catalyseurs de 5% WSi, 15% WSi, 35% WSi, 50% WSi, 75% WSi et WO_3

Sur ces spectres, des changements intensifs sont observés. La présence de deux bandes caractéristique de tungstène la première à 815cm^{-1} correspond à la vibration de W-O-W et la deuxième à 948cm^{-1} correspond aux vibrations symétriques et asymétriques de W=O [163], L'intensité de ces pics augmente avec l'augmentation de la charge de tungstène et les bandes s'élargissent. Certaines bandes d'absorption liées à la présence de SiO_2 sont également détectées: la bande de vibration à 450cm^{-1} , une bande large attribuable au mode de flexion de Si-O à 1066cm^{-1} qui commence à diminuer pour une charge supérieure à 35% de tungstène et une faible bande attribuable au mode d'étirement asymétrique de Si-O-Si à 1180cm^{-1} [165].

Les modes de flexion des molécules d'eau sont observés autour de 3450cm^{-1} dans tous les catalyseurs. Tandis que la bande à 1630cm^{-1} indique l'existence de l'eau moléculaire physisorbée à la surface du catalyseur est observée [164].

3.3.6 Mesure de l'acidité par TPD de NH_3 et par FTIR de la pyridine adsorbée

Les résultats de la mesure de l'acidité totale des catalyseurs xWSi déterminée par TPD- NH_3 et le type d'acidité (Lewis ou Bronsted) déterminé par FTIR après adsorption de

pyridine sont présentés sur le tableau 3.5 qui suit. Les spectres TPD–NH₃ ainsi que ceux de FTIR de la pyridine adsorbée sont représentés respectivement sur les figures 3.14 A,B.

Tableau 3.5 : Mesure de l'acidité totale et du type de l'acidité des échantillons W-Si.

Catalyseurs	Acidité de Bronsted (μmol d'ion pyridium /g)	Acidité de Lewis (μmol d'ion pyridium /g)	$\frac{B}{(B+L)}$	PY total (μmol py/g)	TPD total (μmol NH ₃ /g)	TPD total (μmol NH ₃ /m ²)
5WSi	16.0	55.7	0.19	71.7	454.8	0.6
15WSi	23.4	56.9	0.21	80.3	563.7	1.2
35WSi	28.0	59.2	0.29	87.2	371.2	1.3
50WSi	11.2	74.1	0.15	85.3	Nd	nd
100W	Nd.	Nd.	Nd	Nd.	57.2	1.9

Les résultats du TPD montrent un pic aigu entre 100 et 200°C, relatif à la désorption d'NH₃ qui s'atténue après 250°C avec une intensité qui dépend de la quantité de W sur le catalyseur. Par exemple pour le catalyseur 5WSi une quantité de 243 μmol de NH₃ par gramme de catalyseur est désorbé dans l'intervalle de température 100-200°C ce qui traduit de l'existence d'une acidité moyenne. Cette quantité est faible pour le tungstène pur. L'intensité des pics augmente avec l'augmentation de la fraction de WO₃ dans les catalyseurs, l'acidité totale par gramme de matériau augmente progressivement avec l'augmentation de la charge de tungstène.

Sur les spectres FTIR (figure 3.14.B), les bandes à 1445 cm⁻¹ indiquent la coordination de la pyridine sur les sites acides de Lewis tandis que les bandes à 1545 cm⁻¹ sont attribuées à la liaison des ions pyridium aux sites acides de Bronsted. Les bandes à 1490 cm⁻¹ sont liées aux sites acides de Lewis et Bronsted [166]. La quantification des sites acides respectivement de Bronsted et de Lewis est réalisée par la mesure de la bande correspondante. Les résultats montrent que l'augmentation de la charge W dans les catalyseurs yW-Si entraîne une augmentation de l'acidité de Lewis et par conséquent une diminution du rapport $\frac{B}{(B+L)}$ pour une charge supérieure de 35% de tungstène.

On peut observer que le nombre de sites acides par gramme pour yW-Si suit l'ordre: 15WSi ~ 5WSi > 35WSi ~ 50WSi > 100W. Le nombre total de sites acides par unité de surface va dans le sens inverse.

Autrement dit, quand la charge de WO₃ augmente les valeurs l'acidité totale diminue par unité de masse de catalyseur mais augmente par unité de surface de catalyseur.

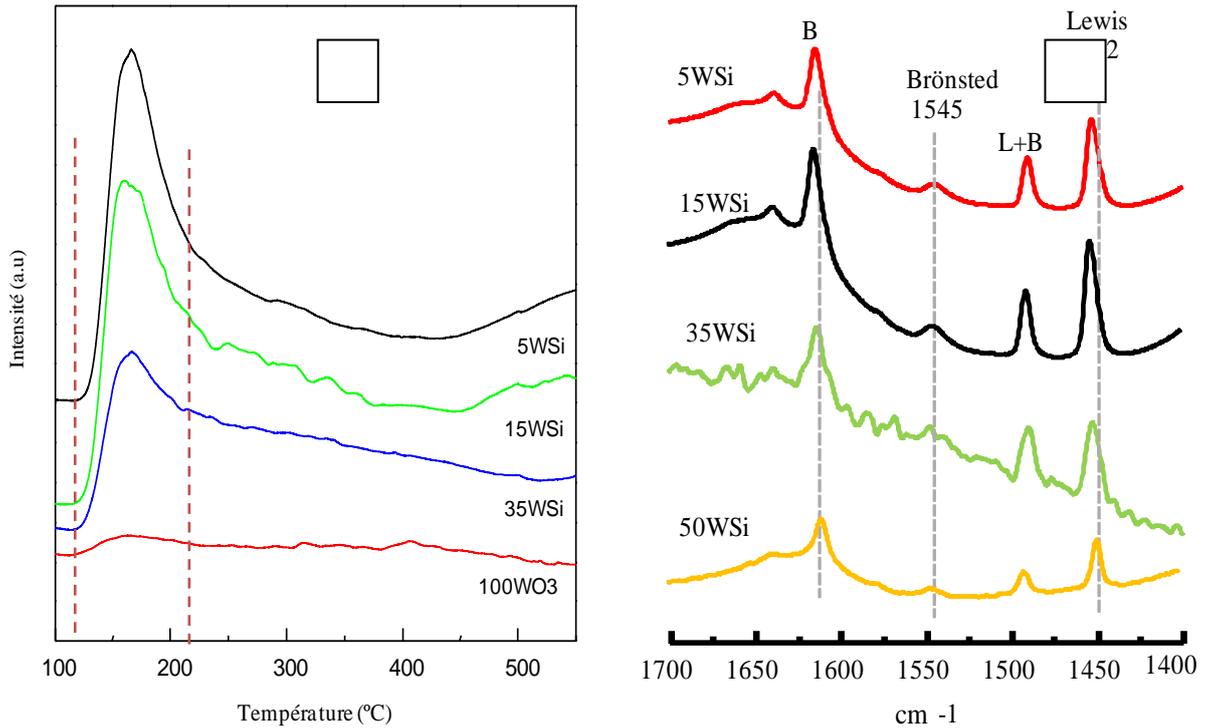


Figure. 3.14 : (A) TPD de NH₃ de catalyseurs à différents pourcentage de tungstène.

(B) FTIR du spectre de pyridine adsorbé sur les matériaux yW-Si.

Ce résultat confirme les travaux de Dalil et al [166] qui selon eux les cristaux de WO₃ sont responsable de l'acide de Lewis tandis que les sites de WO_x dispersés sont associés aux sites acides de Brønsted.

3.3.7 Spectroscopie UV visible

L'analyse par spectroscopie UV-Visible des échantillons yW-Si a conduit aux spectres présentés sur la figure 3.15 qui suit.

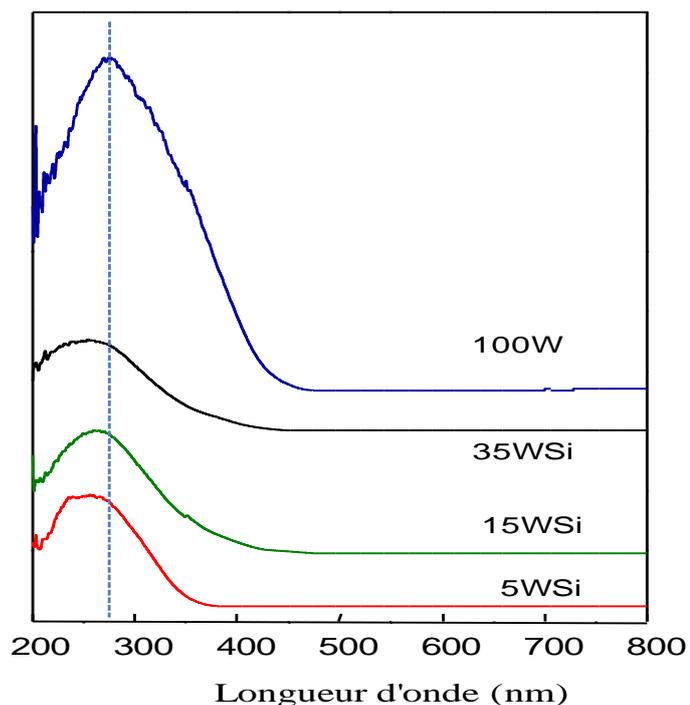


Figure 3. 15. Spectres d'absorption de réflectance diffuse UV-vis des catalyseurs xWSi.

L'analyse de ces spectres montre que l'existence des espèces $[\text{WO}_4]^{2-}$ isolées est exclue puisque leur bande associée à 230 nm est absente [171]. Par contre, ces derniers présentent une large bande s'étendant de 250 à 450 nm, avec un maximum à environ 300 nm qui se décale vers les longueurs d'onde plus faibles quand la charge en tungstène diminue, indiquant que différentes espèces de tungstate sont formées. Cette large bande est la conséquence du chevauchement des bandes issues des espèces d'oxyde de tungstène oligomères faiblement condensées (300 nm) et des cristallites WO_3 (épaulement à 375 nm) [171-172]. Ces résultats corroborent les données extraites des analyses Raman et XRD qui ont montré la présence à la fois d'espèces polytungstées et de cristallites WO_3 .

3.3.8 Spectroscopie XPS

La technique XPS est utilisée pour obtenir des informations sur l'état chimique du tungstène à la surface de ces catalyseurs. Les résultats de l'XPS des deux catalyseurs sélectionnés 15WSi et 35WSi sont présentés de manière comparative dans la figure 3.16. Les pics 4f de tungstène de catalyseurs les plus représentatifs sont observés à 36 eV et correspondent au tungstène dans l'état d'oxydation 6^+ [173]. L'énergie de liaison du pic Si 2p (dans la plage de 103,5 et 103,7 eV) peut être liée à l'oxyde de silice SiO_2 . (Figure 3.16) qui correspond aux

valeurs rapportées dans la littérature. La présence de W^{5+} peut être exclue car le doublet $4f_{7/2}$ et $4f_{5/2}$ qui tombe dans la région spectral $\sim 4,12$ eV est absent.

Les deux échantillons de 15WSi et 35WSi présentent un composant supplémentaire à une énergie de liaison inférieure, qui peut être attribuée à la charge différentielle (Fig. 3.16 -a et b-, marqués par étoile), en raison de l'hétérogénéité dans la conductivité électrique des deux matériaux. En effet, il a été montré que pour des catalyseurs à base de silice et de W, plus la charge en W est faible, plus la charge différentielle est élevée [174].

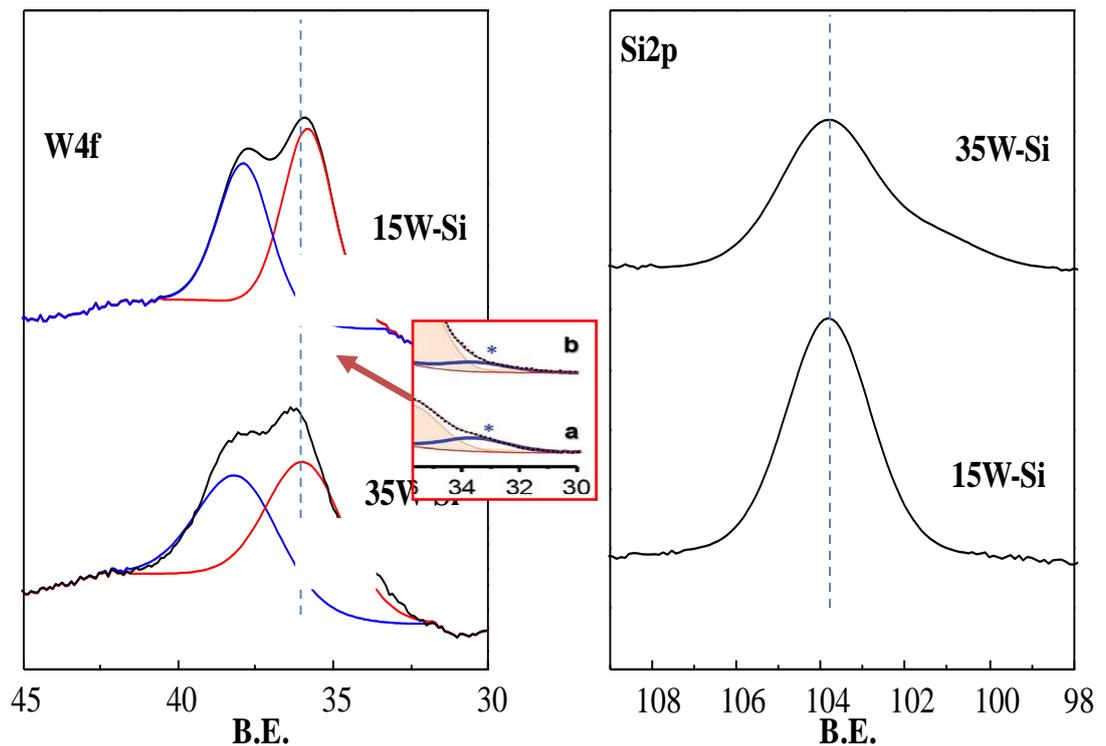


Figure. 3.16 : Spectres XPS sur les matériaux γ W-Si.

3.4 Tests catalytiques

3.4.1 Catalyseurs x Zr-Si

Les catalyseurs oxydes binaires ZrO_2 - SiO_2 préparés par la méthode NHSG avec différents rapports molaires $Zr/Zr+Si$ sont testés dans la déshydratation oxydative en phase gazeuse du glycérol dans l'intervalle de température de réaction compris entre 300 et 380°C. Les résultats catalytiques obtenus avec ces catalyseurs, sont comparés à la silice et la zircon pure SiO_2 et ZrO_2 (figure 3.17). Ces résultats sont présentés dans le tableau présenté en annexe (tableau S1) et illustrés sur la figure 3.18 qui suit.

Les principaux produits formés dans les conditions opératoires du présent travail sont l'acroléine, l'acétaldéhyde, l'acide acétique, l'acide acrylique, le CO₂ et le CO. Les produits formés en quantités mineures sont regroupés sous l'appellation "autres ".un exemple de la distribution des produits de la réaction de glycérol est présenté sur l'annexe figures S5 et S6.

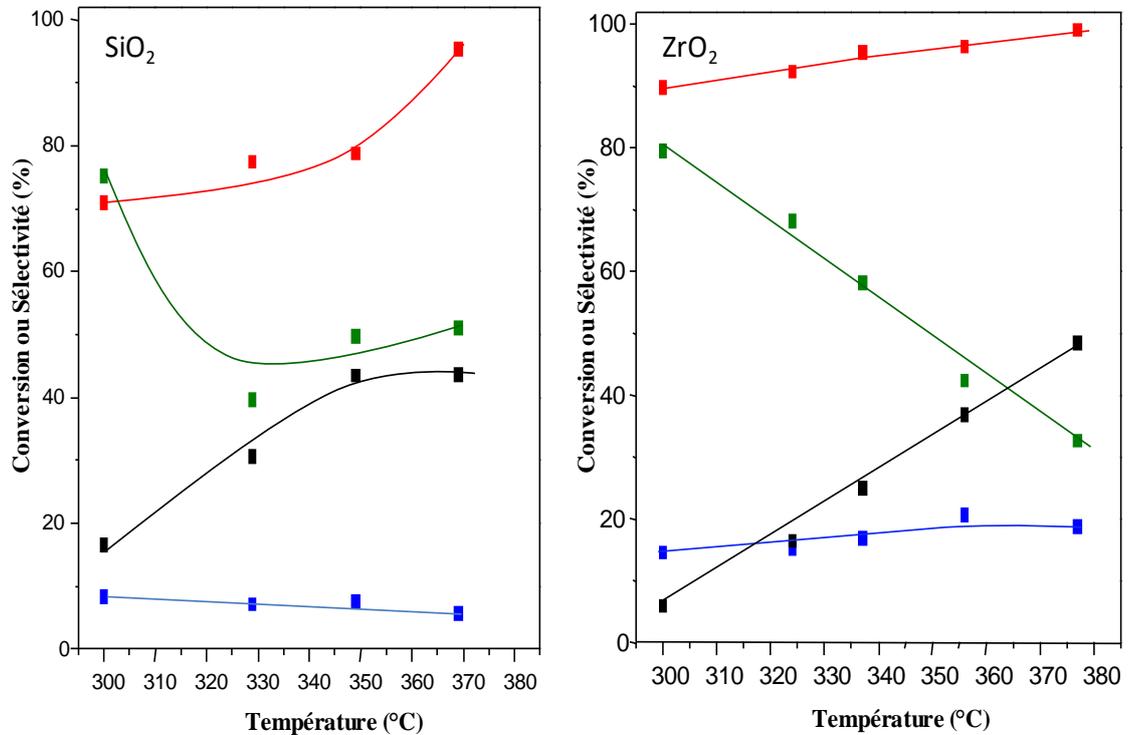


Figure 3.17 : conversion du glycérol (), Sélectivité: acroléine (■), CO_x(), autres produits (■). Conditions opératoires : masse de catalyseur 0,3g, temps de contact W/F : 110g_{cat}.h(mol_{gly})⁻¹, rapport molaire glycérol/H₂O/O₂/He : 2/40/4/54, t=30min.

Sur SiO₂ ou ZrO₂ pure, la sélectivité moyenne en acroléine est très faible (8% et 14 %, respectivement). La balance de carbone est faible pour la silice ce qui traduit la formation des produits lourds (figure 3.17). La combustion est aussi présente avec un pourcentage de 40% à 340 et 360°C. Pour la zircone la balance de carbone est inférieure à 80% jusqu'à 340°C puis elle dépasse les 90% à 360°C. On remarque que la sélectivité en acroléine est stable en fonction de la température pour le ZrO₂ et SiO₂ par contre la production de CO_x augmente avec l'augmentation de la température (figure 3.17), Il est intéressant de noter qu'une tendance inverse est observée entre la sélectivité de CO_x et la sélectivité de produits lourds.

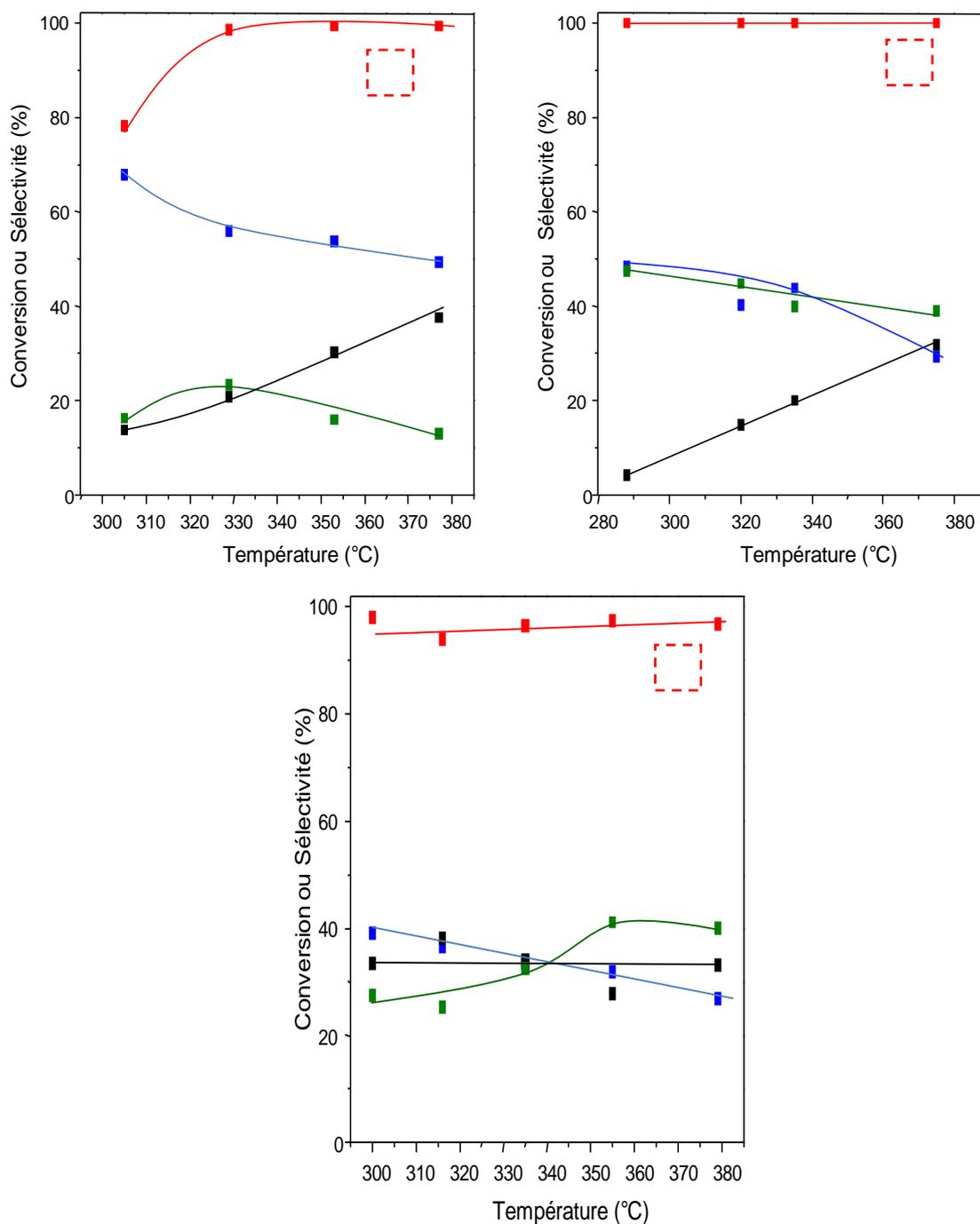


Figure 3.18 : Conversion de glycérol (■), Sélectivité: acroléine (■), COx (■), autres produits (■) des catalyseurs (A) : 10Zr-Si, (B) : 20Zr-Si et (C) : 40Zr-Si. Conditions opératoires : masse de catalyseur 0,3g, temps de contact W/F : $110 \text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}(\text{mol}_{\text{gly}})^{-1}$, rapport molaire glycérol/H₂O/O₂/He : 2/40/4/54, t=30min.

La sélectivité en acroléine est plus importante sur les échantillons xZr-Si en comparaison avec celle obtenue par la silice et la zirconie pure mais elle diminue lorsque la teneur en Zr augmente (figure 3.18). Une sélectivité maximale en acroléine de 68% est atteinte sur l'échantillon 10Zr-Si.

Les travaux de Tsukuda et al [175] montrent une corrélation entre les propriétés texturales du catalyseur et l'activité de déshydratation catalytique de glycérol. En effet, cette dernière augmente avec la taille des pores. Ils observent également que la formation de coke diminue.

Dans la série xZr-Si, le catalyseur 10Zr-Si présente la surface spécifique la plus élevée et le volume poreux le plus important (voir tableau 3.2). Ces propriétés texturales sont en partie liées au taux élevé observé d'acroléine. De plus, la mesure d'acidité montre que ce dernier présente certes une acidité non négligeable mais la plus faible de la série xZr-Si. Une forte acidité n'est donc pas favorable à une sélectivité élevée en acroléine.

D'un autre côté, c'est sur ce catalyseur que le rapport B/B+L est le plus élevé. Ceci laisse entreprendre que le mécanisme réactionnel conduisant à l'acroléine se fait via des sites acide de Bronsted.

Avec cette série, nous avons enregistré une sélectivité très élevée de produits que nous n'avons pas pu les identifier par CPG. L'utilisation de la CG-MS nous a permis de voir qu'il s'agit de produits tel que : le phénol, l'hydrxyacétone, glycérol formate et formaldéhyde.

Les performances catalytiques de cette réaction sur les catalyseurs xZr-Si sont comparées à celles sur d'autres catalyseurs rapportées dans la littérature, par exemple la sélectivité en acroléine des catalyseurs Zr-Si-O est supérieure à celle décrite par Kim et al pour les catalyseurs Al-Si-O qui présente une sélectivité maximale de 49% pour le meilleur catalyseur [176].

Les catalyseurs préparés par la méthode NHSG présentent une conversion de glycérol et une sélectivité en acroléine comparables avec d'autres catalyseurs déclarés comme étant hautement actifs pour cette réaction.

Comme le montre la figure 3.19, la sélectivité en acroléine est proportionnelle à la concentration des sites acides de Brønsted. Une corrélation étroite entre le rendement en acroléine et la concentration des sites acides de Brønsted est ainsi obtenue. Le ZrO₂ ayant uniquement des sites acides de Lewis, présentait également une certaine sélectivité en acroléine (14%, voir fig. 3.17) et (tableau 3.3).

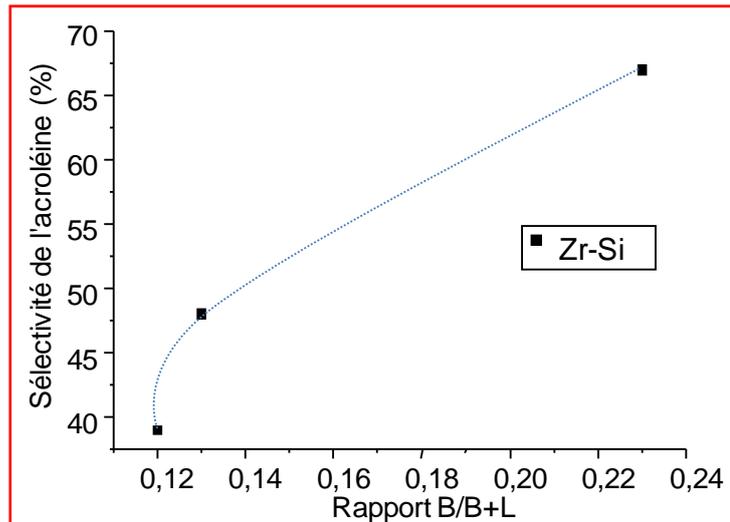
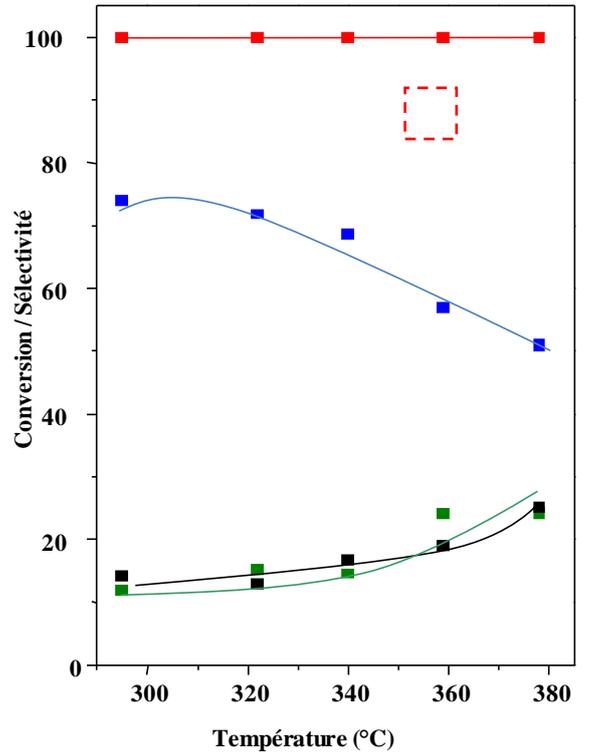
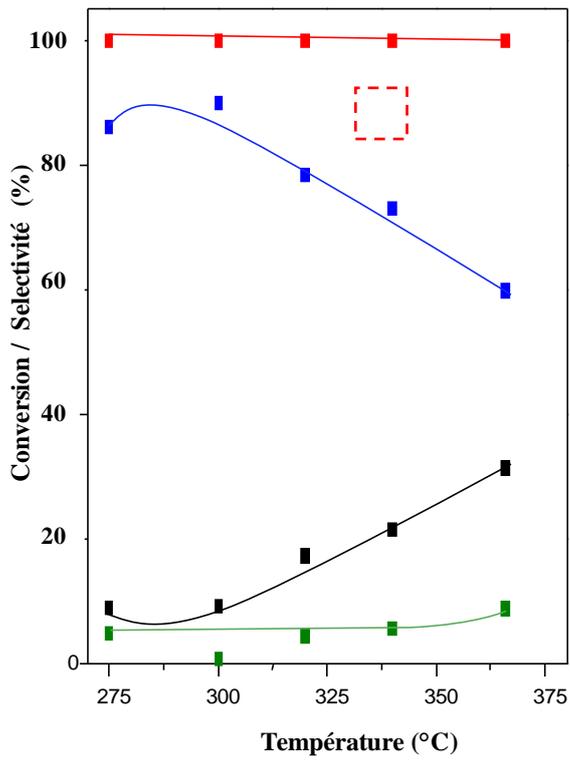
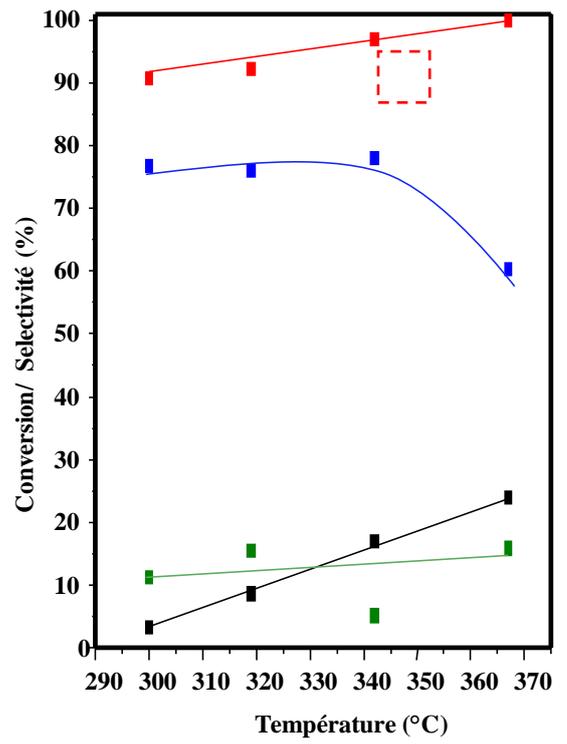
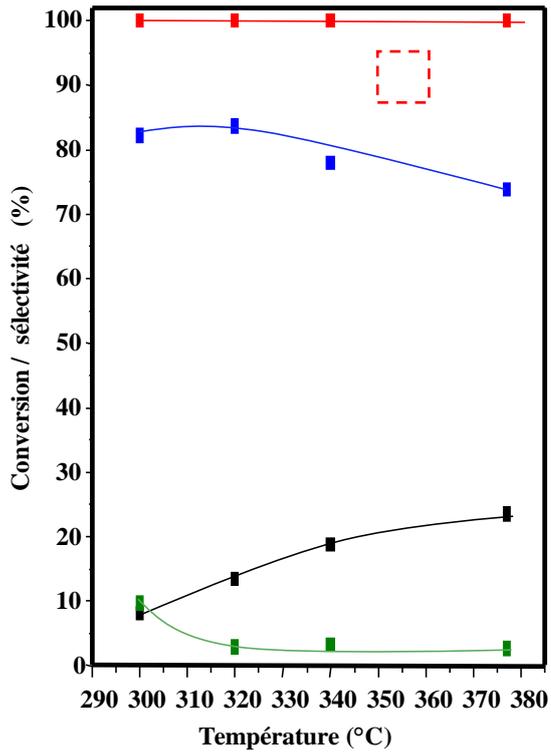


Figure 3.19 : Variation de la sélectivité de l'acroléine en fonction du rapport B/B+L à 300°C avec $W/F=110 \text{ g}_{\text{cat}} \text{h} (\text{mol}_{\text{glycerol}})^{-1}$, masse de catalyseur: 0.3 g, Alimentation : glycerol/eau/oxygène/hélium- 2/40/4/54.

3.4.2 Catalyseurs γ W-Si

Les catalyseurs oxydes binaires $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ préparés par la méthode NHSG avec différents rapports molaires W/W+Si sont également testés dans la déshydratation oxydative en phase gazeuse du glycérol dans l'intervalle de température de réaction compris entre 290 et 380°C. Les résultats catalytiques obtenus avec ces catalyseurs sont présentés sur la figure 3.20.

L'acroléine est le principal produit de la réaction dans les conditions expérimentales utilisées. En outre, l'acétaldéhyde, l'acide acétique, l'acide acrylique, le CO et le CO_2 sont également formés mais en petites quantités. D'autre part, des sous-produits non identifiés sont également formés en petites quantités, ils sont regroupés sous le nom "autres".



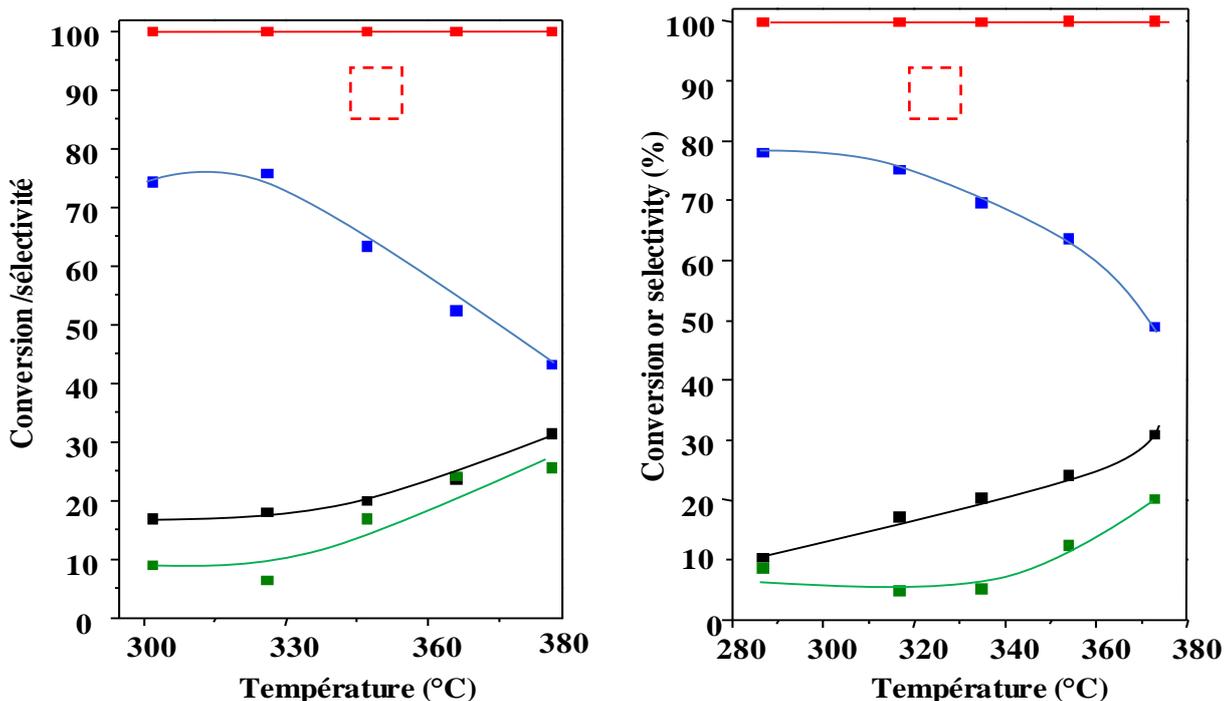


Figure 3. 20 : Conversion du glycérol (■), Sélectivité: acroléine (■), CO (■) et autres produits (■) des catalyseurs (A): 5W-Si, (B): 15W-Si, (C): 35W-Si, (D): 50W-Si, (E): 75W-Si et (F): 100W-Si. Conditions opératoires: masse de catalyseur 0,3g, temps de contact W/F : $110 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} (\text{mol}_{\text{gly}})^{-1}$, rapport molaire glycérol/H₂O/O₂/He: 2/40/4/5, t=30min.

On note que sur tous les catalyseurs yW-Si que la conversion est proche de 100% sur l'intervalle de température de la réaction (290-380°C).

La sélectivité en acroléine diminue par contre avec l'augmentation de la température de réaction au profit de produits de la combustion CO_x.

Cependant cette diminution de la sélectivité en acroléine est moins marquée sur les catalyseurs avec faible taux en W (5W-Si et 15W-Si), ces deux catalyseurs présentent la surface spécifique et le volume poreux les plus élevés (voir tableau 3.4).

Htia et al.[45] ont étudié l'influence de propriétés texturales sur les résultats catalytiques de glycérol avec l'utilisation de catalyseur hétéro polyacide H₄SiW₁₂O₄₀·24H₂O (SiW) supporté sur une silice poreuse possédant un diamètre de pores de 1,6 nm, dans ce cas la conversion en glycérol augmente de 27% à 80% à 275 °C mais la sélectivité en acroléine reste faible (21%). Pour augmenter la sélectivité en acroléine le catalyseur Si-W est supporté sur une silice poreuse possédant un diamètre de pores plus important que le premier 6 nm [45]. Le catalyseur SiW/SiO₂ s'est avéré plus actif et plus sélectif (une conversion totale de glycérol avec une sélectivité de 74% en acroléine). En comparant ces résultats avec nos catalyseurs WSipréparés par la méthode non hydrolytique sol-gel, les catalyseurs possèdent

un diamètre important qui varie entre 5 et 11nm pour une charge supérieure à 5% de W présente une sélectivité en acroléine supérieure à 74%.

Dans le but de comprendre l'effet de l'acidité (mais également le type d'acidité) sur la sélectivité en acroléine, la figure 3.21 montre l'effet du rapport B/B+L sur la sélectivité de l'acroléine pour une température de 300°C.

On voit clairement que cette sélectivité augmente de façon linéaire lorsque le rapport B/B+L croît. Autrement dit, le catalyseur ayant le plus de site de Bronsted présente la meilleure sélectivité en acroléine. Dans ce cas il s'agit de catalyseur 35W-Si qui conduit à une sélectivité de l'ordre de 90%. Notons par ailleurs que ce catalyseur possède une acidité globale moyenne inférieure aux autres catalyseurs.

Ce résultat est réconforté dans la bibliographie, où l'on montre que le mécanisme réactionnel conduisant à l'acroléine via les sites acides de Bronsted.

En effet, un plus grand nombre de sites acides de Lewis pourrait favoriser l'adsorption du produit, entraînant des réactions consécutives et former des oxydes de carbone, des sous-produits lourds et d'autres molécules [177].

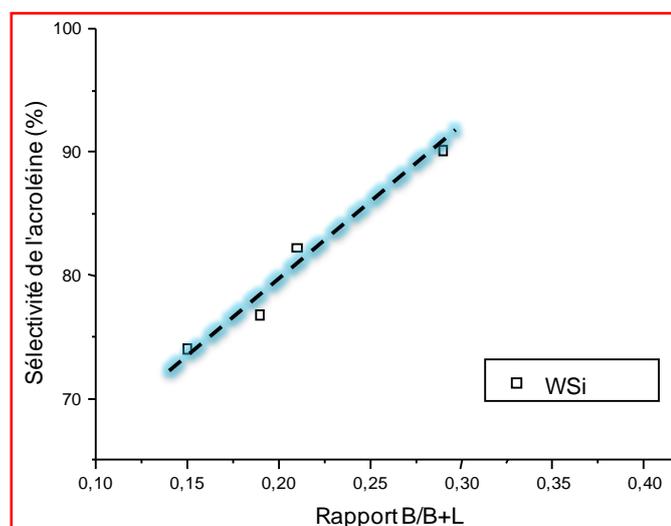


Figure 3.21 : Variation de la sélectivité de l'acroléine en fonction du rapport B/B+L à 300°C avec $W/F=110 \text{ g}_{\text{cat}}\text{h} (\text{mol}_{\text{glycerol}})^{-1}$, masse de catalyseur: 0,3g, Alimentation : glycérol/eau/oxygène/hélium- 2/40/4/54.

3.4.3 L'effet de l'oxygène

Afin d'étudier l'effet de l'oxygène sur la déshydratation du glycérol en acroléine les performances catalytiques du catalyseur **15W-Si**, ont été étudiées en présence et en absence d'oxygène. Le choix de catalyseur 15W-Si est justifié que le fait que ce dernier conduit à une sélectivité en acroléine moyennement stable comparant avec les différents catalyseurs étudiés.

La figure 3.22 montre la variation à la fois de la conversion du glycérol et de la sélectivité en acroléine en fonction du temps à une température de réaction de 300 °C pendant 8h en présence et en absence d'oxygène.

La co-alimentation du réactif et de l'O₂ permet une meilleure conversion du glycérol, une meilleure sélectivité en acroléine et une meilleure stabilité dans le temps par rapport à la réaction en absence d'O₂ : maintien de l'activité catalytique durant 8 heures, conversion du glycérol et sélectivité en acroléine respectivement de 100% et 83%).

En absence d'O₂, la conversion du glycérol diminue de façon spectaculaire de 100 à 55% durant les 8 heures de fonctionnement, mais la sélectivité en acroléine semble être similaire indépendamment de la présence ou de l'absence d'oxygène.

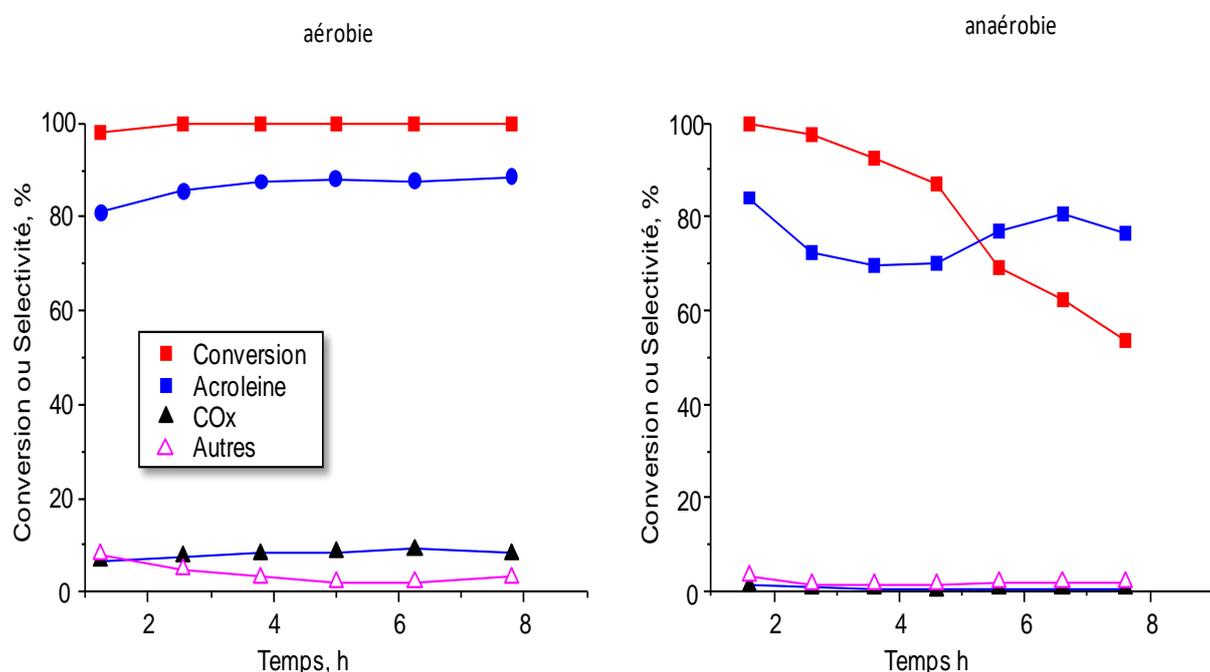


Figure 3.22 : Variation de la conversion du glycérol et de la sélectivité en acroléine, CO_x et autres produits en fonction du temps pour le catalyseur 15W-Si. Conditions opératoires : masse de catalyseur 0,3g, temps de contact W/F : 110g_{cat}.h(mol_{gly})⁻¹, rapport molaire glycérol/H₂O/O₂/He : 2/40/4/54, T=300°C.

Ces résultats sont en bon accord avec la littérature dans laquelle il est observé qu'une certaine quantité de co-alimentation en oxygène pouvait réduire la désactivation du catalyseur et empêcher la formation d'acétol en tant que sous-produit [178].

Ce point là est confirmé en analysant les catalyseurs utilisés dans la réaction de déshydratation de glycérol avec et sans oxygène. On remarque que les spectres FT-IR du catalyseur 15W-Si fonctionnant sans oxygène présentent plusieurs nouvelles bandes non présentées dans le spectre du catalyseur frais et du catalyseur fonctionnant avec de l'oxygène.

Nous pouvons voir que l'intensité des groupes OH diminue lorsque nous travaillons sans oxygène (figure 3.23). De plus, nous observons également des pics carbonyle à 1626 cm^{-1} [179], $2800\text{--}2950\text{ cm}^{-1}$ (bandes de vibrations d'étirement CH) et à $1300\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ (bandes de déformation de C-H et des vibrations d'étirement C-C) [180].

Cette diminution de l'intensité du groupement OH est due à la présence du coke qui perturbe la détection de la liaison OH. Ce résultat est confirmé dans la littérature, par Thibault-Starzyk et al [162].

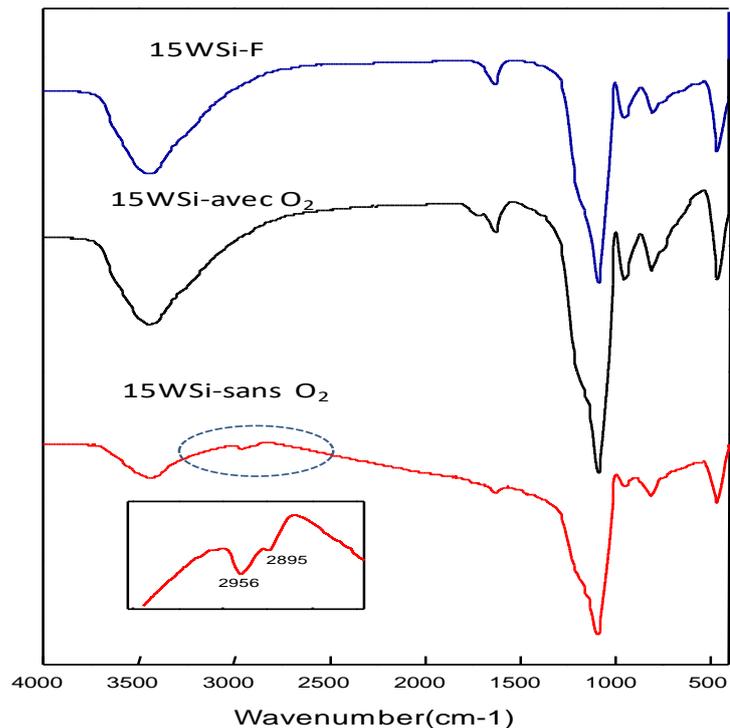


Figure 3.23 : Spectres de FTIR du catalyseur 15W-Si

15WSi-F : Catalyseur 15W-Si neuf avant utilisation,

15WSi -avec O₂ : catalyseur utilisé avec oxygène,

15WSi -sans O₂ : catalyseur utilisé sans oxygène.

3.4.4 L'effet de la méthode de préparation du catalyseur xW-Si

Afin de mieux illustrer l'effet de la méthode de préparation non hydrolytique sol-gel qui permet de préparer le catalyseur W-Si en une seule étape sur les performances catalytiques des catalyseurs résultant, nous avons préparé un catalyseur à 15W/SiO₂ par la méthode classique d'imprégnation. Pour cela nous avons utilisé une silice mésoporeuse, les caractérisations sont présentées dans l'annexe 1 (tableau s.4). Ce catalyseur sera noté 15W/Si-IMP.

Pour essayer d'expliquer ces résultats, nous avons comparé les résultats de caractérisations obtenues par spectroscopie (analyse EDX) et par adsorption d'azote de ces deux catalyseurs. Le tableau 3.6 qui suit représente les principales caractéristiques de ces deux catalyseurs.

Tableau 3.6 : Composition et caractéristiques texturales des catalyseurs 15W-Si NHSG et 15W/Si-IMP.

	15W-Si NHSG	15W/Si-IMP
Surface spécifique S_{BET} ($m^2 g^{-1}$) ¹⁾	474	102
EDX (% W/W+Si)	13,8	15,5
Meso V_p ($cm^3 g^{-1}$)	1,47	0,33
Diamètre des pores D_p (nm)	5	10

Les résultats de la réaction de conversion du glycérol sur ces deux catalyseurs sont présentés sur la figure 3.23 ci-dessous :

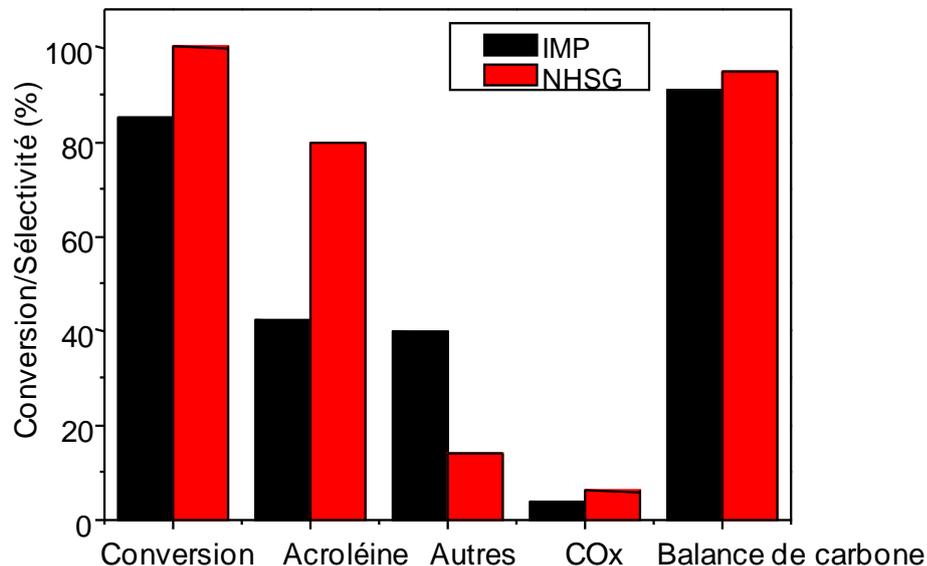


Figure 3.24 : Comparaison de résultats catalytique des catalyseurs 15WSi-NHSG et 15W/Si à 300°C sous condition aérobie : $W/F=110 \text{ g}_{cat}h (\text{mol}_{glycerol})^{-1}$, masse de catalyseur: 0.3 g. Alimentation : glycérol/eau/oxygène/hélium- 2/40/4/54.

IPM : 15W/Si tungstène imprégné sur la silice SiO_2

NHSG : 15WSi- préparé par la méthode Non Hydrolytique Sol Gel

A partir de ces résultats, on remarque que les deux catalyseurs sont actifs mais cette activité est plus importante pour le catalyseur préparé par la méthode NHSG avec une conversion totale ($C=100\%$) par contre pour le catalyseur préparé par imprégnation la conversion n'est pas complète ($C=85\%$). La sélectivité en acroléine est presque de moitié ($15W/Si-IMP S_{acroléine}=46\%$) par rapport aux résultats obtenus sur le catalyseur $15W-Si-NHSG$ ($S_{acroléine}=82\%$). Une grande sélectivité est remarquée en autres produits (acétol, acide acétique, acide acrylique, acétaldéhyde, et autres non identifiés) supérieur à 40% pour le catalyseur préparé par imprégnation $15W/Si-IMP$. La balance de carbone est proche de 100% pour le catalyseur préparé par la méthode NHSG, cela veut dire que la production de produits lourds est quasiment nulle. On montre ainsi que la méthode de préparation NHSG conduit à un matériau avec une surface et un volume poreux nettement plus important que la méthode de préparation par imprégnation. D'un autre côté, la taille des particules d'oxyde de tungstène mesurée par diffraction aux rayons X est plus petite (les spectres de DRX sont présentés dans l'annexe 1). Autrement dit, la méthode NHSG conduit à des cristallites de WO_3 de petite taille mieux dispersés dans le réseau cristallin (WO_3-SiO_2). Cette dispersion est favorisée par la grande surface spécifique et le grand volume poreux de l'échantillon $15W-Si-NHSG$, alors on peut conclure à la fin que la présence de tungstène monoclinique avec des petites particules est plus sélective dans la déshydratation de glycérol.

3.5 Conclusion

La déshydratation de glycérol est favorisée par l'existence des sites acides moyennement faibles, tandis que les sites acides forts augmentent la production des autres produits. Ainsi, la proportion de sites acides de Bronsted, améliorant la stabilité de la déshydratation du glycérol.

Une augmentation de la quantité de WO_3 a conduit à une sélectivité croissante de l'acroléine à partir de 76% pour 5% en mol de WO_3 jusqu'à 90% pour 35% en mol de WO_3 . Cela montre qu'une sélectivité élevée de l'acroléine est favorisée par l'existence des sites acides faibles ainsi que par l'absence de sites basiques. Les conditions opposées permettent une sélectivité plus élevée de l'hydroxy-acétone indésirable.

En général, une diminution de la sélectivité en acroléine à des températures de réaction croissantes est observée, ainsi qu'une augmentation concomitante de la sélectivité aux oxydes de carbone. Néanmoins, la diminution de la sélectivité en acroléine est plus faible pour les catalyseurs $5W-Si$ et $15W-Si$, qui sont l'un des matériaux les plus sélectifs. De plus, la sélectivité aux autres sous-produits est également inférieure pour ces deux catalyseurs, la

désactivation du catalyseur se produisant pendant le processus de déshydratation est due à la formation de sous-produit de glycérol, le dépôt de coke et l'acroléine.

La déshydratation du glycérol n'est pas facile, car la liaison C=C est thermodynamiquement plus favorable que la liaison C = O [179] et la liaison C = C est cinétiquement plus active que les liaisons C = O et le point d'ébullition du glycérol est de 290 ° C, alors que pour la déshydratation catalytique du glycérol, il faut utiliser normalement une température de chauffage de 250-350 ° C.

Les sites acides de Lewis prédominant sur les catalyseurs calcinés à haute température (500°C) sont complètement déshydratés. Par contre la grande surface de catalyseurs favorise l'adsorption de l'humidité, ce qu'on suggère que la présence de l'eau transformerait ces sites acide de Lewis en Bronsted dont les protons seraient trèsactifs.

Avec l'augmentation de la charge de zircone l'acidité de Bronsted diminue ce qui entraîne une diminution de la production d'acroléine pour la série Zr-Si.

On a constaté que lorsque le groupe OH primaire de glycérol est adsorbé sur des sites de proton de Brønsted (sites Si- (OH) -Zr), la force d'adsorption est trop forte pour convertir en acétol. D'autre part, le groupe OH secondaire de glycérol est adsorbé avec une résistance relativement modérée sur le site acide, ce qui conduit à une production favorable de 3-hydroxypropionaldehyde (3-HPA). En conséquence, le 3-HPA est facilement déshydraté en acroléine[65].

Le ZrO_2 est un matériau amphotère, Il peut avoir des sites acides et basiques. En ajoutant diverses quantités de WO_3 , les niveaux acides/base sont modifiés. L'effet correspondant sur la performance catalytique de $xWyZrSi$ pour la déshydratation du glycérol sera développé dans le prochain chapitre.

CHAPITRE 4 : CATALYSEURS TERNAIRES xW_yZr-Si

4. Introduction

Dans ce chapitre, deux séries de catalyseurs sont préparés par la méthode non-hydrolytique sol gel (NHSG):

- **Série 3a** dans laquelle le % molaire de l'oxyde de tungstène est fixé à $x=15$ et le% molaire de l'oxyde de zirconium y varie ($y= 10, 20, 40$ et 100).
- **Série 3b** dans laquelle le % molaire d'oxyde de tungstène x varie ($x = 5,15,35,50$ et 75) et le% molaire d'oxyde de zirconium est fixé à $y = 10$.

Les catalyseurs sont nommés " xW_yZr-Si " où x est le % molaire en WO_3 , y le% molaire en ZrO_2 . Le pourcentage molaire en SiO_2 est égale alors à $100-x-y$.

4.1. Préparation de xW_yZr-Si à différents pourcentages

La **série 3a** est préparée selon la même méthode que celle décrite dans le chapitre 3 (page 69 paragraphe 3.2) à l'aide de $SiCl_4$, $ZrCl_4$ et WCl_6 comme précurseurs.

4.2. Caractérisation des catalyseurs xW_yZr-Si

4.2.1. Composition molaire :

Les catalyseurs préparés sont caractérisés par spectroscopie SEM couplé avec l'EDX dans le but de vérifier leur composition molaire par le calcul des rapports $W/W+Zr+Si$ et $Zr/Zr+Si$. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1. Composition molaire des catalyseurs xW_yZr-Si

Catalyseurs	Composition molaire			
	W/W+Zr+Si		Zr/W+Zr+Si	
	% Théo.	EDX	% Théo.	EDX
5W10Zr-Si	5	3,57	10	9,11
15W10Zr-Si	15	15,15	10	9,50
35W10Zr-Si	35	36,65	10	12,25
50W10Zr-Si	50	45,83	10	12,21
75W10Zr-Si	75	71,21	10	10,42
15W10Zr-Si	15	15,15	10	9,50
15W20Zr-Si	15	13,92	20	17,96
15W40Zr-Si	15	15,13	40	39,80
15W85Zr	15	13,30	100	100

En général, la teneur expérimentale déterminée par SEM-EDX est en bon accord avec la teneur théorique, confirmant que la méthode NHSG fournit un bon contrôle de la composition finale des oxydes mixtes ternaires.

4.2.2 Propriétés texturales

Les isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote obtenues sur les échantillons $x\text{WyZr-Si}$ sont présentées sur la figure 4.1.

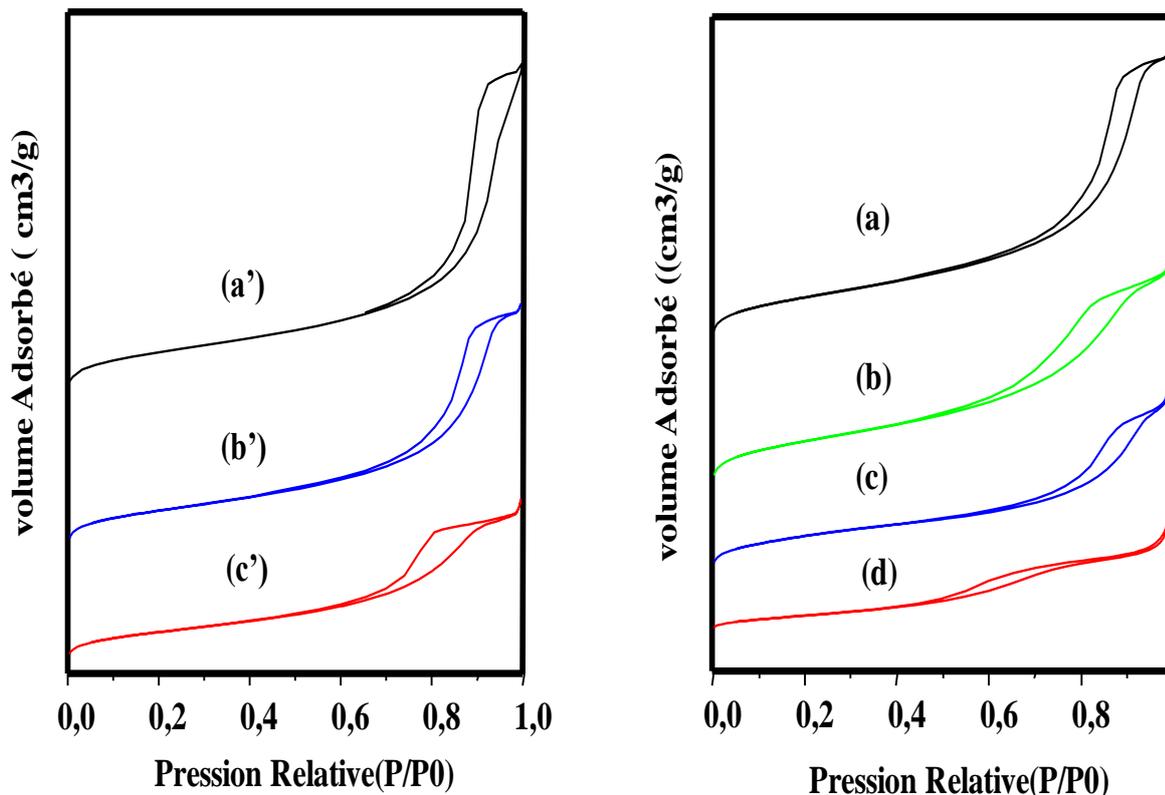


Figure 4.1 : Isothermes adsorption/désorption de N_2 : (a) $15\text{W}10\text{Zr-Si}$, (b) $15\text{W}20\text{Zr-Si}$, (c) $15\text{W}40\text{Zr-Si}$ (d) $15\text{W}100\text{Zr}$. (a') $5\text{W}10\text{Zr-Si}$, (b') $15\text{W}10\text{Zr-Si}$ (c') $35\text{W}10\text{Zr-Si}$.

Selon la classification IUPAC, les échantillons présentent une isotherme d'adsorption de type IV avec une forme de l'hystérésis qui suggère un ordre mésostructural élevé. Les boucles d'hystérésis des échantillons de 15WyZr-Si (avec $y < 20$ % mol de ZrO_2) et les échantillons de séries $x\text{W}10\text{Zr-Si}$ (avec $x < 15$ % mol ou $x < 25$ % mol de WO_3 , respectivement) peuvent être classés selon le type H1 [136] caractéristique d'une distribution plus uniforme des pores.

L'exploitation de ces isothermes a conduit à la mesure quantitative des paramètres texturaux de ces échantillons (surface spécifique, diamètre moyen des pores et volume poreux) présentés dans le tableau 4.2.

Les diamètres de pores moyens présentés dans le tableau 4.2 sont dans la plage, de 5 et 10 nm, ce qui indique que les catalyseurs préparés sont mésoporeux.

À partir de ces résultats on note que la surface spécifique de l'échantillon xW10Zr-Si diminue considérablement avec l'augmentation de la teneur en W.

L'échantillon avec 5% en W (5W10Zr-Si) présente à surface spécifique la plus élevée. Par contre l'échantillon avec 75% de W (75W10Zr-Si) présente la surface la plus faible (635m²/g et 79 m²/g respectivement).

L'extrapolation par la méthode "t", de la portion de courbe droite entre les épaisseurs de couches adsorbées de 5 à 8 Å sur l'axe des y (quantité adsorbée) conduit à une valeur négative, ceci traduit le fait qu'il n'y a pas de microporosité sur nos échantillons. Par contre, la déviation pour des pressions élevées, traduit de l'existence d'une mésoporosité. Cette mésoporosité est plus importante sur l'échantillon 15W10Zr-Si avec 15% en W avec un diamètre moyen des pores de l'ordre de 9 nm et un volume mesoporeux de l'ordre de 1 cm³/g. Lorsque la charge en W est supérieure à 15% (échantillons 35W10Zr-Si, 50W10Zr-Si, 75W10Zr-Si respectivement), le volume mésoporeux diminue quand la teneur en W augmente par contre la taille moyenne des pores reste constante aux environs de 7 à 9 nm.

Pour la série 3a 15WyZr-Si (avec y=20, 40,85), on note la même tendance à savoir que la surface spécifique ainsi que le volume mesoporeux diminuent avec l'augmentation de la teneur en Zr. Le diamètre moyen des pores reste aux alentours de 7 à 9 nm.

L'échantillon 15W10Zr-Si présente les propriétés texturales les plus intéressantes que les autres échantillons des deux séries 3a et 3b en terme de surface spécifique, volume poreux et diamètre moyen des pores.

Tableau 4.2 : Propriétés texturales des échantillons xWyZr-Si préparés par la méthode NHSG

Catalyseurs	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{P(més.)} (cm ³ g ⁻¹)	D(nm)
5W10ZrSi	635	1,79	5,4
15W10ZrSi	438	1,01	9,2
35W10ZrSi	267	0,49	7,3
50W10ZrSi	113	0,23	8,2
75W10ZrSi	79	0,15	9,1
15W20ZrSi	334	0,50	7,1

15W40ZrSi	231	0,39	6,8
15W85Zr	141	0,27	7,8

4.2.3 Diffraction des rayons X (DRX)

Les spectres DRX des catalyseurs de la série xW10Zr-Si et de la série 15WyZr-Si sont représentés respectivement sur les figures 4.2.a et 4.2.b.

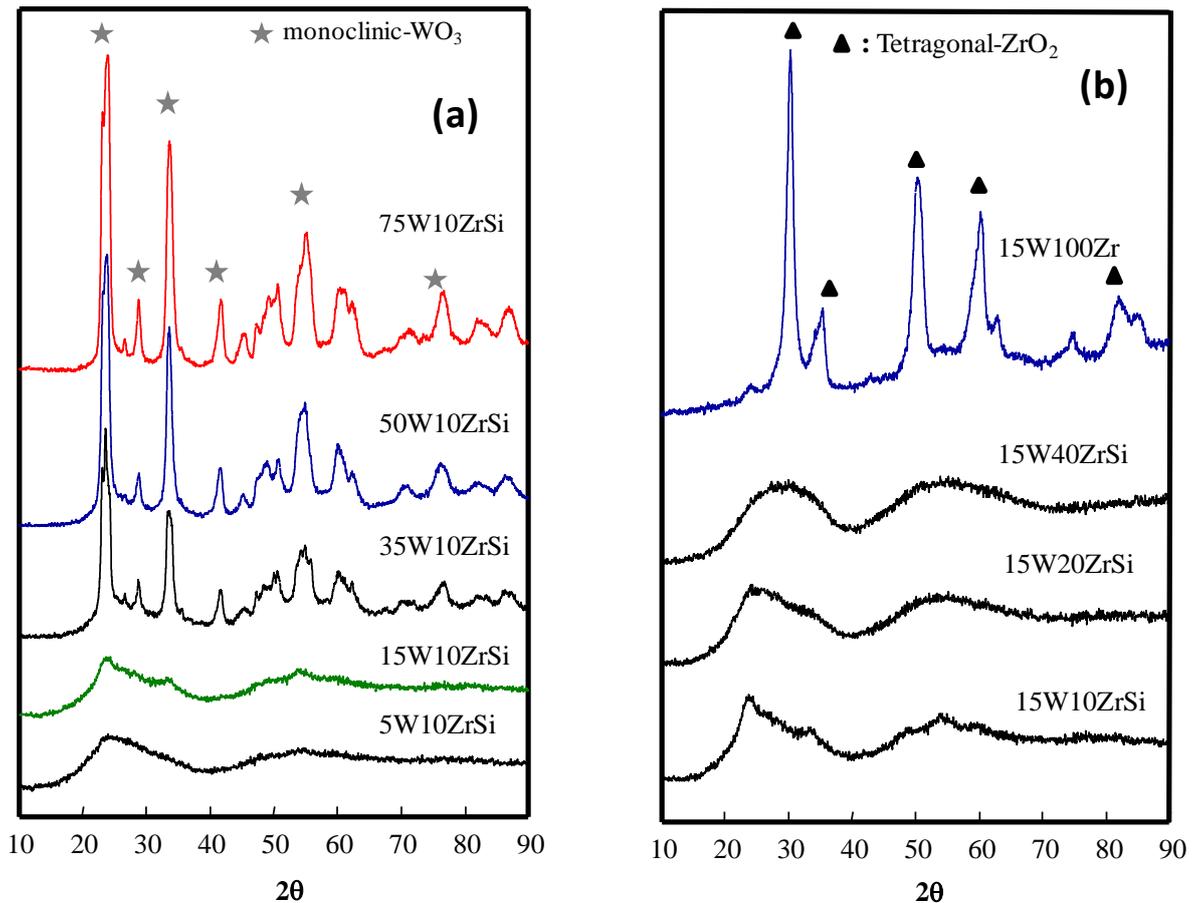


Figure 4.2 : Spectres de diffraction des rayons X des catalyseurs
(a) xW10ZrSi et (b) 15WyZrSi.

L'analyse de ces spectres montre que les catalyseurs sont amorphes pour une charge inférieure ou égale à 15% en moles de WO_3 . La phase monoclinique de WO_3 est détecté à $2\theta = 23.12^\circ, 23.60^\circ, 24.38^\circ, 31^\circ, 32^\circ$ et 44° [168]. Cette phase est observée qu'à partir d'une charge supérieure à 15% et l'intensité de son pic augmente avec l'augmentation de la teneur en WO_3 .

D'autre part, les diagrammes DRX de la série 15WyZr-Si (figure 4.2.b) confirment l'absence de la phase cristalline WO_3 , indépendamment du rapport $Zr/(Zr + Si)$. De plus, on peut également proposer la présence de matériaux amorphes pour les échantillons préparés avec une teneur inférieure à 40% molaire en ZrO_2 . La phase cristalline tétragonale liée à ZrO_2 n'est observée que sur l'échantillon 15W85Zr sans Si. Cette phase est caractérisée par des pics à $2\theta = 30.2^\circ, 34.5^\circ, 50.2^\circ$ et 60.2° [157,158]. L'absence des pics correspondants au tungstène peuvent s'expliquer par la faible teneur en W et la forte dispersion d'espèces de tungstène dans ce catalyseur.

Ces résultats suggèrent que le Zr – Si – O peut disperser l'oxyde de tungstène mieux que la silice malgré qu'il possède une surface inférieure à celle de la silice pure. Cette meilleure dispersion peut être corroborée en comparant les modèles de DRX des échantillons 15WyZr-Si (Fig.4.2.b). On remarque en effet que la cristallinité de la phase m- WO_3 diminue lorsque la teneur en Zr augmente suggérant qu'une interaction est possible entre les atomes W et Zr qui facilite la dispersion des espèces W^{6+} .

Cette interaction pourrait empêcher la formation des phases d'oxyde de tungstène ou de zirconium, comme il a été rapporté précédemment pour d'autres systèmes basés sur les oxydes de W et de Zr [181]. En fait, les phases bien cristallisées ne sont obtenues que dans les matériaux avec un pourcentage faible en Zr c'est-à-dire dans les échantillons 35W10Zr-Si, 50W10Zr-Si et 75W10Zr-Si (Fig. 4.2.a), ou dans l'échantillon 15W85Zr (Fig. 4.2.b) dû à la présence de t- ZrO_2 tétragonale (JCPDS: 80-0965).

4.2.4 Spectrométrie de Transformé de Fourier FTIR

L'analyse des catalyseurs xWyZr-Si par spectroscopie Infra Rouge à transformée de Fourier a conduit aux spectres présentés sur la figure 4.3 qui suit.

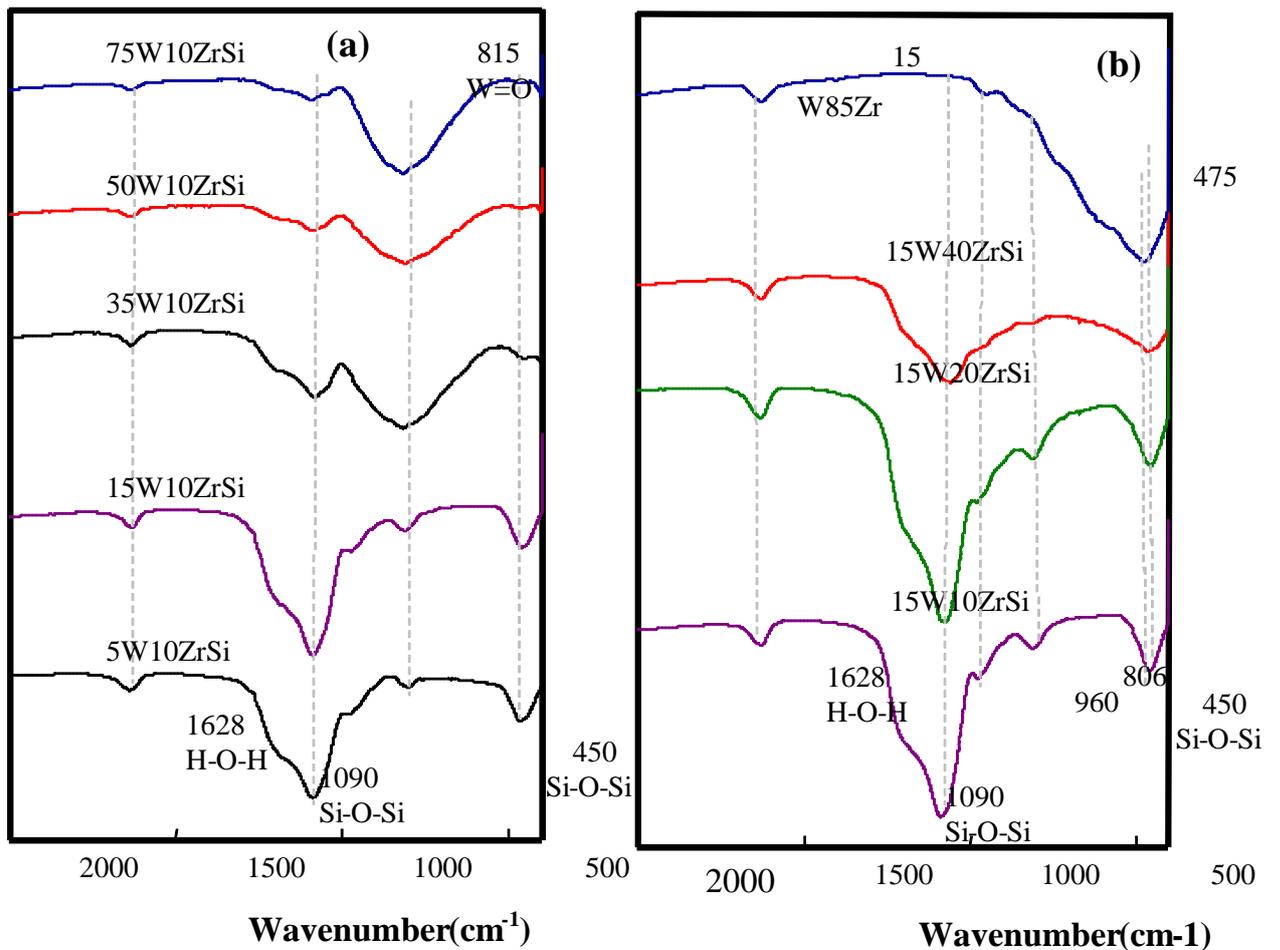


Figure 4.3 : Spectres FTIR des catalyseurs (a) : $xW10Zr-Si$ ($x=5,15,35,50$ et 75% mole de W) et (b) : $15WyZr-Si$ ($y=10,20,40$ et 100% mole de Zr)

Des différences importantes sont observées dans les spectres FTIR sur ces oxydes ternaires dans la région $400-1000\text{ cm}^{-1}$. En fonction des teneurs respectives de WO_3 et de ZrO_2 , une bande d'absorption O-Zr-O à 475 cm^{-1} est notée pour ZrO_2 alors que pour WO_3 deux bandes d'absorption à 806 et 960 cm^{-1} attribuées à O-W-O et W=O sont présentes. On peut noter que la zircone n'est pas caractérisée par une double liaison $M=O$. Pour WO_3 , la double liaison W=O est décrite comme une liaison courte due à l'hydratation de la structure octaédrique [163] (Feuillets octaédriques séparés par des couches d' H_2O).

Certaines bandes d'absorption liées à la présence de SiO_2 sont également détectées: la bande due au mode de vibration à 450 cm^{-1} , au mode de flexion à 1090 cm^{-1} et au mode d'étirement asymétrique de Si-O-Si à 1066 cm^{-1} [164]. L'existence de groupes typiques H-O-H est détecté à 1628 cm^{-1} [165].

4.2.5 Spectroscopie RAMAN

La figure 4.4 montre les spectres Raman obtenus sur les catalyseurs $xWyZr-Si$.

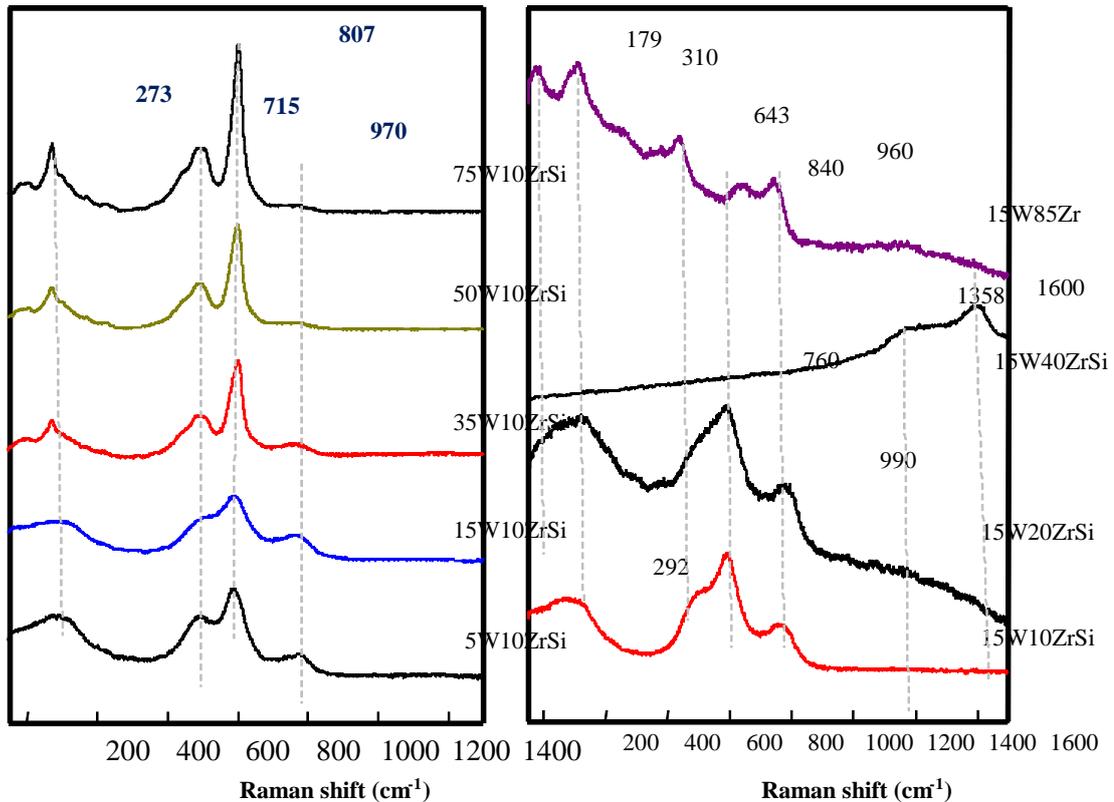


Figure 4.4 : Spectres RAMAN des catalyseurs (a) $xW10ZrSi$ et ou ($x=5,15,35,50$ et 75% mole de W) et (b) : $15WyZrSi$ ou ($y=10,20,40$ et 100% mole de Zr).

Les spectres Raman des catalyseurs de la série 3a $xW10Zr-Si$ (figure 4.4 a) présentent des bandes majeures à 807, 715 et $\sim 273 cm^{-1}$ ainsi qu'une bande de faible intensité à $325 cm^{-1}$ qui peuvent être attribuées à la présence de particules de WO_3 . Les vibrations de 807 et 715 cm^{-1} sont attribuées aux fréquences d'étirement de W-O-W. La vibration de 273 cm^{-1} est attribuée au mode de flexion W-O-W dans l'oxyde de tungstène [163,170]. L'intensité de ces bandes augmente avec l'augmentation de la charge de WO_3 . Une autre bande de faible intensité apparaît à 970 cm^{-1} . On note que cette intensité augmente lorsque la teneur en W diminue. Elle est observée dans tous les catalyseurs et est attribuée au mode d'étirement W=O. Cela signifie que la proportion d'espèces terminales W=O sur le catalyseur est plus élevée à faible teneur en W, ce qui est compatible avec une dispersion plus élevée de l'oxyde de tungstène formé (mais aussi une taille de cristallite plus petite). Cette grande dispersion est favorisée par la surface spécifique élevée de l'échantillon avec une faible teneur en W (voir tableau 4.2).

Dans le cas des échantillons de la série 15WyZr-Si (figure 4.4.b), des changements importants sont observés en fonction du rapport Zr/Zr+Si. Ainsi, pour les échantillons ayant un rapport Zr/(Zr + Si) inférieur à 40%, des bandes Raman similaires sont observées en raison de la présence de particules de WO₃ relativement à faible teneur en Zr. Ces bandes montrent un profil plus large en accord avec la nature amorphe des catalyseurs observés par la DRX.

D'autre part, le profil de Raman est complètement différent pour le catalyseur sans Si, (échantillon 15W85Zr): (i) aucune bande liée au m-WO₃ n'est observée; (ii) il présente des bandes à 179 cm⁻¹ et à 310 cm⁻¹, il présente de faibles bandes à 475 cm⁻¹ et à 643 cm⁻¹ attribuées à la phase tétragonale t-ZrO₂ [182] (iii) deux bandes supplémentaires à 960 et 840 cm⁻¹ sont observées attribuées respectivement aux modes d'étirement W=O symétrique et asymétrique. Ces observations suggèrent une interaction relativement forte entre les atomes W et Zr, empêchant la formation de phases cristallines d'oxyde de tungstène à faible charge en W. La structure cubique Zr(WO₄)₂ généralement observée dans les catalyseurs W-Zr, avec des bandes à 138, 231, 305, 330, 378, 734, 790, 860, 904, 931, 968, 1028 cm⁻¹, n'est pas observée dans notre cas [181].

4.2.6 Mesure de l'acidité – Adsorption de Pyridine et thermo-désorption programmée d'NH₃

Les résultats de la mesure de l'acidité totale déterminée par TPD-NH₃ et du type d'acidité (Lewis ou Bronsted) déterminé FTIR après adsorption de pyridine des catalyseurs yW-Si sont présentés sur le tableau 4.3. qui suit.

Les spectres TPD-NH₃ sont représentés sur la figure 4.5 a et b. Ces spectres sont analysés en considérant trois domaines de température de désorption, à savoir 100-200 °C, 200-300 °C et 300-400 °C comme le montre le tableau 4.4.

Dans le cas des échantillons xW10Zr-Si, la quantité totale de sites acides par gramme de catalyseur diminue légèrement lorsqu'on augmente la teneur en W mais ramenée par mètre carré de surface spécifique, cette acidité augmente avec la teneur en W. Une tendance similaire est observée pour la quantité d'ammoniac désorbée dans les plages de température 100-200 °C. Cependant, en comparant la quantité d'ammoniac désorbée dans la plage de température de 200-300 et 300-400°C, l'échantillon 15W10Zr-Si présente la plus forte concentration de sites acides forts.

Tableau 4.3. Mesure de l'acidité totale et du type d'acidité des échantillonsx WyZr-Si.

Catalyseurs	Acidité de Bronsted (μmol d'ion pyridium /g)	Acidité de Lewis (μmol d'ion pyridium /g)	$\frac{B}{(B + L)}$	PY total ($\mu\text{molpy/g}$)	TPD total($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$)	TPD total ($\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$)
<i>5W10Zr-Si</i>	-	-	nd	-	825	1.3
<i>15W10Zr-Si</i>	9.1	41.50	0.18	50.60	817	1.86
<i>35W10Zr-Si</i>	30.9	46.35	0.40	77.25	790	2.95
<i>50W10Zr-Si</i>	-	-	nd	-	604	5.35
<i>75W10Zr-Si</i>	-	-	nd	-	Nd	Nd
<i>15W20Zr-Si</i>	-	-	nd	-	712	2.13
<i>15W40Zr-Si</i>	35.3	71.34	0.31	106.64	590	2.55
<i>15W85Zr</i>	-	-	nd	-	378	2.68

LAS : site acide de Lewis

BAS : site acide de Bronsted

Dans la série 3b (15WyZr-Si), l'incorporation de Zr favorise la diminution de la concentration totale des sites acides par gramme de catalyseur. Ramenée au mètre carré de surface spécifique, cette acidité augmente également. Les spectres de désorption de l' NH_3 de ces catalyseurs montrent que les trois zones principales de désorption centrées à environ 170°C , 270°C et 340°C sont quantitativement identiques ce qui nous laisse penser que la force d'acidité est uniformément répartie.

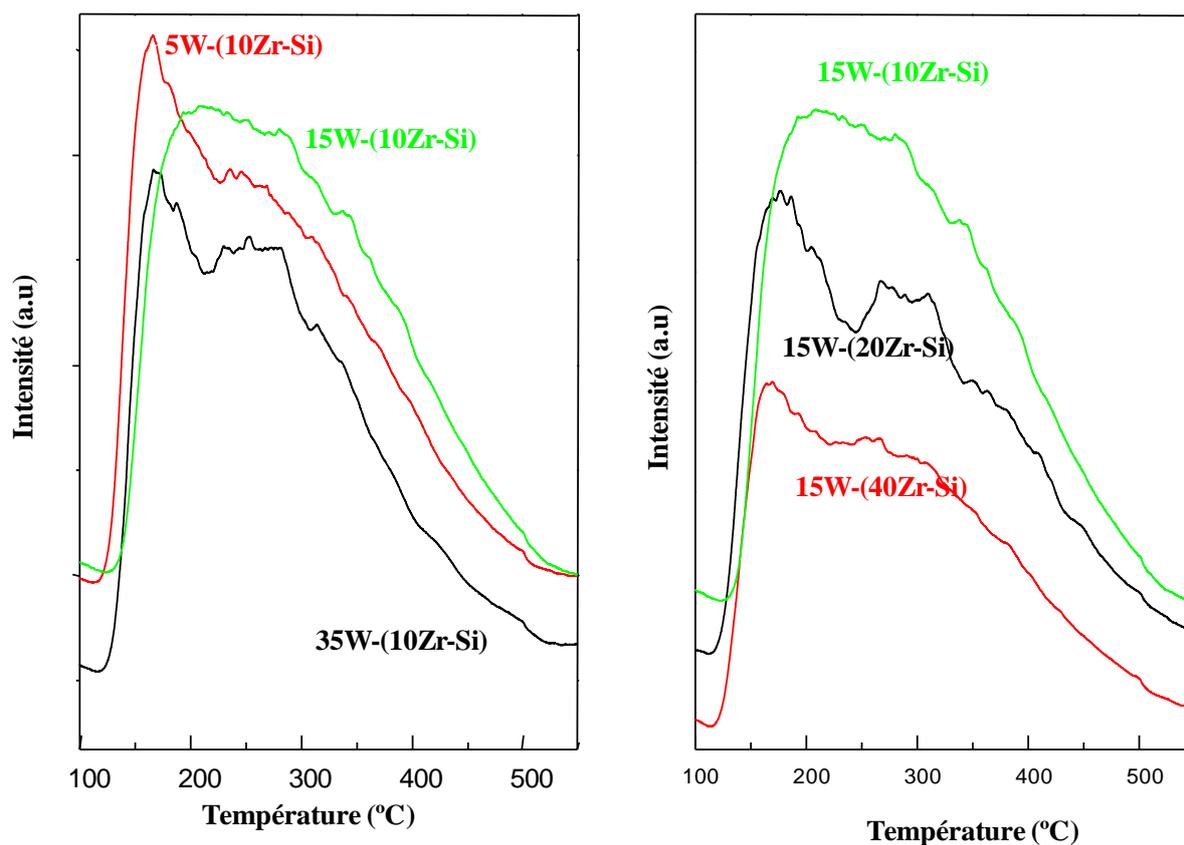


Figure 4.5 : Profils de TPD-NH₃ de catalyseurs xW10Zr-Si et 15WyZr-Si
(x=5, 15,35et y = 10, 20, 40)

On note également que les catalyseurs contenant du Zr, c'est-à-dire la série xW10Zr-Si et la série 15WyZr-Si présentent une contribution plus élevée au signal TCD aux températures élevées (entre 300 et 400°C) que celles de la série xW-Si (chapitre 3-Fig. 3.14.A) ne contenant pas de Zr suggérant ainsi que les sites acides avec une force élevée sont dus aux espèces de Zr associées au W et à la silice alors que les sites acides faibles sont liés aux espèces de tungstène associées à la silice. Globalement, l'introduction d'ions Zr⁴⁺ augmente non seulement la quantité des sites acides de ces matériaux mais aussi leur force d'acidité.

Figure 4. 4: Mesure de l'acidité en μmoles de NH_3 desorbé/g catalyseur à différentes températures des échantillons $x\text{WyZr-Si}$.

Catalyseurs	100-200°C	200-300°C	300-400°C	Acidité totale ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$)
5W95Si	242,9	151,5	60,4	454,8
15W85Si	244,6	203,3	115,8	563,7
35W65Si	141,8	139,6	89,8	371,2
100 WO _x	18,8	17,9	20,5	57,2
10Zr-85Si	249	380,3	266,6	859,9
5W10Zr-Si	261,2	338,2	225,3	824,7
15W10Zr-Si	168,4	374,9	276,7	820
35W10Zr-Si	226,6	346,4	217,1	790,1
15W20Zr-Si	215,0	282,8	214,4	712,2
15W40Zr-Si	164,8	241,7	183,6	590,1
15W85Zr	101,7	156,9	119	377,6

Afin d'identifier la nature du site acide, Trois catalyseurs sont sélectionnés à savoir 15W10Zr-Si, 35W10Zr-Si et 15W40Zr-Si pour l'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier de la pyridine adsorbée. Le tableau 4.3 précédent donne quantitativement l'acidité de Lewis (L), l'acidité de Bronsted (B) et le rapport B/B+L.

Les résultats de la pyridine adsorbée des catalyseurs sélectionnés montrent les mêmes spectres correspondants aux échantillons sans W (Chapitre3-figure3.5). La concentration respectivement des sites acides de Bronsted et de Lewis est calculée à partir des intensités de bande et des coefficients d'extinction correspondants de chaque type de substance comme présenté dans le tableau 4.3.

Cependant, on peut observer que le rapport B/B + L du catalyseur avec 35% en charge de tungstène est supérieur à celui du catalyseur avec un teneur en oxyde de tungstène de 15% $35\text{W10ZrSi} > 15\text{W10ZrSi}$.

On remarque que l'échantillon 15W10ZrSi présente la plus forte concentration de sites acides forts dans la série $x\text{W10ZrSi}$ mais pas le rapport (B/B + L=0.18) le plus élevé. Selon nos résultats l'acidité totale diminue avec l'augmentation de la charge de zircon. On suggère alors que la forte concentration en sites acides fort est lié à la présence des sites acides de Lewis du à la présence de la zircone ce qui conduit à un taux d'acidité de Bronsted plus

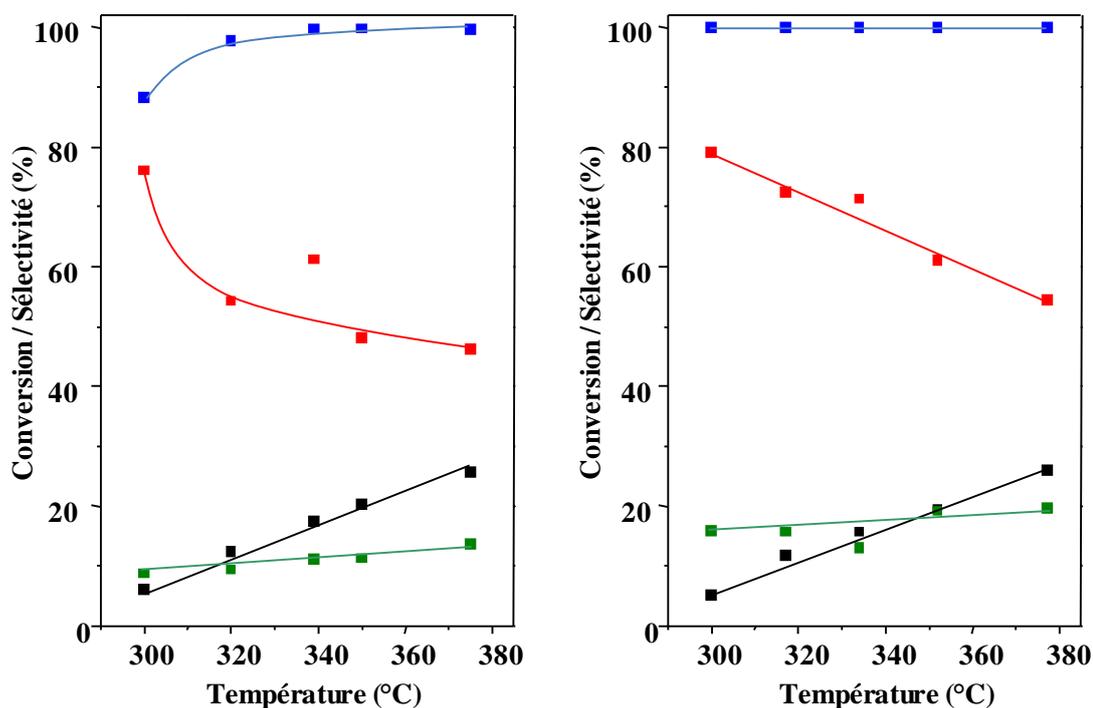
faible. Par contre les catalyseurs à base de tungstène sans zirconium sont les catalyseurs les moins acides (tableau 4.4) en terme d'acidité totale ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$) mais présentent un taux d'acidité de Bronsted plus élevé (rapport B/B + L élevé).

4.3 Résultats catalytiques

Les catalyseurs $x\text{WyZr-Si}$ préparés par la méthode NHSG sont testés dans la conversion en phase gazeuse du glycérol dans l'intervalle de température de réaction compris entre 300 et 380°C.

Pour rappel, dans le chapitre précédent, nous avons étudié les catalyseurs binaires $x\text{Zr-Si}$ et le catalyseur avec 10% de Zr (10Zr-Si) a montré les meilleures performances catalytiques. Dans ce paragraphe, nous étudions comment l'effet de l'ajout de l'oxyde de tungstène peut modifier ces propriétés. Les résultats catalytiques obtenus sur les catalyseurs $x\text{W10Zr-Si}$ avec $x = 5, 15, 35, 50$ et 75 sont présentés sur la figure 4.6.

Les seuls produits identifiés dans la partie gazeuse avec les conditions expérimentales utilisées dans notre travail sont : l'acroléine, l'acétaldéhyde, l'hydroxy-acétone et les CO_x .



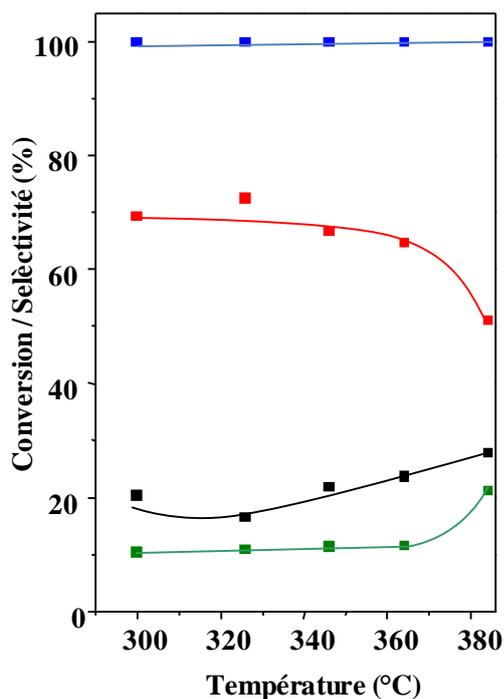
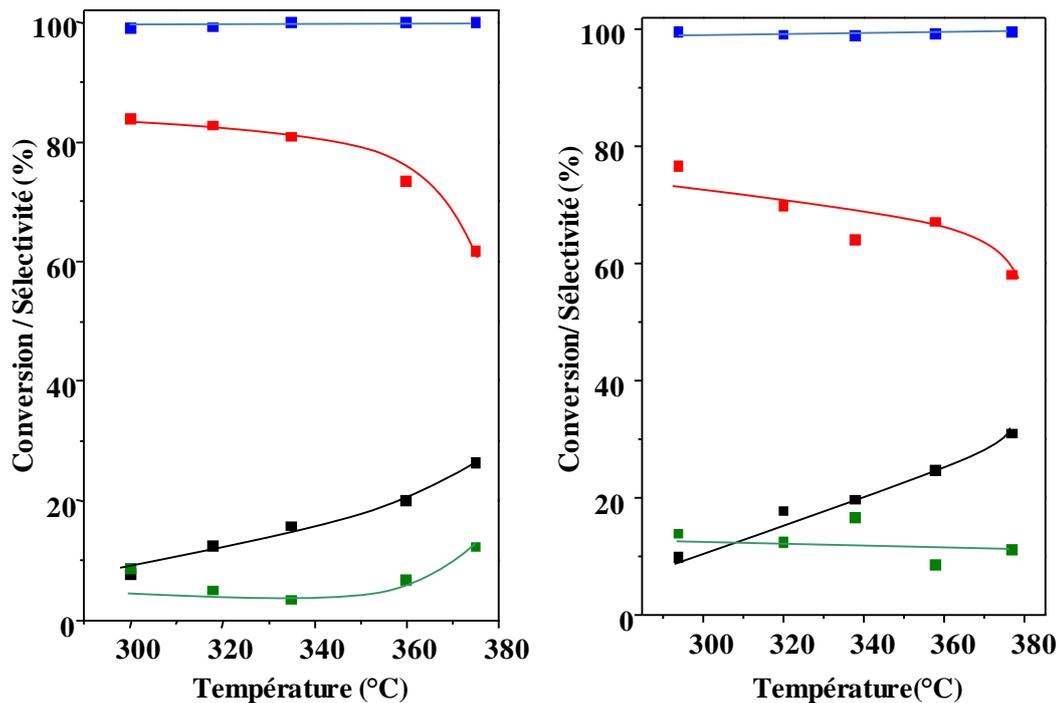


Figure 4.6 : Conversion de glycérol (), Sélectivité: acroléine (), COx (), autres produits () des catalyseurs: (a):5W10ZrSi, (b): 15W10ZrSi, (c):35W10ZrSi, (d): 50W10ZrSi et (e) : 75W10ZrSi, avec $W/F=110 \text{ g}_{\text{cat}}\text{h} (\text{mol}_{\text{glycérol}})^{-1}$, masse de catalyseur: 0,3 g. Alimentation : glycérol/eau/oxygène/hélium- 2/40/4/54, t=30min.

On observe une conversion totale 100% du glycérol dans nos conditions de réaction Sauf dans le cas du catalyseur 5W10ZrSi. On montre que l'addition de 5% de W au catalyseur 10Zr-Si améliore la sélectivité en acroléine : elle passe de 67 à 75% à une température de réaction de 300°C. Cette sélectivité continue à augmenter jusqu'à une teneur en W de 35% (83 % de sélectivité en acroléine à 300°C) pour ensuite diminuer avec l'augmentation de la teneur en W (voir figure 4.7).

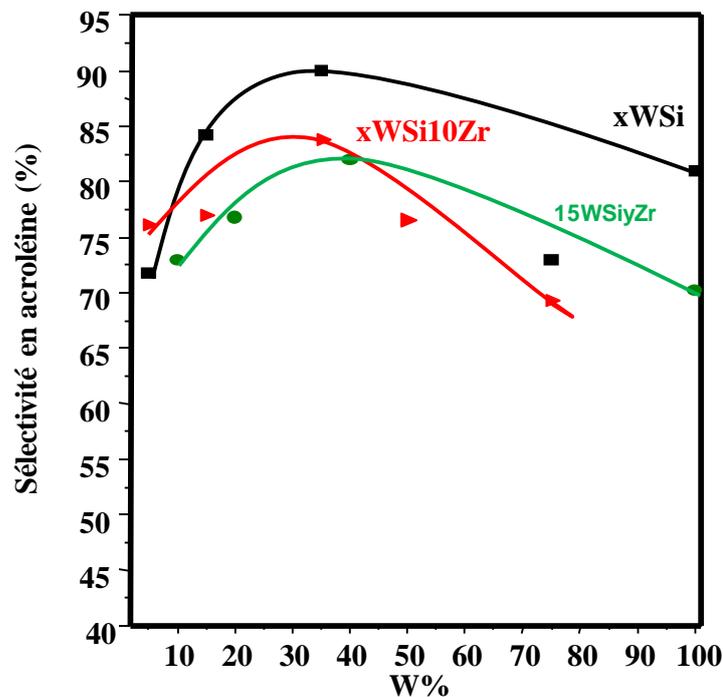


Figure 4.7: Variation de la sélectivité en acroléine avec la teneur en W et Zr dans les catalyseurs xW-Si, xW10ZrSi et 15WyZrSi.

Sur la figure 4.6, on peut voir également une diminution de la sélectivité en acroléine lorsque la température de réaction augmente entraînant une augmentation de la sélectivité des oxydes de carbone sur tous les catalyseurs. Cette chute est plus remarquable sur le catalyseur 15W10ZrSi. Les graphes TPD de NH_3 (figure 4.5) de ce catalyseur 15W10ZrSi montrent la présence des sites acides forts dans, cette proportion de sites acides forts pourrait expliquer la chute de la sélectivité de l'acroléine en fonction de la température et le pourcentage analogue des oxydes de carbone.

Néanmoins, la diminution de la sélectivité en acroléine est plus faible pour le catalyseur 35W10ZrSi, qui est l'un des matériaux les plus sélectifs. De plus, la sélectivité aux d'autres sous-produits est également inférieure pour ce catalyseur (Fig. 4.8), rappelons que ce catalyseurs présente le rapport le plus élevés en acidité de Bronsted B/(B + L).

L'effet de la présence de Zr dans la structure de l'oxyde mixte 15W-Si sur les propriétés catalytiques du catalyseur résultant est étudié en testant les catalyseurs 15W10ZrSi, 15W20ZrSi, 15W40ZrSi, 15W100Zr. Les résultats catalytiques obtenus sont représentés sur les figures 4.8 ci-dessous.

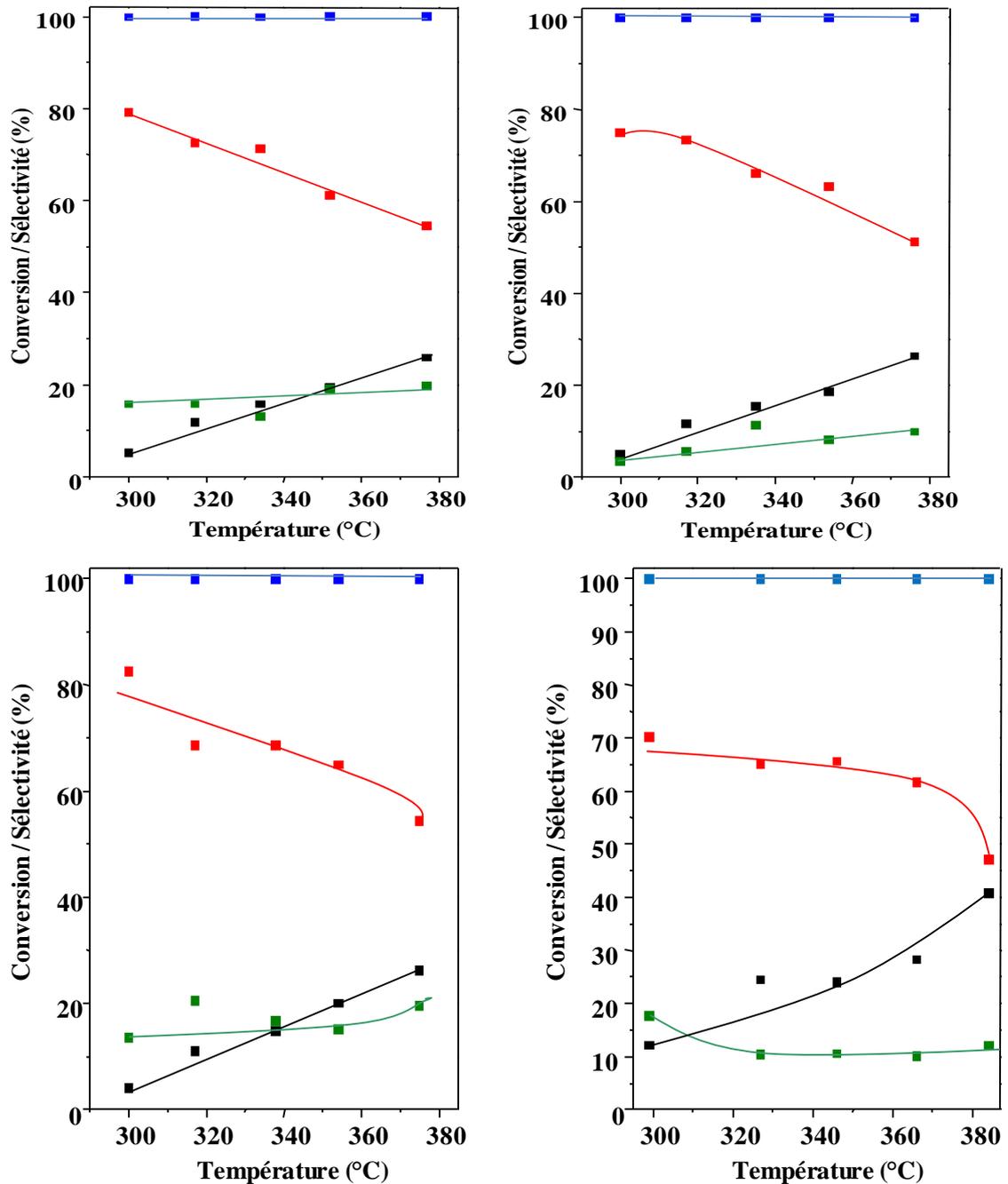


Figure 4.8. Conversion de glycérol (■), Sélectivité: acroleine (■), Cox (■), autres produits (■). Des catalyseurs (a): 15WSi10Zr, (b): 15WSi20Zr, (c): 15W40ZrSi, (d): 15W100Zr, avec $W/F=110 \text{ g}_{\text{cath}} (\text{mol}_{\text{glycerol}})^{-1}$, masse de catalyseur: 0.3 g. Alimentation : glycerol/eau/oxygène/hélium- 2/40/4/54, $t=30\text{min}$.

Tous les matériaux préparés montrent des sélectivités en acroléine supérieures à 70% à une température de réaction de 300°C. Cette sélectivité diminue lorsqu'on augmente la température de réaction au profit des produits carbonés.

Le catalyseur 15W100Zr présente le rendement le plus élevé en oxydes de carbone et en composés lourds, ce qui se traduit par une sélectivité inférieure en acroléine (Figure 4.8), mais cette sélectivité est plus stable en fonction de la température. Cependant, pour les catalyseurs 15W10ZrSi, 15W20ZrSi et 15W40ZrSi la sélectivité des sous-produits (oxydes de carbone et autres) augmente très légèrement, le rendement le plus élevé en acroléine est observé sur le catalyseur 15W40ZrSi (83% à 300°C). Ce catalyseur présente également de faibles quantités de composés lourds et un rendement faible aux autres produits. Il présente également un rapport élevé en acidité de Brønsted.

Ces résultats catalytiques peuvent être expliqués en termes de propriétés acides spécifiques des matériaux (la force d'acidité et le rapport B/B+L) (figure 4.9). Ce fait pourrait expliquer la légère augmentation de la production d'acroléine, principalement en raison du nombre plus faible de réactions secondaires, conséquence d'une désorption accrue du produit.

Cependant, un excès de W a également montré une diminution de la proportion de sites acides de Brønsted et par conséquent une chute de la sélectivité en acroléine. Par conséquent, un compromis dans le chargement de tungstène est nécessaire pour atteindre la plus haute formation d'acroléine. Ainsi, le maximum rendement est obtenu avec des charges intermédiaires au W.

D'autre part, la formation d'acroléine diminue également lorsque la teneur en Zr des catalyseurs augmente. (Annexe : Tableau S3)

Ceci est dû à une proportion plus faible de sites acides de Brønsted (rapport B/(B + L) inférieur) dans les catalyseurs à haute teneur en zirconium. Puis, à des charges élevées en Zr la formation d'oxydes de carbone et d'autres composés oxygénés est favorisée.

Comme c'est déjà montré par la TPD-NH₃, l'ajout de Zr augmente la résistance des sites acides de surface (Tab 4.4), ce qui peut également favoriser la réabsorption de l'acroléine [183], conduisant à des sous-produits lourds et des oxydes de carbone, en diminuant légèrement le rendement en acroléine.

En effet, un plus grand nombre de sites acides de Lewis pourrait favoriser aussi la réabsorption du produit, entraînant des réactions consécutives qui forment des oxydes de carbone, des sous-produits lourds et d'autres composés oxygénés [183].

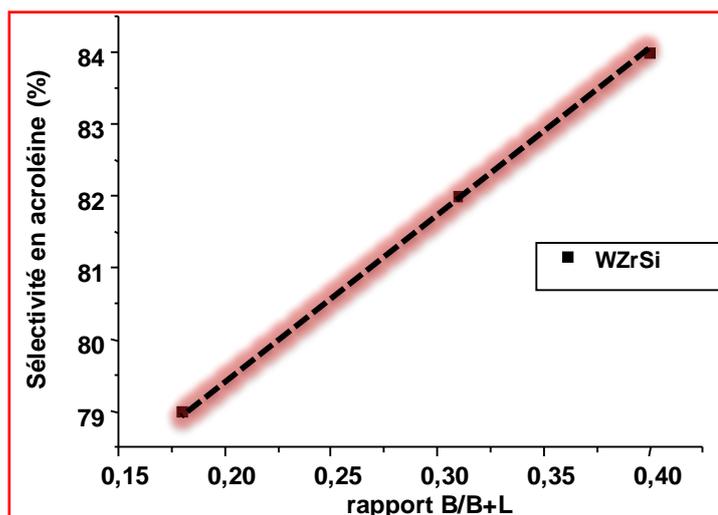


Figure 4.9 : Variation de la sélectivité de l'acroléine en fonction du rapport B/B+L à 300°C avec $W/F=110 \text{ g}_{\text{cat}}\text{h} (\text{mol}_{\text{glycerol}})^{-1}$, masse de catalyseur: 0,3 g.
Alimentation : glycerol/eau/oxygène/hélium- 2/40/4/54.

4.4. Discussion

Comme dans le cas de catalyseurs binaire $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$, les résultats présentés ici démontrent qu'il est possible de préparer des catalyseurs binaires et ternaires actifs et sélectifs, à savoir $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$, pour la transformation aérobie du glycérol en acroléine par la méthode sol-gel non hydrolytique à une seule étape. Mais pour qu'ils soient actifs dans la conversion de glycérol et sélectifs vis-à-vis de l'acroléine, il faut optimiser les rapports molaires $W/(W+Zr + Si)$ et $Zr/(Zr + Si)$.

Dans tous les cas, la teneur en W comprise entre 15-35 % en mole d'atomes de W sont les catalyseurs les plus sélectifs avec un rapport atomique $Zr/(Zr + Si)$ de 10%. Dans ce cas, nous observons la plus grande sélectivité en acroléine à 80% et une conversion totale de glycérol de 100%. Rappelons que dans le cas de catalyseurs binaires W-Si la sélectivité en acroléine est de 90%.

D'autre part, en considérant les spectres FTIR de la pyridine adsorbée, on peut conclure que les catalyseurs les plus sélectifs, par exemple 15WSi et 35W10ZrSi, semblent être ceux présentant la plus forte concentration de sites acides de Bronsted. De cette manière, et d'après les résultats de la figure 4.12, plus la concentration en acides de Bronsted est élevée, plus la sélectivité en acroléine est élevée. Ainsi, la sélectivité en acroléine semble être directement liée à la densité des sites acides de Bronsted à la surface des catalyseurs. Ceci se produit sur des catalyseurs dans lesquels seules des phases cristallines WO_3 sont présentes. Cependant, un excès de W a montré également une diminution de la proportion de sites acides

de Brønsted et par conséquent une chute de la sélectivité en acroléine. Par conséquent, un compromis dans le chargement de tungstène est nécessaire pour atteindre la formation la plus élevée en acroléine. Ainsi, le maximum est obtenu avec des charges intermédiaires en W. D'autre part, la formation d'acroléine diminue également lorsque la teneur en Zr des catalyseurs augmente. Ceci est dû à une proportion plus faible en sites acides de Brønsted (rapport $B/(B + L)$ inférieur) dans les catalyseurs à haute teneur en zirconium. Puis, à des charges élevées la formation d'oxydes de carbone et d'autres composés oxygénés les sous-produits sont favorisés au détriment de la formation d'acroléine.

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

En effet, selon les résultats XPS, les sites W^{6+} octaédriques sont principalement présents sur la surface du catalyseur. Bien que ceci puisse être réalisé dans un échantillon pur de WO_3 , il est clair que la présence de SiO_2 ou SiO_2-ZrO_2 favorise l'apparition de phases cristallines de WO_3 ayant une taille de cristal inférieure. De cette manière, il a été récemment rapporté que les cristaux WO_{3-x} avec une structure hexagonale en bronze au tungstène (HTB) sont plus actifs et sélectifs que le WO_3 monoclinique. Cependant, diminuer la taille des cristaux de WO_3 monoclinique en incorporant un diluant d'oxyde métallique (comme SiO_2 des oxydes mixtes Zr-Si-O à faible teneur en Zr) pourrait également être un moyen d'améliorer les performances catalytiques de ce type de matériaux. De cette manière, la méthode sol-gel non-hydrolytique est un moyen efficace pour préparer des catalyseurs actifs, sélectifs et stables pour la transformation aérobie du glycérol en acroléine.

Peu de mécanismes de déshydratation du glycérol ont été proposés dans la littérature. Sur la base des résultats obtenus dans cette étude, le mécanisme de déshydratation du glycérol sur nos catalyseurs suit le mécanisme proposé sur la figure 4.12.

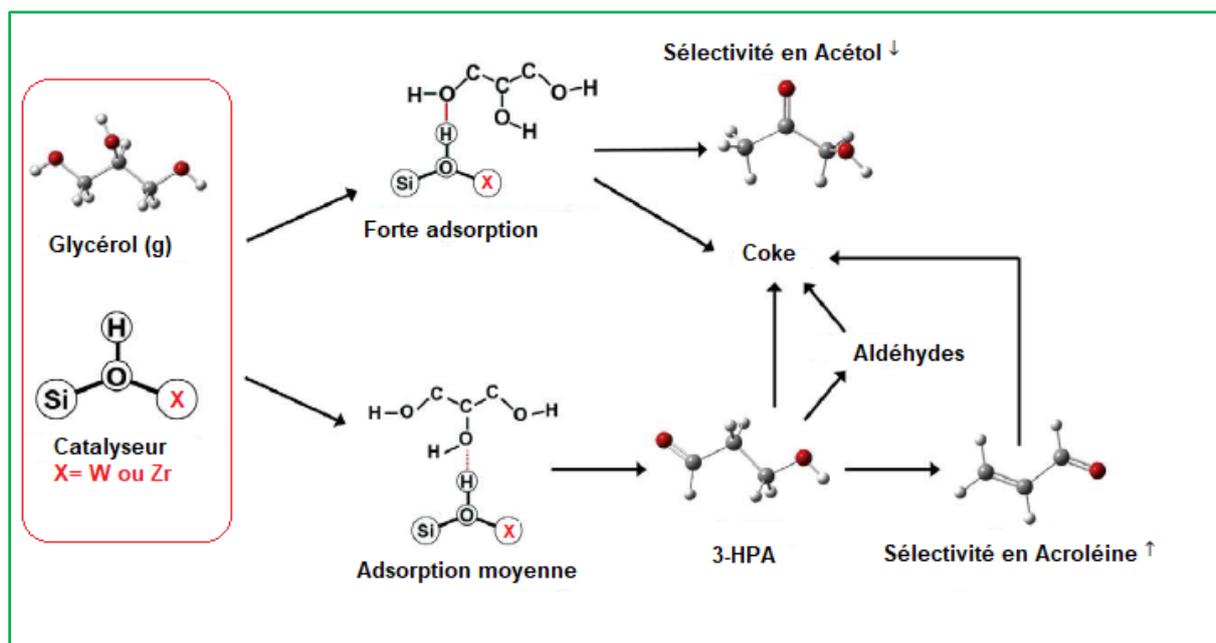


Figure 4.10: Mécanismes réactionnel de la déshydratation du glycérol sur des catalyseurs acides.

Peu de mécanismes de déshydratation du glycérol ont été proposés dans la littérature. Sur la base des résultats obtenus dans cette étude, le mécanisme de déshydratation du glycérol sur nos catalyseurs suit le mécanisme proposé sur la figure 4.12.

Le glycérol est fortement adsorbé à la surface du catalyseur via le groupe OH primaire ou secondaire et l'acidité de Brønsted de ce dernier (Si-(OH)-X ou (x= W ou Zr).

Le mode d'adsorption et la force jouent un rôle crucial dans la détermination de la sélectivité d'un produit. Quand glycérol est adsorbé avec un groupe OH primaire, l'énergie d'activation pour la production de l'acétol et de l'eau est trop élevée [66,184]. Cela conduit à la baisse de la sélectivité en acétol dans les produits. De plus, le glycérol qui est trop fortement adsorbé bloque les sites actifs et favorise la désactivation du catalyseur. Par contre, lorsque le glycérol est adsorbé avec le groupe OH secondaire, la force d'adsorption modérée avec les sites moyenne-acides est appropriée pour la production de 3-HPA. Le 3-HPA hautement réactif est facilement converti en acroléine et en eau sur les sites acides de Brønsted ou dégradés en acétaldéhyde dans les conditions de la réaction [185]. L'acroléine pourrait être convertie en 2-propénol via une réaction d'hydrogénation, conduisant à oligomères, oléfines et formation d'aromatiques. Les aldéhydes pourraient être oxydés en acides [186] ou transformés en oligomères par l'aldol condensation. L'acétol est connu sous le nom de molécule non réactive en présence de sites acides de Brønsted [185]. En conséquence, les possibles

intermédiaires pour provoquer la formation de coke sont le glycérol, le 3-HPA, aldéhydes (acétaldéhyde et formaldéhyde) et acroléine.

En conclusion, l'acidité de Bronsted favorise la formation de l'acroléine suivant le mécanisme tel que proposé par Kinage et al [178].

4.5 Perspectives de développement

1. Conversion de glycérol sur un double lit catalytique respectivement acide et redox
2. mise au point d'un catalyseur pour l'oxydeshydratation du glycérol.

Dans le chapitre 1, nous avons développé l'importance de l'acroléine comme matière première pour la production de l'acide acrylique. En effet, le principal procédé de synthèse classique de l'acide acrylique utilise une réaction catalytique du propylène à l'aide d'un mélange contenant de l'oxygène. Cette réaction est conduite généralement en phase vapeur, et le plus souvent en deux étapes :

- La première étape réalise l'oxydation sensiblement quantitative du propylène en un mélange riche en acroléine, dans lequel l'acide acrylique est minoritaire,
- La deuxième étape réalise l'oxydation sélective de l'acroléine en acide acrylique.

Les conditions de réaction de ces deux étapes, réalisées dans deux réacteurs en série, sont différentes et nécessitent des catalyseurs adaptés à la réaction. Il n'est pas nécessaire d'isoler l'acroléine au cours de ce procédé en deux étapes. La réaction peut également être conduite dans un seul réacteur, mais, dans ce cas, il est nécessaire de séparer et recycler de grandes quantités d'acroléine à l'étape d'oxydation.

L'acide acrylique peut être produit directement à partir du glycérol sur un catalyseur possédant à la fois des propriétés acides et des propriétés redox. En effet, par une double déshydratation sur les sites acides, le glycérol est converti en acroléine. L'acroléine ainsi produite subit ensuite une oxydation sur les sites redox du catalyseur pour se convertir en acide acrylique. Ce procédé de production d'acide acrylique directement à partir de glycérol est particulièrement avantageux puisqu'il permet de réaliser la synthèse en un seul réacteur et ainsi de réduire les investissements nécessaires.

Dans ce schéma réactionnel, appelé oxydeshydratation, l'exothermicité de la réaction d'oxydation est combinée avec l'endothermicité de la réaction de déshydratation, ce qui contribue à un meilleur équilibre thermique du procédé.

Le challenge aujourd'hui pour de très nombreux laboratoires de recherche est la mise au point d'un catalyseur avec de telles propriétés de surface susceptible donc en une seule étape de produire de l'acide acrylique à partir du glycérol.

Pour notre part, nous avons tenté dans ce paragraphe, une approche très modeste de la conversion du glycérol sur un double lit catalytique constitué de deux catalyseurs :

1. Le catalyseur 35W10ZrSi déjà testé dans la déshydratation de glycérol en acroléine et qui a montré une conversion complète et la meilleure sélectivité et stabilité en acroléine,
2. L'oxyde mixte Vanadium-Molybdène (MoV). Il s'agit d'un catalyseur très connu pour ses performances dans les réactions d'oxydoréduction et très étudié particulièrement dans la conversion de l'acroléine en acide acrylique.

Le catalyseur MoV est préparé à partir d'une solution aqueuse acidifiée d'heptamolybdate d'ammonium et de sulfate d'oxyde de vanadium (97%, Sigma Aldrich) sous reflux à 150 ° C pendant 48 h. Le solide obtenu est séparé par filtration, lavé avec de l'eau déionisée et séché à 110°C durant une nuit et finalement calciné à 500°C pendant 3h. Les résultats de caractérisations du catalyseur MoV sont présentés dans l'annexe 1.

Les résultats catalytiques obtenus sur le lit catalytique constitué par ces 02 catalyseurs sont présentés sur la figure 4.10. Ces résultats sont comparés à ceux obtenus sur les 02 catalyseurs séparément.

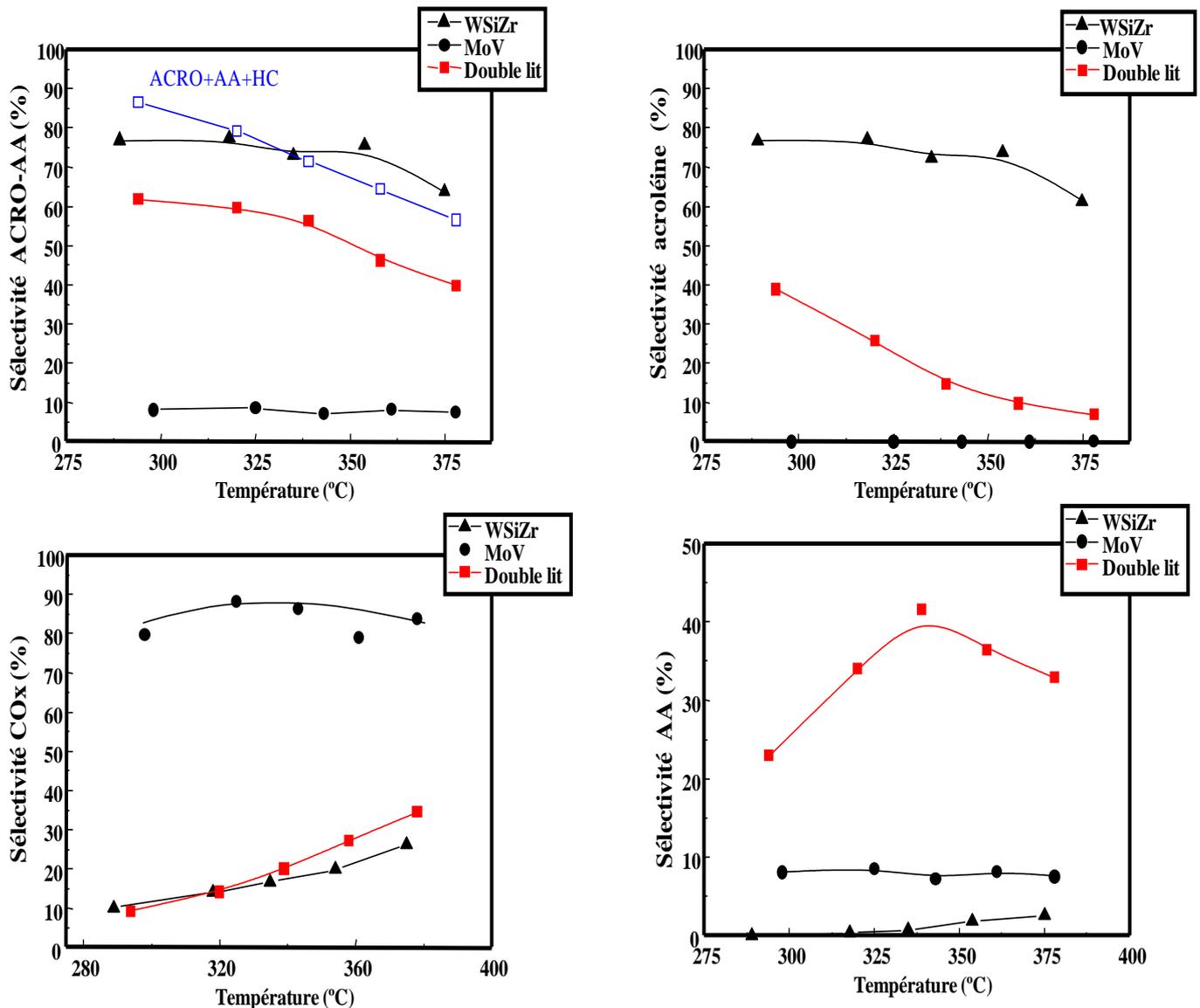


Figure 4.11 : Sélectivité en AA : acide acrylique, en ACRO : acroléine et en COx en fonction de la température de la réaction sur les catalyseurs WZrSi,MoV et en double lits .

Conditions opératoires : masse de catalyseur: 0,25g et 0.05g respectivement $W/F=110 \text{ g}_{\text{cat}}\text{h} (\text{mol}_{\text{glycerol}})^{-1}$, alimentation: glycérol/eau/oxygène/hélium : 2/40/4/54.

Le catalyseur acide 35WSi10Zr a montré une bonne sélectivité en acroléine avec un rendement stable d'environ 80% à 300-320°C. Sur ce catalyseur, la sélectivité en acide acrylique est presque nulle suite à ces propriétés acides.

D'un autre côté, le catalyseur MoV montre une sélectivité très élevée en produits de combustion CO_x (entre 80-90%). Sur ce catalyseur, la formation de l'acide acrylique est également observée mais avec une sélectivité faible de 9-10%.

En revanche, lorsque les 02 catalyseurs sont utilisés simultanément, on observe une sélectivité en acide acrylique assez intéressante qui augmente avec la température de la

réaction pour atteindre un maximum de 40% environ à 340°C puis diminue lorsque la température de la réaction est augmentée au delà de 340°C et ce en faveur des produits de combustion CO_x.

D'un autre côté, des tests catalytiques ont été réalisés mais cette fois ci en augmentant la masse du catalyseur 35WSi10Zr de 0,25 g à 0,3 g avec comme objectif de voir l'effet du rapport de l'acidité de ce dernier par rapport à l'activité oxydante du catalyseur oxyde mixte de vanadium et de molybdène. La figure 4.11 donne une comparaison des résultats obtenus avec respectivement 0,25 g et 0,3 g de catalyseur 35WSi10Zr (la mise du catalyseur MoV étant fixée à 0,05 g. En effet, nous enregistrons une augmentation sensible de la sélectivité en acroléine et par conséquent en acide acrylique (46% à 350°C).

Ce résultat montre qu'un catalyseur d'oxydéshydratation doit posséder des propriétés soigneusement réglés d'un côté son acidité et de l'autre son pouvoir oxydant. En effet, les sites acides du catalyseur catalysent la déshydratation du glycérol en acroléine mais ces derniers ne devraient être d'une force moyenne pour éviter la formation importante de sous produits et composés lourds. Les sites redox de vanadium situés à l'intérieur ou à l'extérieur du réseau de l'oxyde mixte MoV doivent être suffisamment sélectifs pour oxyder partiellement l'acroléine en acide acrylique [187].

Par cette contribution, nous ouvrons des perspectives certaines pour le développement futur de ce travail.

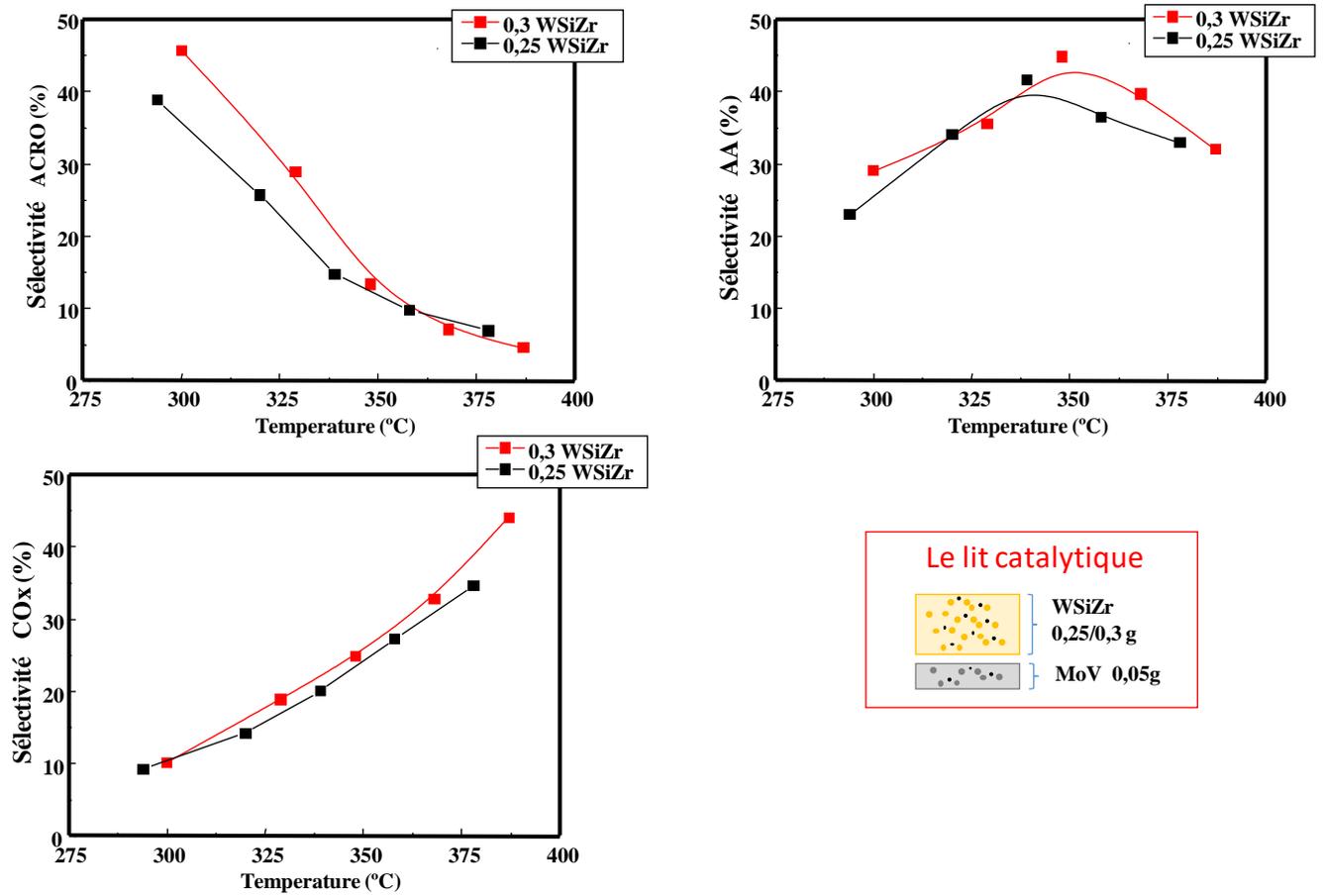


Figure 4.12 : Les résultats de double lit catalytique en AA : acide acrylique. ACRO : acroléine et COx de WZrSiMoV avec 0.25 ou 0.3g de WZrSi.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail nous avons rapporté la synthèse et la caractérisation de catalyseurs oxydesbinaires zirconium-silice (Zr-Si-O) et tungstène-silice (W-Si-O) et oxydes ternaires

W-Zr-Si-O avec différentes teneurs en Zr et W. La préparation de ces catalyseurs est réalisée par la méthode sol-gel non hydrolytique. Par rapport aux approches hydrolytiques conventionnelles, la voie sol-gel non hydrolytique permet un contrôle de la réaction de formation de l'oxyde mixte à l'échelle atomique aboutissant à des produits homogènes et bien définis.

Ces catalyseurs présentent d'une façon générale une structure méso poreuse avec des surfaces spécifiques relativement intéressante mais qui reste tributaires des teneurs en Zr et/ou W dans leurs compositions.

Sur la série de catalyseurs xZr-Si, on montre le rapport Bronsted/Bronsted+Lewis diminue avec l'augmentation de la charge de zircone par contre l'acidité totale mesurée par la pyridine totale adsorbée augmente avec l'augmentation de la charge de zircone ce qui traduit que l'augmentation de Zr dans le catalyseur xZr-Si favorise l'acidité de Lewis.

D'un autre côté, l'augmentation de la teneur en W dans la série yW-Si favorise la diminution du nombre total de sites acides tel que déterminé par thermodesorption d'ammoniac par contre le nombre total de sites acides par unité de surface va dans le sens inverse. Autrement dit, quand la charge de WO₃ augmente les valeurs l'acidité totale diminue par unité de masse de catalyseur mais augmente par unité de surface de catalyseur.

Avec la série de catalyseurs ternaire xWyZr-Si, l'étude de l'acidité de ces catalyseurs suggère une forte concentration en sites acides forts lié à la présence des sites acides de Lewis générés parla présence de la zircone ce qui conduit à un taux d'acidité de Bronsted plus faible. L'échantillon 35W10Zr-Si présente la plus forte concentration de sites acides de Bronsted avec un rapport (B/B + L=0,4) le plus élevé.

La déshydratation du glycérol n'est pas une réaction facile, car la liaison C=C est thermodynamiquement plus favorable que la liaison C = O (enthalpie de réaction libre est de 35 kJ mol⁻¹ moins). La liaison C=C est cinétiquement plus active que les liaisons C = O et le point d'ébullition du glycérol est de 290°C. Ayant lieu à des températures comprises entre 250 et 350°C, la déshydratation catalytique du glycérol engendre donc inévitablement beaucoup de réactions secondaires.

Dans notre cas, nous avons observé une activité catalytique élevée et une sélectivité élevée de l'acroléine dans la conversion aérobie du glycérol avec un rendement en acroléine compris entre 40 et 90% mais qui dépend fortement de la composition du catalyseur.

Une corrélation entre la sélectivité en acroléine et la densité des sites acides de Bronsted dans les catalyseurs a été ainsi mise en évidence.

Ainsi, des échantillons présentant une teneur en W d'env. 15 à 30% et un rapport Zr / (Zr + Si) compris entre 0 et 10% sont les plus efficaces pour la production d'acroléine. Ceci est en bon accord avec d'autres systèmes catalytiques dans lesquels la proportion de sites acides de Bronsted améliore la stabilité de la déshydratation du glycérol.

Cependant, la production d'acroléine diminue en augmentant la teneur en Zr des catalyseurs, en raison de leur plus faible nombre de sites acides de Bronsted (et de l'augmentation de la densité du site acide de Lewis). De cette manière, plus la teneur en zirconium est élevée, plus la densité des sites acides de Bronsted est faible,

Néanmoins, une grande acidité peut influencer négativement sur la sélectivité comme il a été montré avec la série de xZr-Si. En effet, on observe dans ce cas, des réactions secondaires conduisant à la formation de phénol, d'hydroxyacétone, de glycérol formate et de formaldéhyde.

D'autre part, une forte différence de performances catalytiques est observée lorsque la réaction est effectuée en présence ou en absence d'oxygène dans l'alimentation. Ainsi, en absence d'oxygène, une désactivation importante du catalyseur est observée suite à la formation de sous-produits du glycérol et d'un dépôt de coke.

Nous pouvons conclure que les sites acides de Bronsted avec une force moyenne sont un facteur important pour la transformation sélective du glycérol en acroléine.

De plus, la sélectivité de la réaction est orientée selon que le groupement OH primaire ou secondaire est adsorbé en premier sur le site acide de Bronsted du catalyseur. Lorsque le groupement hydroxyle primaire est extrait, l'acétol et l'eau sont produits. L'acétol étant relativement stable, peut constituer le produit principal de la déshydratation de glycérol.

Lorsque le groupement OH secondaire du glycérol est adsorbé sur le site acide de Bronsted du catalyseur, la production de 3-hydroxypropionaldéhyde (3-HPA) est favorisée. Le 3-HPA est alors facilement déshydraté en acroléine.

Dans un souci de développement futur de ce travail, nous avons initié une approche très modeste de la conversion du glycérol en acide acrylique en une seule étape, sur un double lit catalytique constitué de deux catalyseurs, le premier avec des propriétés acides dont les

performances ont été développées dans le présent travail, le second un catalyseur très étudié dans la bibliographie avec des propriétés redox : l'objectif principal étant la mise au point d'un catalyseur d'oxydéshydratation avec des propriétés acides et d'oxydo-réduction de surface susceptible donc en une seule étape de produire de l'acide acrylique à partir du glycérol reste une priorité.

REFERENCES

- [1] D.Roy, B.Subramaniam, R.V.Chaudhari. 'Aqueous phase hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol without external hydrogen addition' *Catalysis Today* 156 (2010) 31-37.
- [2] A.C.R.Alba, S.J.Gonzalez, J.M.R.Mérida, R.M.Tost, D.M.Alonso, A.J.Lopez, P.M. Torres 'Heterogeneous transesterification processes by using CaO supported on zinc oxide as basic catalysts' *Catal. Today*, 149 (2010), 281–287
- [3] R.RODRIGUES, N. Isoda, M. Gonçalves, F.C.A. Figueiredo, D. Mandelli, W.A.carvalho; 'Effect of niobia and alumina as support for Pt catalysts in the hydrogenolysis of glycerol' *Chemical engineering Journal* 198-199 (2012) 457-467,.
- [4] D. Cespi, F. Passarini, G. Mastragostino, I. Vassura, S. Larocca, A. Iaconi, A. Chierigato, J.-L. Dubois and F. Cavani. 'Revisiting the deoxydehydration of glycerol towards allyl alcohol under continuous-flow conditions' *Green Chem.*, 175(2015) 343-355
- [5] E.S. Vasiluadou, A.A. Lemonidou, Wires. 'Glycerol transformation to value added C₃ diols: reaction mechanism, kinetic, and engineering aspects' *Energy Environ.*, 4(2015) 486-520
- [6] B. Katryniok, S. Paul, V. Bellière-Baca, P. Rey and Franck Dumeignil. 'Glycerol dehydration to acrolein in the context of new use of acrolein' *Green Chem.*, 12(2010) 2079-2098.
- [7] Z.Xiao, C.Li, X.Jinghai, W.Kinkui, T.Christopher, W.changhai Liang, 'Insights into the reaction pathways of glycerol hydrogenolysis over Cu-Cr catalysts' *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 365 (2012) 24-31.
- [8] D.P.Debecker, V.Hulea, P.Hubert Mutin, 'Mesoporous mixed oxide catalysts via non-hydrolytic sol-gel' *Applied Catalysis A: General*, 451(2013) 192-206
- [9] G.P. Ricci, Z.N. Rocha, Sh.Nakagaki, A.D.F. Castro, A.E.Miller Crotti, Paulo S. Calefi, E.J. Nassar, K.J.Ciuffi. 'Iron-alumina materials prepared by the non-hydrolytic sol-gel route: Synthesis, characterization and application in hydrocarbons oxidation using hydrogen peroxide as oxidant', *Applied Catalysis A: General*, Issues 1–2, 389(2010)147-154
- [10] O.J.deLima, A.T.Papacidero, L.A.Rocha, H.C.Sacco, E.J.Nassar, K.J.Ciuffi, L.A.Bueno, Y.Messaddeq, S.J.L.Ribeiro. 'Sol-gel entrapped cobalt complex', *Materials Characterization* 50 (2003) 101– 108
- [11] K.L. Fujdala and T.D Tilley, 'Design and synthesis of heterogeneous catalysts: the thermolytic molecular precursor approach', *Journal of Catalysis* 216 (2003) 265–275
- [12] P.Anastas and N.Eghbali 'Green Chemistry: Principles and Practice'. *Chemical Society Reviews*, 39(2010)301-312.
- [13] R.A.Sheldon, 'Green and sustainable manufacture of chemicals from biomass: state of the art' *Green Chemistry*, 16(3)(2014) 950-963.
- [14] B.Kamm, P.R. Gruber and M. Kamm, 'Biorefineries – Industrial Processes and Products'. 2006, *Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [15] www.IEA-Bioenergy.Task42-Biorefineries.com.

- [16] J. Moncada, J. A. Tamayo and C. A. Cardona. 'Integrating first, second, and third generation biorefineries: Incorporating microalgae into the sugarcane biorefinery'. *Chemical Engineering Science*, 118(2014)126-140.
- [17] J. P. W. Scharlemann and W. F. Laurance. 'How Green Are Biofuels?' *Science*, 319(2008)43-44.
- [18] L. Brennan, 'Owende, Biofuels from microalgae—A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products'. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(2010) 557-577.
- [19] S. A. Scott, 'Biodiesel from algae: challenges and prospects'. *Current Opinion in Biotechnology*, 21(2010) 277-286.
- [20] R. H. Wijffels, M. J. Barbosa, and M. H. M. Eppink. 'Microalgae for the production of bulk chemicals and biofuels'. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2010. 4(3): p. 287-295.
- [21] Chiffres clés de l'énergie Edition 2014 www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr
- [22] http://www.cnrs.fr/inc/recherche/programmes/docs/rdr1_13_03_08/heming.pdf
- [23] source : energie-ecolo.com <http://www.planetoscope.com/biocarburants/593-production-mondiale-de-biodiesel.html>
- [24] G. P. da Silva, M. Mack, J. Contiero. 'Glycerol: A promising and abundant carbon source for industrial microbiology', *Biotechnology Advances*, 27 (2009) 30-39
- [25] B. Katryniok, S. Paul, and F. Dumeignil. 'Recent Developments in the Field of Catalytic Dehydration of Glycerol to Acrolein'. *ACS Catalysis*, 3(8)(2013)1819-1834.
- [26] B. Katryniok, S. Paul, V. Bellière-Baca, P. Rey. 'Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol'. *Green Chemistry*, 12(2010) 2079-2098.
- [27] C. H. Zho, J. N. Beltramini, Y. X. Fan, 'Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals'. *Chemical Society Reviews*, 37(2008)527-549.
- [28] S. Baladi, R. E. Trevino, M. Teresa G-C, G. Gonzalez-Benit. 'Glycerol hydrogenolysis to 1, 2 propanediol over Ru/C catalyst' *Catalysis Communications* 12 (2010) 122-126.
- [29] D. Roy, B. Subramaniam, R. V. Chaudhar. 'Aqueous phase hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propandiol without external hydrogen addition' *Catalysis Today* 156 (2010) 31-37.
- [30] Z. Xiao, Ch. Li, X. Jinghai, W. Kinkui, T. Christopher, W. changhai Liang. 'Insights into the reaction pathways of glycerol hydrogenolysis over Cu-Cr catalysts' *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 365 (2012) 24-31.
- [31] R. RODRIGUES, N. Isoda, M. Gonçalves, F. C. A. Figueiredo, D. Mandelli, W. A. carvalho. 'Effect of niobia and alumina as support for Pt catalysts in the hydrogenolysis of glycerol' *Chemical engineering Journal* 198-199 (2012) 457-467.
- [32] Y. Zhang, X. Zhao, Y. Wang, L. Zhou, J. Zhang, J. Wang, A. Wang and T. Zhang, 'Mesoporous Ti-W oxide: synthesis, characterization, and performance in selective hydrogenolysis of glycerol' *J. Mater. Chem. A*, 1(2013) 3724-3732.
- [33] Y. Shen, Y. Li, H. Liu 'Base-free aerobic oxidation of glycerol on TiO₂-supporter bimetallic Au-Pt catalyst' *Journal of Energy Chemistry* 24(2015)669-673.

- [34]C.Crotti, E.Farnetti 'Selective oxidation of glycerol catalyzed by iron complexes' Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 396(2015) 353-359.
- [35]M.Zhang ,J.Shi,Y.Sun,W.Ning, Z.Hou.'Selective oxidation of glycerol over nitrogen-doped carbon nanotubes supported platinum catalysts in base-free solution' Catalysis Communications, 70(2015) 72-76.
- [36]M.Zhang, R.Nie, L.Wang, J.Shi, W.Du, Z.Hou'Selective oxidation of glycerol over carbon nanofibers supported Pt catalysts in a base-free aqueous solution' Catalysis Communications, 59(2015) 5-9.
- [37]A. Martin, U. Ambruster,H. Aita, *Recent developments in dehydration of glycerol toward acrolein over heteropolyacids*.Eur. J. Lipid Sci. Technol 114(2012)10–23
- [38]L.Liu, X.Philip Ye and J. Bozell.*A Comparative Review of Petroleum-Based and Bio-Based Acrolein Production*.Chemsuschem. 5(2012)1162–1180.
- [39]T Murphy, R Hayes, S Imberti, GG Warr.*Nanostructure of an ionic liquid–glycerol mixture*. Physical Chemistry . 16(2014)13182-13190.
- [40]E. Tsukuda, S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, Production of acrolein from glycerol over silica-supported heteropoly acids, Catal. Commun. 8 (2007) 1349–1353.
- [41]Q.B. Liu, Z. Zhang, Y. Du, J. Li, X.G. Yang, Rare earth pyrophosphates: effective catalysts for the production of acrolein from vapor-phase dehydration of glycerol, Catal. Lett. 127 (2009) 419–428.
- [42] Kirk-Othmer, *Acrolein and Derivates*. Encyclopedia of Chemical Technology, 15(2009) 200
- [43]A.Talebian-Kiakalaieh,N.A.Saidina, H.Hezave. *Glycerol for renewable acrolein production by catalytic dehydration* .Renewable and Sustainable Energy Reviews 40(2014)28–59.
- [44]A.Thomas, C.Dablemont, J.M.Basset, and F. Lefebvre, *Comparison of $H_3PW_{12}O_{40}$ and $H_4SiW_{12}O_{40}$ heteropolyacids supported on silica by 1H MAS NMR*. Comptes Rendus Chimie.8(2005)1969–1974.
- [45]H. Atia, U.Ambruster, A.Martin, Journal of Catalysis.*Dehydration of glycerol in gas phase using heteropolyacid catalysts as active compounds*.J of catalysis 258(2008) 71.
- [46]L.Shen, H.Yin, A.Wang, Y.Feng, Y.Shen, Zh.Wu, Tingshun Jiang .*Liquid phase dehydration of glycerol to acrolein catalyzed by silicotungstic, phosphotungstic, and phosphomolybdic acids*.Chem.Eng 180(2012) 277-283.
- [47]P.Lauriol-Garbey, S.Loridant,V.Bellière-Baca,P.Rey,J.-M.M.Millet. *Gas phase dehydration of glycerol to acrolein over WO_3/ZrO_2 catalysts: Improvement of selectivity and stability by doping with SiO_2* .Catal Commun. 16(2011) 170-174

- [48] H. Zhao, Ch.H Zhou, L.M.Wu, J.Y.Lou, N.Li, Hui Min Yang, Dong Shen Tong, Wei Hua Yu, 'Catalytic dehydration of glycerol to acrolein over sulfuric acid-activated montmorillonite catalysts' .Applied Clay Science 74(2012)154-162.
- [49] J.A. Cecilia, C. García-Sancho, J.M. Mérida-Robles, J.S.González, R. Moreno-Tost, P. Maireles-Torres. *WO₃ supported on Zr doped mesoporous SBA-15 silica for glycerol dehydration to acrolein*. Applied Catalysis A: General 516(2016)30–40.
- [50] C.S.Carrigo, F.T.Cruz , M.B.dos Santos , D.S.Oliveira, H.O.Pastore, H.M.C.Andrade, A.J.S. Mascarenhas.'MWW-type catalysts for gas phase glycerol dehydration to acrolein'. Journal of Catalysis 334 (2016) 34–41.
- [51] F.Wang, J.-L.Dubois, W.Ueda. 'Catalytic dehydration of glycerol over vanadium phosphate oxides in the presence of molecular oxygen' .Journal of Catalysis 268 (2009) 260–267
- [52] L-Z.Tao , Chai S-H ,Zuo Y , Zheng W-T , Liang Y , Xu B-Q . *Sustainable production of acrolein: acidic binary metal oxide catalysts for gas-phase dehydration of glycerol*. Catal Today 158(2010)310–16 .
- [53] G.Srinivasa Rao , N.Pethan Rajan, M.Hari Sekhar , S.Ammaji, KVR.Chary . *Porous Zirconium phosphate supported tungsten oxide solid acid catalysts for the vapour phase dehydration of glycerol*. J Mol Catal A: Chem 395(2014)486–93 .
- [54] A.Galadima ,O.Muraza 'A review on glycerol valorization to acrolein over solid acid catalysts' Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 67(2016) 29–44
- [55] L.Liu,B.Wang,Y.Du,Z.Zhong,A.Borgna.'Bifunctional Mo₃VO_x/H₄SiW₁₂O₄₀/Al₂O₃ catalysts for one-step conversion of glycerol to acrylic acid: Catalyst structural evolution and reaction pathways' Applied Catalysis B 174–175 (2015) 1–12.
- [56] Sh.B.Abd Hamid, N.Atiqah Daud , D.Devi Suppiah, W.Abdulhadi Yehya ,P.Sudarsanam, S.K. Bhargava 'Catalytic dehydration of glycerol to acrolein over M_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀(M = Cs, Rb and K) phosphotungstic acids: Effect of substituted alkalimetals' Polyhedron 120(2016) 154–161.
- [57] M.Dalil, M.Edake, C.Sudeau, J-L.Dubois, G.S.Patience. 'Coke promoters improve acrolein selectivity in the gas-phase dehydration of glycerol to acrolein'. Applied Catalysis A: General 522 (2016) 80–89.
- [58] M.Dalil , D.Carnevali, M.Edake, A.Auroux, J-L.Dubois, G.S. Patience 'Gas phase dehydration of glycerol to acrolein: Coke on WO₃/TiO₂ reduces by-products' Journal of Molecular Catalysis A 421 (2016) 146–155.
- [59] Th.Q.Silva, M.B.dos Santos, A.A.C.Santiago, D.O.Santana, F.T. Cruz, H.M.C. Andrade, A.J.S. Mascarenhas 'Gas phase glycerol oxidative dehydration over bifunctional V/H-zeolite catalysts with different zeolite topologies' Catalysis Today 289(2017)38–46.
- [60] A.Talebian-Kiakalaieh, N.Aishah S.Amin, Z.Yamani Zakaria.'Gas phase selective conversion of glycerol to acrolein over supported silicotungstic acid catalyst' Journal of Industrial and Engineering Chemistry 34 (2016) 300–312.
- [61] A.S.Ivanovaa,b, E.V.Korneevaa, V.M.Bondarevaa, T.S.Glazneva 'Gas-phase dehydration of glycerol over calcined tungsten-modified Zn–Al–O hydrotalcite-type catalysts'.Journal of Molecular Catalysis A 408 (2015) 98–106.
- [62] M.Massa, A.Andersson, E.Finocchio, G.Busca 'Gas-phase dehydration of glycerol to acrolein over Al₂O₃-, SiO₂-, and TiO₂-supported Nb- and W-oxide catalysts' Journal of Catalysis 307(2013)170–184.

- [63]C. García-Sancho, J.A. Cecilia, A. Moreno-Ruiz, J.M. Mérida-Robles, J. Santamaría-González, R. Moreno-Tost, P. Maireles-Torres '*Influence of the niobium supported species on the catalytic dehydration of glycerol to acrolein*' Applied Catalysis B 179(2015)139–149.
- [64]L.G.Possato, Th.F.Chaves, W.H.Cassinelli, S.H.Pulcinelli, C.V.Santilli, L.Martins '*The multiple benefits of glycerol conversion to acrolein and acrylic acid catalyzed by vanadium oxides supported on micro-mesoporous MFI zeolites*' Catalysis Today 289(2016)20–28.
- [65]D.Yun, Y.S.Yun, T.Y.Kim, H.Park.'Mechanistic study of glycerol dehydration on Brønsted acidic amorphous aluminosilicate'.Journal of catalysis 341(2016)33-43.
- [66] A.K.Kinage, P.P.Upare, P.Kasinathan, Y.K. Hwang, J.-S.'Chang.Selective conversion of glycerol to acetol over sodium-doped metal oxide catalysts'.Catal Commun.11(2010) 620–623.
- [67]A.Witsuthammakul, T.Sooknoi '*Direct conversion of glycerol to acrylic acid via integrated dehydration–oxidation bed system*' Applied Catalysis A 413– 414 (2012) 109– 116.
- [68]L.Liu, B.Wang, Y.Du, Z.Zhong, A.Borgna '*Bifunctional $Mo_3VO_x/H_4SiW_{12}O_{40}/Al_2O_3$ catalysts for one-step conversion of glycerol to acrylic acid: Catalyst structural evolution and reaction pathways*' Applied Catalysis B: Environmental 174–175 (2015) 1–12
- [69]Y.S.Yun, K.R.Lee, H.Park, T.Y.Kim, D.Yun, J.W.Han,J.Yi '*Rational Design of a Bifunctional Catalyst for the Oxydehydration of Glycerol: A Combined Theoretical and Experimental Study*' ACS Catal 5(2015)82–94.
- [70]R.Liu, T.Wang, D.Cai,Y.Jin '*Highly Efficient Production of Acrylic Acid by Sequential Dehydration and Oxidation of Glycerol*' Ind. Eng. Chem. Res.53(2014)8667–8674.
- [71]F.Wang, J-L.Dubois, W. Ueda. '*Catalytic performance of vanadium pyrophosphate oxides (VPO) in the oxidative dehydration of glycerol*'.Applied Catalysis A376(2010)25-32.
- [72]J.J.Deleplanque,J.L.Dubois, J.F.Devaux, W.Ueda.'*Production of acrolein and acrylic acid through dehydration and oxydehydration of glycerol with mixed oxide catalysts*' Catalysis Today 157(2010)351–358.
- [73]A.Witsuthammakul,T.Sooknoi.'*Direct conversion of glycerol to acrylic acid via integrated dehydration–oxidation bed system*'.Applied Catalysis A 413-414(2012)109-116.
- [74]S.Thanasilp,J.W.Schwank,V.Meeyoo ,S.Pengpanich. '*Preparation of supported POM catalysts for liquid phase oxydehydration of glycerol to acrylic acid*'.Journal of Molecular Catalysis A380(2013)49-56.
- [75] L.Shen, H.Yin, A.Wang, X.Lu, C.Zhang.'*Gas phase oxidehydration of glycerol to acrylic acid over Mo/V and W/V oxide catalysts*'.Chemical Engineering Journal 244(2014)168-177
- [76] A.Chiericato, M.D.Soriano, F.Basile, G.Liosi. '*One-pot glycerol oxidehydration to acrylic acid on multifunctional catalysts: Focus on the influence of the reaction parameters in respect to the catalytic performance*'.Applied Catalysis B 150-151(2014)37-46.
- [77]S.Thanasilp, J.W.Schwank, V.Meeyoo.'*One-pot oxydehydration of glycerol to value-added compounds over metal-doped SiW/HZSM-5 catalysts: Effect of metal type and loading*'.Chemical Engineering. 275(2015) 113-124

- [78] L.Liu, B.Wang, Y.Du, Z.Zhong, A.Borgna. 'Bifunctional $Mo_3VO_x/H_4SiW_{12}O_{40}/Al_2O_3$ catalysts for one-step conversion of glycerol to acrylic acid: Catalyst structural evolution and reaction pathways'. *Applied Catalysis B* 174-175(2015)1-12.
- [79] L.G.Possato, W.H.Cassinelli, T.Garetto. 'One-step glycerol oxidehydration to acrylic acid on multifunctional zeolite catalysts'. *Applied Catalysis A* . 492(2015) 243-251.
- [80] S.Yang Yun. 'Development of Oxydehydration Catalyst for Glycerol to Acrylic acid and Hydrogenation Catalyst of Carbon monoxide by Hetero-atom Doping Technique'. *School of Chemical and Biological Engineering* 2-7(2017)33-49.
- [81] A.Styskalik , D.Skoda , C.E. Barnes and J.Pinkas 'The Power of Non-Hydrolytic Sol-Gel Chemistry'. *A Review Catalysts* 7(2017)168.
- [82] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Babonneau, 'Chemical modification of alkoxide precursors'. *J. Non-Cryst. Solids*. 100 (1988) 65–76.
- [83] F.José M.Hódar, C.M.Castilla, J.R.Utrilla. 'Synthesis, pore texture and surface acid–base character of TiO_2 /carbon composite xerogels and aerogels and their carbonized derivatives'. *Applied Catalysis A*, 203 (2000) 151–159.
- [84] M.Signoretto, M.Scarpa, F.Pinna, G.Strukul, P.Canton, A.Benedetti, ' WO_3/ZrO_2 catalysts by sol–gel processing'. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225(1998) 178–183.
- [85] M.Signoretto, E.Ghedini, F.Menegazzo, G.Cerrato, V.Crocellà, C.L.Bianchi, 'Aerogel and xerogel WO_3/ZrO_2 samples for fine chemicals production'. *Microporous and Mesoporous Materials*, 165(2013)134–141.
- [86] S.Nakagaki , A.Bail, V.C.dos Santos, V.Hugo Rodrigues de Souza, H.Vrubel, F.S.Nunes, 'Luiz Pereira Ramos, Use of anhydrous sodium molybdate as an efficient heterogeneous catalyst for soybean oil methanolysis', *Applied Catalysis A: General* 351 (2008) 267–274.
- [87] A.Bail, V.C.dos Santos, M.Roque de Freitas, L.P.Ramos, W.H.Schreiner, G.P.Ricci, K.J.Ciuffi, Shirley Nakagaki, 'Investigation of a molybdenum-containing silica catalyst synthesized by the sol–gel process in heterogeneous catalytic esterification reactions using methanol and ethanol', *Applied Catalysis B: Environmental*, 130–131(2013), 314-324.
- [88] S. S. KISTLER, L.L. Hench, and J.K. West. 'The sol-gel process'. *Chem.Rev*, 1990, 90 (1), pp 33–72.
- [89] M.Stolarski, J.Walendziewski, Mi.Steininger, B.Pniak, 'Synthesis and characteristic of silica aerogels'. *Applied Catalysis A: General*, 177 (1999)139-148.
- [90] I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, N. Homs, P.Ramírez de la Piscina, J.L.G. Fierro. 'Preparation of WO_3 aerogel catalysts using supercritical CO_2 drying'. *Journal of Non-Crystalline Solids* 350(2004)308–313

- [91] F. Barbieri, D. Cauzzi, F. De Smet, M. Devillers, P. Moggi, G. Predieri, P. Ruiz, 'Mixed-oxide catalysts involving V, Nb and Si obtained by a non-hydrolytic sol-gel route: preparation and catalytic behaviour in oxydative dehydrogenation of propane' .Catal Today 61(2000)353–360.
- [92] L. Bourget, R.J.P. Corriu, D. Leclercq , P.H. Mutin, A. Vioux 'Non-hydrolytic sol-gel routes to silica' Journal of Non-Crystalline Solids 242 (1998) 81-91
- [93] K.L. Fujdala and T. Don Tilley' *Design and synthesis of heterogeneous catalysts:the thermolytic molecular precursor approach*' .Journal of Catalysis 216 (2003) 265–275
- [94] N. Pinna, *The "benzyl alcohol route": an elegant approach towards organic-inorganic hybrid nanomaterials*. J. Mater. Chem. 17 (2007) 2769–2774.
- [95] M. Niederberger, G. Garnweitner, J. Ba, J. Polleux, N. Pinna. *Nonaqueous synthesis, assembly and formation mechanisms of metal oxide nanocrystals*. Int. J. Nanotechnol 4 (2007) 263–281.
- [96] D.P. Debecker, P.H. Mutin, *Non-hydrolytic sol-gel routes to heterogeneous catalysts*. Chem. Soc. Rev. 41 (2012) 3624–3650.
- [97] G.P. Ricci, Z.N. Rocha, S. Nakagaki, K.A.D.F. Castro, A.E.M. Crotti, P.S. Calefi, E.J. Nassar, K.J. Ciuffi. 'Iron-alumina materials prepared by the non-hydrolytic sol-gel route: Synthesis, characterization and application in hydrocarbons oxidation using hydrogen peroxide as oxidant', Applied Catalysis A, 389(2010)147-154.
- [98] O.J. de Lima, A.T. Papacidero, L.A. Rocha, H.C. Sacco, E.J. Nassar, K.J. Ciuffi, L.A. Bueno, Y. Messadeg, S.J.L. Ribeiro. 'Sol-gel entrapped cobalt complex', Materials Characterization 50 (2003) 101– 108
- [99] V. Lafond, P.H. Mutin, A. Vioux , 'Non-hydrolytic sol-gel routes based on alkyl halide elimination: toward better mixed oxide catalysts and new supports Application to the preparation of a SiO₂-TiO₂ epoxidation catalyst', Journal of Molecular Catalysis A 182–183 (2002) 81–88.
- [100] K. Bouchmella, P. Hubert Mutin , M. Stoyanova , C. Poleunis , P. Eloy , U. Rodemerck , E.M. Gaigneaux , Damien P. Debecker . 'Olefin metathesis with mesoporous rhenium-silicium-aluminum mixed oxides obtained via a one-step non-hydrolytic sol-gel route' Journal of Catalysis 301 (2013) 233–241.
- [101] C. Petitto , H.P. Mutin , G. Delahay. 'Hydrothermal activation of silver Supported alumina catalysts prepared by sol-gel method: Application To the selective catalytic reduction (SCR) of NO_x by n-decane' Applied Catalysis B 134–135 (2013) 258–264.
- [102] A.M. Cojocariu, P. Hubert Mutin, E. Dumitriu, F. Fajula, A. Vioux, V. Hulea. 'Mild oxidation of bulky organic compounds with hydrogen peroxide over mesoporous TiO₂-SiO₂ xerogels prepared by non-hydrolytic sol-gel' Applied Catalysis, 97(2010)407-413.

[103]D. Skoda, A. Styskalik, Z. Moravec, P. Bezdicka, M. Babiak, M. Klementova, C.E. Barnes, J. Pinkas. 'Novel non-hydrolytic templated sol-gel synthesis of mesoporous aluminosilicates and their use as aminolysis catalysts'. RSC Adv. 6(2016)24273–24284.

[104]D. Skoda, A. Styskalik, Z. Moravec, P. Bezdicka, J. Pinkas, 'Templated non-hydrolytic synthesis of mesoporous zirconium silicates and their catalytic properties'. J.Mater.Sci. 50(2015)3371–3382.

[105] D.S koda, A. Styskalik, Z. Moravec, P. Bezdicka, J. Bursik, P.H. Mutin, J. Pinkas. 'Mesoporous SnO₂-SiO₂ and Sn-silica-carbon nanocomposites by novel non-hydrolytic templated sol-gel synthesis'. RSC Adv. 6(2016)68739–68747.

[106]D. Skoda, A.Styskalik, Z.Moravec, P.Bezdicka, C.E. Barnes, J. Pinkas. 'Mesoporous titanosilicates by templated non-hydrolytic sol-gel reactions'. J. Sol-Gel Sci. Technol 74(2015)810–822.

[107]G.P. Ricci, Z.N. Rocha, S. Nakagaki, K.A.D.F. Castro, A.E.M. Crotti, P.S. Calefi. 'Iron-alumina materials prepared by the non-hydrolytic sol-gel route: Synthesis, characterization and application in hydrocarbons oxidation using hydrogen peroxide as oxidant'. Appl. Catal.A .389(2010)147–154.

[108]B.L. Caetano, L.A. Rocha, E. Molina, Z.N. Rocha, G. Ricci, P.S. Calefi, O.J.de Lima, C.Mello, 'Cobalt aluminum silicate complexes prepared by the non-hydrolytic sol-gel route and their catalytic activity in hydrocarbon oxidation'. Appl. Catal. A. 311(2006)122–134.

[109]K. Bouchmella, M.Stoyanova, U. Rodemerck, D.P. Debecker, P. Hubert Mutin, 'Avoiding rhenium loss in non-hydrolytic synthesis of highly active Re-Si-Al olefin metathesis catalysts'. Catal.Commun.58(2015)183–186.

[110] D.P. Debecker, K. Bouchmella, R. Delaigle, P. Eloy, C. Poleunis, E.M. Bertrand, P. Gaigneaux, P.H. Mutin. 'One-step non-hydrolytic sol-gel preparation of efficient V₂O₅-TiO₂ catalysts for VOC total oxidation'. Appl. Catal. B 94(2010)38–45.

[111] P. Moggi, G. Predieri, D. Cauzzi, M. Devillers, P. Ruiz, S. Morselli, O. Ligabue, 'Sol-gel preparation of pure and silica-dispersed vanadium and niobium catalysts active in oxidative dehydrogenation of propane. In Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts'; Elsevier: Boston, MA, USA, 143(2000) 149–157.

[112] J.P. Dombrowski, G.R. Johnson, A.T. Bell, T.D. Tilley, 'Ga[OSi(OtBu)₃]₃-THF, a thermolytic molecular precursor for high surface area gallium-containing silica materials of controlled dispersion and stoichiometry'. Dalton Trans. 45(2016)11025–11034.

[113]A. Styskalik, D. Skoda, Z. Moravec, P. Roupцова, C.E. Barnes, J. Pinkas, 'Non-aqueous template-assisted synthesis of mesoporous nanocrystalline silicon orthophosphate'. RSC Adv. 5(2015) 73670–73676.

[114] M. Hofmann, M. Rainer, S. Schulze, M. Hietschold, M. Mehring, 'Nonaqueous Synthesis of a Bismuth Vanadate Photocatalyst By Using Microwave Heating'. ChemCatChem 7(2015)1357–1365.

- [115] Z. Hamden, S. Bouattour, A.M. Ferrara, D.P. Ferreira, L.F. Vieira Ferreira, A.M. Botelho do Rego, S. Boufi, 'In situ generation of TiO₂ nanoparticles using chitosan as a template and their photocatalytic activity'. J. Photochem. Photobiol. A Chem. 321(2016) 211–222.
- [116] A.J.Albrbar, V.Djokic,A.Bjelajac,J.Kovac,C.irkovic', J.M.Mitric', D.Janac'kovic', R.Petrovic', Visible-light active mesoporous, nanocrystalline N,S-doped and co-doped titania photocatalysts synthesized by non-hydrolytic sol-gel route. Ceram. Int. 42(2016)16718–16728.
- [117]M.G.Matos, E.H.Faria, L.A.Rocha,P.S.Calefi, K.J.Ciuffi, E.J.Nassar, V.H.V.Sarmiento, Synthesis and photoluminescent properties of yttrium vanadate phosphor prepared by the non-hydrolytic sol-gel process. J. Lumin. 147(2014)190–195.
- [118] E.J.Nassar, P.F.Dos Santos Pereira, E.C.De Oliveira Nassor, L.R.Ávila, K.J.Ciuffi, P.S.Calefi, Non hydrolytic sol-gel synthesis and characterization of YAG. J. Mater. Sci. 42(2007)2244–2249.
- [119] P.F.S.Pereira, M.G.Matos, C.M.A.Ferreira, E.H.De Faria, P.S.Calefi, L.A.Rocha, K.J.Ciuffi, E.J. Nassar, Aluminate matrix doped with Tm³⁺/Tb³⁺/Eu³⁺ obtained by non-hydrolytic sol-gel route: White light emission. J. Lumin. 146(2014)394–397.
- [120]M.G.Matos,P.F.S.Pereira, P.S.Calefi, K.J.Ciuffi, E.J. Nassar, Preparation of a GdCaAl₃O₇ matrix by the non-hydrolytic sol-gel route. J. Lumin. 129(2009)1120–1124.
- [121]M.G.Matos, P.S.Calefi,K.J.Ciuffi, E.J.Nassar, 'Synthesis and luminescent properties of gadolinium aluminates phosphors'. Inorg.Chim. Acta 375 (2011) 63–69.
- [122] M.-G.Willinger,G.Clavel, W.Di., N. Pinna. 'A general soft-chemistry route to metal phosphate nanocrystals'. J. Ind. Eng. Chem.15 (2009) 883–887.
- [123] A.M.E. Pérez, N. Louvain, ; M. Kaschowitz, S. Freunberger, O. Fontaine, B. Boury, N. Brun, P.H. Mutin, 'Lithium insertion properties of mesoporous nanocrystalline TiO₂ and TiO₂-V₂O₅ microspheres prepared by non-hydrolytic sol-gel'. J. Sol-Gel Sci. Technol. 79 (2016) 270–278.
- [124] S.H. Yu, A. Pucci, T. Hertrich, M.G. Willinger, S.H. Baek, Y.E. Sung, .N. Pinna, 'Surfactant-free nonaqueous synthesis of lithium titanium oxide (LTO) nanostructures for lithium ion battery applications'. J. Mater. Chem. 21 (2011) 806–810.
- [125] I. Bilecka, A. Hintennach, I. Djerdj, P. Novák, M. Niederberger, 'Efficient microwave-assisted synthesis of LiFePO₄ mesocrystals with high cycling stability'. J. Mater. Chem. 19 (2009) 5125–5128.
- [126] I. Bilecka, A. Hintennach, M.D. Rossell, D. Xie, P. Novák, M. Niederberger, 'Microwave-assisted solution synthesis of doped LiFePO₄ with high specific charge and outstanding cycling performance'. J. Mater. Chem. 21 (2011) 5881–5890.

[127] S. Baek, S.H. Yu, S.K. Park, ; A. Pucci, C. Marichy, D.C. Lee, ; Y.E. Sung, Y. Piao, N. Pinna, 'A one-pot microwave-assisted non-aqueous sol-gel approach to metal oxide/graphene nanocomposites for Li-ion batteries'. RSC Adv. 1 (2011) 1687–1690.

[128] Yu, S.H.; Conte, D.E.; Baek, S.; Lee, D.C.; Park, S.K.; Lee, K.J.; Piao, Y.; Sung, Y.E.; Pinna, N.

Structure-properties relationship in iron oxide-reduced graphene oxide nanostructures for Li-ion batteries. Adv. Funct. Mater. 23 (2013) 4293–4305.

[129] I. Bilecka, L. Luo, I. Djerdj, M.D. Rossell, ; M. Jagodič, Z. Jagličić, Y. Masubuchi, S. Kikkawa, M. Niederberger, 'Microwave-Assisted Nonaqueous Sol-Gel Chemistry for Highly Concentrated ZnO-Based Magnetic Semiconductor Nanocrystals'. J. Phys. Chem. C. 115 (2011) 1484–1495.

[130] L. Luo, D. Bozyigit, V. Wood, M. Niederberger, 'High-quality transparent electrodes spin-cast from preformed antimony-doped tin oxide nanocrystals for thin film optoelectronics'. Chem. Mater. 25 (2013) 4901–4907.

[131] A. Styskalik, D. Skoda, Z. Moravec, C.E. Barnes, J. Pinkas, 'Surface reactivity of non-hydrolytic silicophosphate xerogels: A simple method to create Brønsted or Lewis acid sites on porous supports'.

New J. Chem. 40 (2016) 3705–3715.

[132] J.R. Caresani, R.M. Lattuada, C. Radtke, J.H.Z. Dos Santos, 'Attempts made to heterogenize MAO via encapsulation within silica through a non-hydrolytic sol-gel process'. Powder Technol. 252 (2014) 56–64.

[133] L.B. Capeletti, J.H.Z. Dos Santos, E. Moncada, Z.N. Da Rocha, , I.M. Pepe. 'Encapsulated alizarin red species: The role of the sol-gel route on the interaction with silica matrix'. Powder Technol. 237 (2013) 117–124.

[134] Lynch, J. Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels. Technip, Paris. 2001.

[135] J. P. Eberhart; Analyse structurale et chimique des matériaux, Dunod Paris, ISBN 2 10 003367, (1997)

[136] S. Brunauer, L. S. Deming, W. S. Deming, J. Teller, J. Amer. Chem. Soc. 62 (1940) 1723.

[137] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Pure Appl. Chem. 57 (1985) 603.

[138] <http://www.er.uqam.ca/nobel/r27734/solcon/surfasp.html>.

[139] T. M. Phuong, D. D. Do Nguyen, D. Nicholson, J. 'Simulation study of hysteresis of argon adsorption in a conical pore and a constricted cylindrical pore'. Colloid Interface Sci. 396. (2013) 242-250.

[140] S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309.

- [141] M. Dubinin, Chem. ev, 60 (1960) 235. J. Phys. Chem. 39 (1965) 697. Progress in surface and Membrane Science.9, 1, Academic Press. New York (1975).
- [142] J. T. Fripiat, J. Chaussidon, A. Jelli. « *Chimie Physique des Phénomènes de Surface* » Masson et Cie (1971).
- [143] J. T. Fripiat, J. Chaussidon, A. Jelli. « *Chimie Physique des Phénomènes de Surface* » Masson et Cie (1971).
- [144] B. Imelik, S. Teichner, Y. Carteret, J. Phys. Chem. 48 (1951) 438.
- [145] T. M. Phuong, D. D. Do Nguyen, D. Nicholson, J. Colloid Interface Sci. 396. (2013) 242.
- [146] R. Defay, I. Pringorine, A. Bellemans, D. H. Everett, “*surface tension and adsorption*” 218. Longman. London (1966).
- [147] G. Coudurier, E. Garbowski dans B. Imelik, J.C. Vedrine (Eds.)’’*Les techniques physiques d’étude des catalyseurs*”, Editions Technique, 1988, p. 85.
- [148] Venezia. A. M. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for catalysts characterization. Catal. Today. 2003 ; 77 : 359.
- [149] C. K. Jorgensen. “*Electronic transfer spectra progress in inorganic chemistry*”. 12.101 Wiley interscience. New York (1970).
- [150] C. J. Ballhause, “*Introduction to ligand field theory*”, Mc. Gray-Hill, New York. (1962).
- [151] Hollas M.J. (2003). Spectroscopie, Sciences Sup, Edition Dunod, Paris
- [152] M. Dalibart et L. Servant, *Spectroscopie dans l’infrarouge*, Techniques de l’Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation, (2000).
- [153] E. Selli and L. Forni, ‘*Comparison between the surface acidity of solid catalysts determined by TPD and FTIR analysis of pre-adsorbed pyridine*’. *Microporous Mesoporous Mater.*, 31(1999) 129–140.
- [154] C. Morterra, G. Magnacca and V. Bolis, ‘*On the critical use of molar absorption coefficients for adsorbed species: the methanol/silica system*’. *Catal. Today*, 70 (2001) 43–58
- [155] M.D. Soriano, P. Concepcion, J.M. Lopez Nieto, F. Cavani, S. Guidetti, and C. Trevisanut. ‘*Tungsten-Vanadium mixed oxides for the oxidehydration of glycerol into acrylic acid*’. *Green Chem*. 13 (2011) 2954–2962.
- [156] G. Shi, F. Yu, Y. Wang, D. Pan, H. Wang, R. Li, ‘*A novel one-pot synthesis of tetragonal sulfated zirconia catalyst with high activity for biodiesel production from the transesterification of soybean oil*’. *Renewable Energy*, 92(2016)22-29.

- [157] M. Yamasaki, H. Habazaki, K. Asami, K. Izumiya, K. Hashimoto. 'Effect of tetragonal ZrO_2 on the catalytic activity of Ni/ ZrO_2 catalyst prepared from amorphous Ni–Zr alloys'. *Catalysis Communications* 7 (2006)24-28.
- [158] M. Taguchi, T. Nakane, A. Matsushita, Y. Sakka, T. Uchikoshi, T. Funazukuri, T. Naka. 'One-pot synthesis of monoclinic ZrO_2 nanocrystals under subcritical hydrothermal conditions'. *The Journal of Supercritical Fluids* 85(2014)57-61.
- [159] S. Zhang, J. Wang, Haitao Liu, X. Wang. 'One-pot synthesis of Ni-nanoparticle-embedded mesoporous titania/silica catalyst and its application for CO_2 -reforming of methane. *Catalysis Communications* 9(2008)995–1000
- [160] S. Rajagopal, H.J. Marini, J.A. Marzari, R. Miranda. 'Silica-alumina-supported acidic molybdenum catalysts-TPR and XRD characterization'. *Journal of Catalysis*,147(1994)417-428
- [161] D. A. Neumayer and E. Cartier. 'Materials characterization of ZrO_2 – SiO_2 and HfO_2 – SiO_2 binary oxides deposited by chemical solution deposition'. *Journal of Applied Physics* 90(2001)1801
- [162] F.T. Starzyk, A. Vimont, J.P. Gilson '2D-COS IR study of coking in xylene isomerisation on H-MFI zeolite'. *Catalysis Today* 70 (2001) 227–241
- [163] P.L. Gabrey, S. Loridant, V.B. Baca, P. Rey, J.M.M. Millet. 'Gas phase dehydration of glycerol to acrolein over WO_3/ZrO_2 catalysts: Improvement of selectivity and stability by doping with SiO_2 '. *Catalysis communications* 16(2011) 170-174.
- [164] P.G. Dickens, S.A. Kay, S. Crouch-Baker, D.A. 'Claridge. *Hermochemistry Of The Hydrogen Insertion Compounds Formed By The Molybdic And Tungstic Acids $H_nMO_3.Nh_zO$ ($M = Mo, n = 1; M = W, n = 1, 2$)*'. *Solid State Ionics* 23 (1987) 9-14.
- [165] W. Bensch and W. Bergholz. 'An FT-IR study of silicon dioxides for VLSI microelectronics. *Semicond.* Sci. Technol. 5 (1990) 421-428.
- [166] (a) M. Dalil, M. Edake, C. Sudeau, J. Dubois and G. S. Patience. 'Coke promoters improve acrolein selectivity in the gas-phase dehydration of glycerol to acrolein' *Appl. Catal. A*, 522(2016)80–89; (b) M. Dalil, D. Carnevali, M. Edake, A. Auroux, J. L. Dubois and G. S. Patience. 'Gas phase dehydration of glycerol to acrolein: Coke on WO_3/TiO_2 reduces by-products' *J. Mol. Catal. A: Chem* 421(2016) 146–155
- [167] K.N. Rao, A. Sridhar, A.F. Lee, S.J. Tavener, N.A. Young and K. Wilson, 'Zirconium phosphate supported tungsten oxide solid acid catalysts for the esterification of palmitic acid'. *Green Chem.* 8(2006)790–797 .
- [168] Y. Lu, G. Liu, J. Zhang, Z. Feng, C. Li, Z. Li. 'Fabrication of a monoclinic/hexagonal junction in WO_3 and its enhanced photocatalytic degradation of rhodamine B'. *Chinese Journal of Catalysis*. 37(2016) 349-358.

[169] H. Zhang, J. Yang, D. Li, W. Guo, Q. Qin, L. Zhu, W. Zheng. '*Template-free facile preparation of monoclinic WO₃ nanoplates and their high photocatalytic activities*'. Applied Surface Science. 305(2014)274-280.

[170] M. F. Daniel, B. Desbat, And J. C. Lassegues. '*Infrared and Raman Study of WO₃ Tungsten Trioxides and WO₃.xH₂O Tungsten Trioxide Hydrates*'. Journal of solid state chemistry 67(1987)235-247.

[171] A. Ramanathan ,R. maheswari . '*Tungsten incorporated cage-type mésoporous silicate : W-KIT-5*'. Microporous and misoporous materials 175(2013)43-49.

[172] X.L. Yang , W.L. Dai, '*Characterization and catalytic behaviour of highly active tungsten doped SBA-15 catalysts in the synthesis of glutaldehyde using in anhydrous approach*'. journal of catalysis. 249(2007)278-288

[173] K. N. Rao, A. Sridhar, A. F. Lee, S. J. Tavener, N. A. Young and K. Wilson. '*Zirconium phosphate supported tungsten oxide solid acid catalysts for the esterification of palmitic acid*'. Green Chem. 8(2006)790–797.

[174] F. P. J. M. Kerkhof and J. A. Mouljin, '*The XPS spectra of the metathesis catalyst tungsten oxide on silica gel*'. J. Electron Spectrosc.Relat. Phenom. 14(1978)453–466.

[175] E. Tsukuda, S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa. '*Production of acrolein from glycerol over silica-supported heteropolyacids*'. CatalCommun. 8(2007)1349–53.

[176] Y. T. Kim, K.-D. Jung and E. D. Park, '*Gas-phase dehydration of glycerol over silica–alumina catalysts*'. Appl. Catal B. 107(2011)177–187.

[177] .A. Chierogato, C. Bandinelli, P. Concepcion, M. D. Soriano, F. Puzzo, F. Basile, F. Cavani and J. M. Lopez Nieto, ChemSusChem, 10(2017) 234–244.

[178] A. K. Kinage, P. P. Upare, P. Kasinathan, Y. K. Hwang and J.-S. Chang, '*Selective conversion of glycerol to acetol over sodium-doped metal oxide catalysts*'. Catal. Commun. 11(2010)620–623.

[179]N. Cho, K.R. Choudhury, R.B. Thapa, Y. Sahoo, T. Ohulchanskyy, A.N. Cartwright, K.S. Lee, and P.N. Prasad. '*Efficient Photodetection at IR Wavelengths by Incorporation of PbSe–Carbon-Nanotube Conjugates in a Polymeric Nanocomposite*'. Adv. Mater. 19(2007)232–236

[180] G. Caeiro, J.M. Lopes, P. Magnoux, P. Ayrault, F. Ramôa Ribeiro. '*A FT-IR study of deactivation phenomena during methylcyclohexane transformation on H-USY zeolites: Nitrogen poisoning, coke formation, and acidity–activity correlations*'. Journal of Catalysis 249 (2007) 234–243.

[181] J. R. Sohn and M. Y. Park. '*Characterization of Zirconia-Supported Tungsten Oxide Catalyst*'. Langmuir. 14(1998)6140–6145.

[182]Ch. J. Howard, B. A. Hunter and D.-J. Kim,. ‘*Oxygen Position and Bond Lengths from Lattice Parameters in Tetragonal Zirconias*’. J. Am Ceram. Soc. 81(1998)241–242.

[183] A. Chiericato, C. Bandinelli, P. Concepción, M. D. Soriano, F. Puzzo, F. Basile, F. Cavani and J. M. Lopez Nieto, *Structure–Reactivity Correlations in Vanadium-Containing Catalysts for One-Pot Glycerol Oxidehydration to Acrylic Acid*. ChemSusChem. 10(2017)234–244.

[184] S. Bagheri, N.M. Julkapli , W.A.Yehye ‘*Catalytic conversion of biodiesel derived raw glycerol to value added products*’ . Renewable and Sustainable Energy Reviews 41(2015)113–127.

[185]E. Tsukuda, S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, *Production of acrolein from glycerol over silica-supported heteropoly acids*. Catal. Commun. 8(2007)1349–1353

[186]A. Witsuthammakul, T. Sooknoi. ‘*Direct conversion of glycerol to acrylic acid via integrated dehydration–oxidation nbed system*’. Applied Catalysis A: General 413–414(2012)109– 116.

[187] N. La Salvia, D. Delgado, L. Ruiz-Rodríguez, L. Nadji, A. Massó, J.M. López Nieto, V- and Nb-containing tungsten bronzes catalysts for the aerobic transformation of ethanol and glycerol. Bulk and supported materials. Catalysis Today 296 (2017) 2–9

ANNEXE

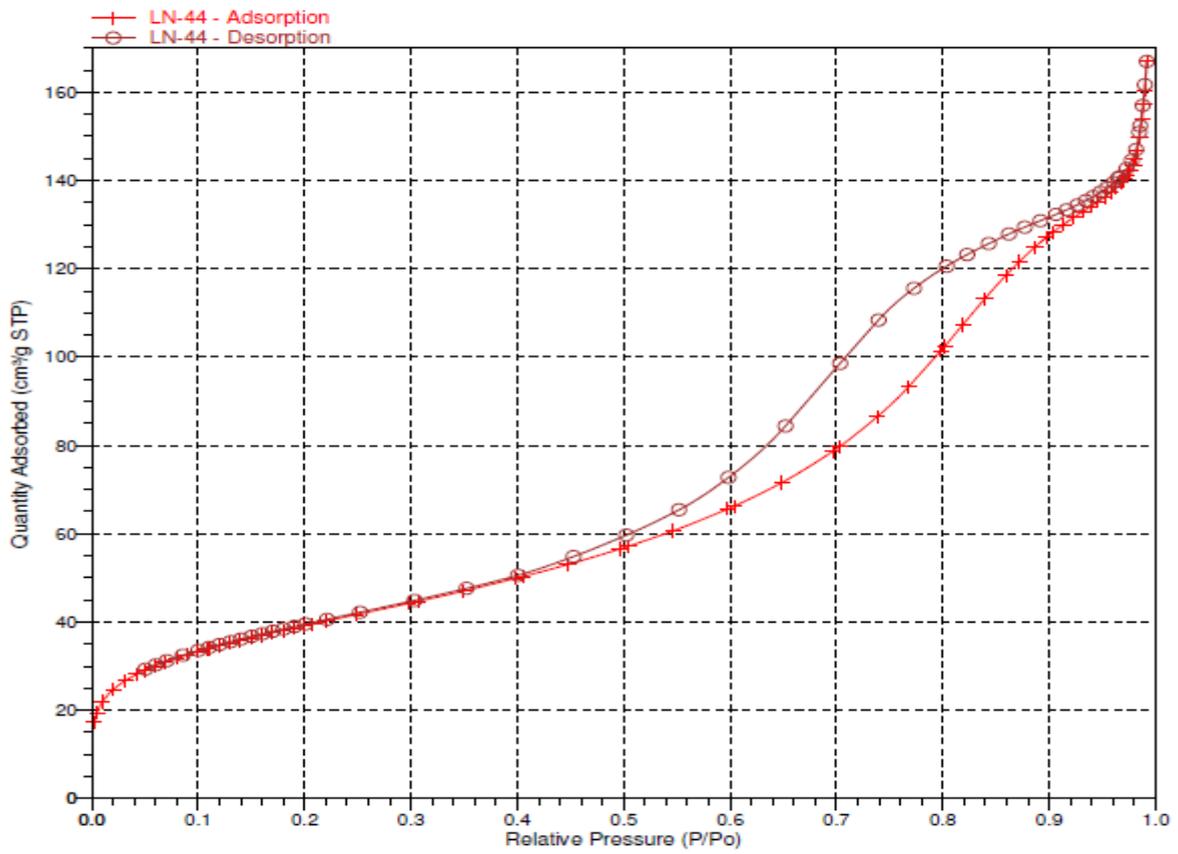


Fig.S1 Isotherme Adsorption/désorption de N₂ : 50WSi

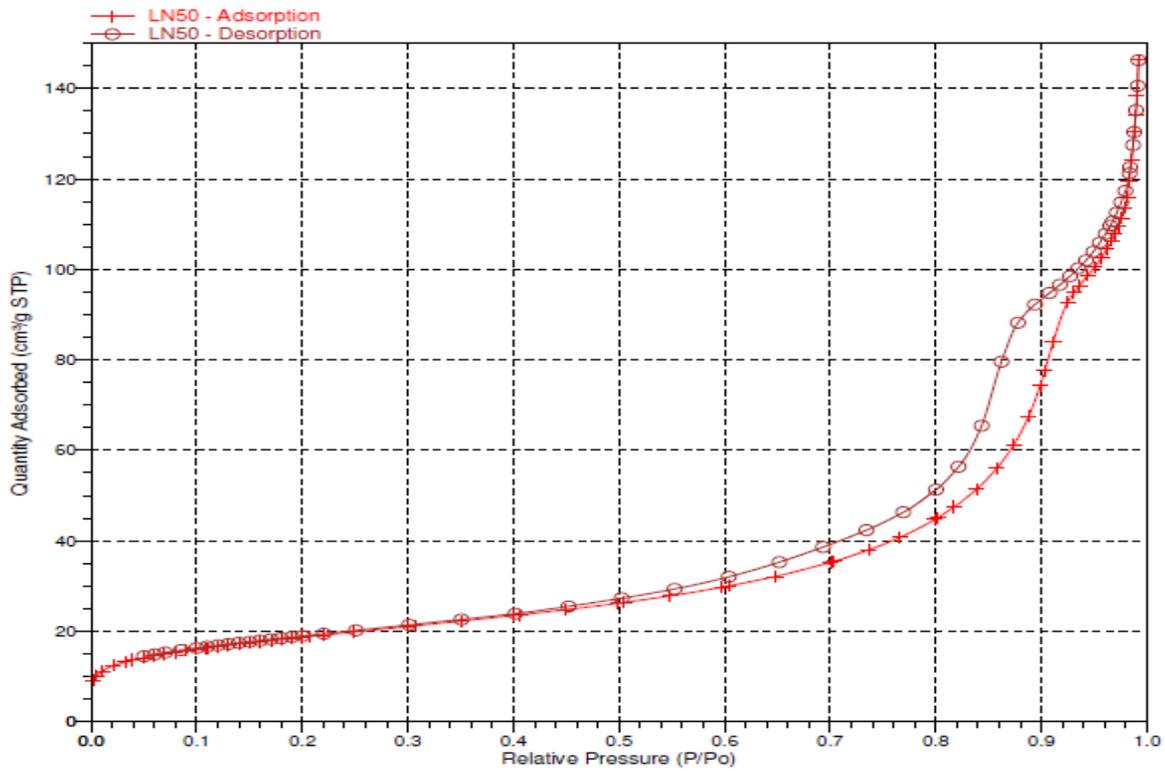


Fig. S2 Isotherme Adsorption/désorption de N₂ : 75WSi

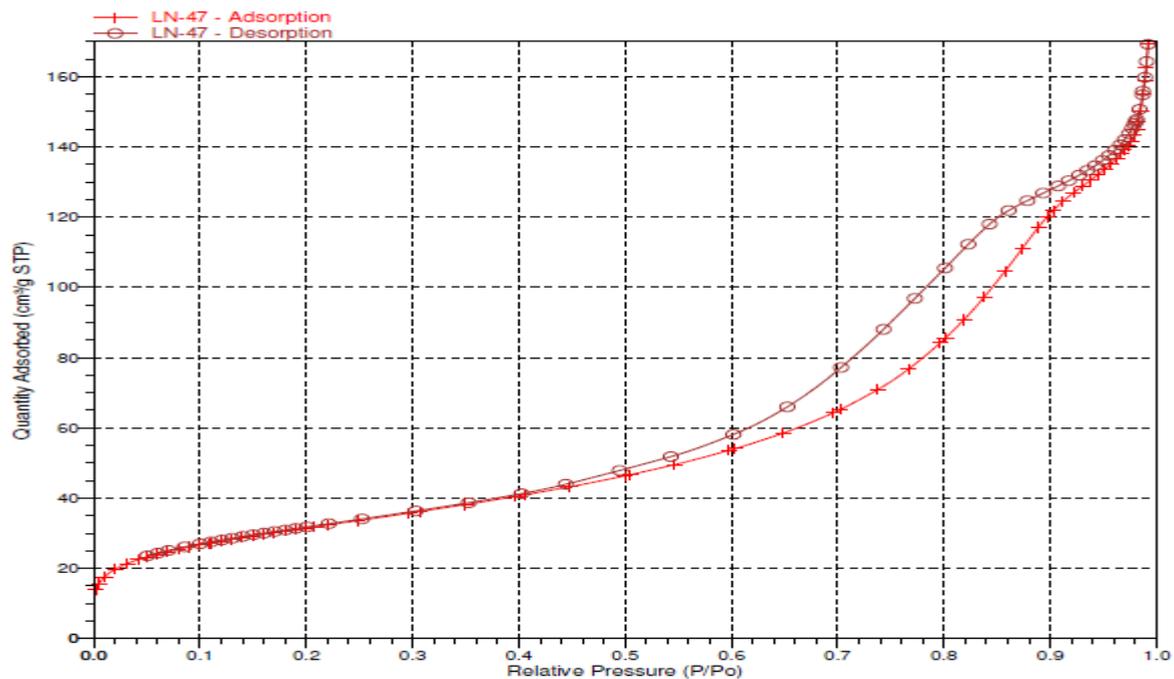


Fig. S3 Isotherme Adsorption/désorption de N_2 : 50W10ZrSi

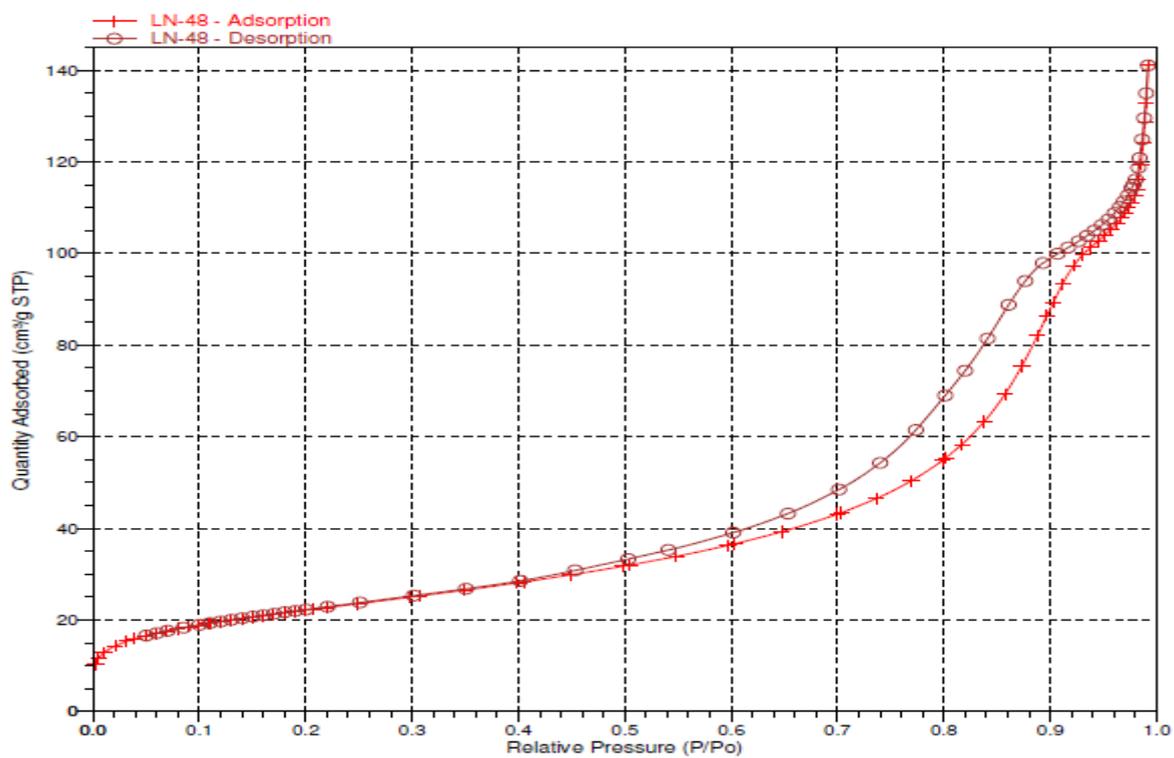


Fig. S4 Isotherme Adsorption/désorption de N_2 : 75W10ZrSi

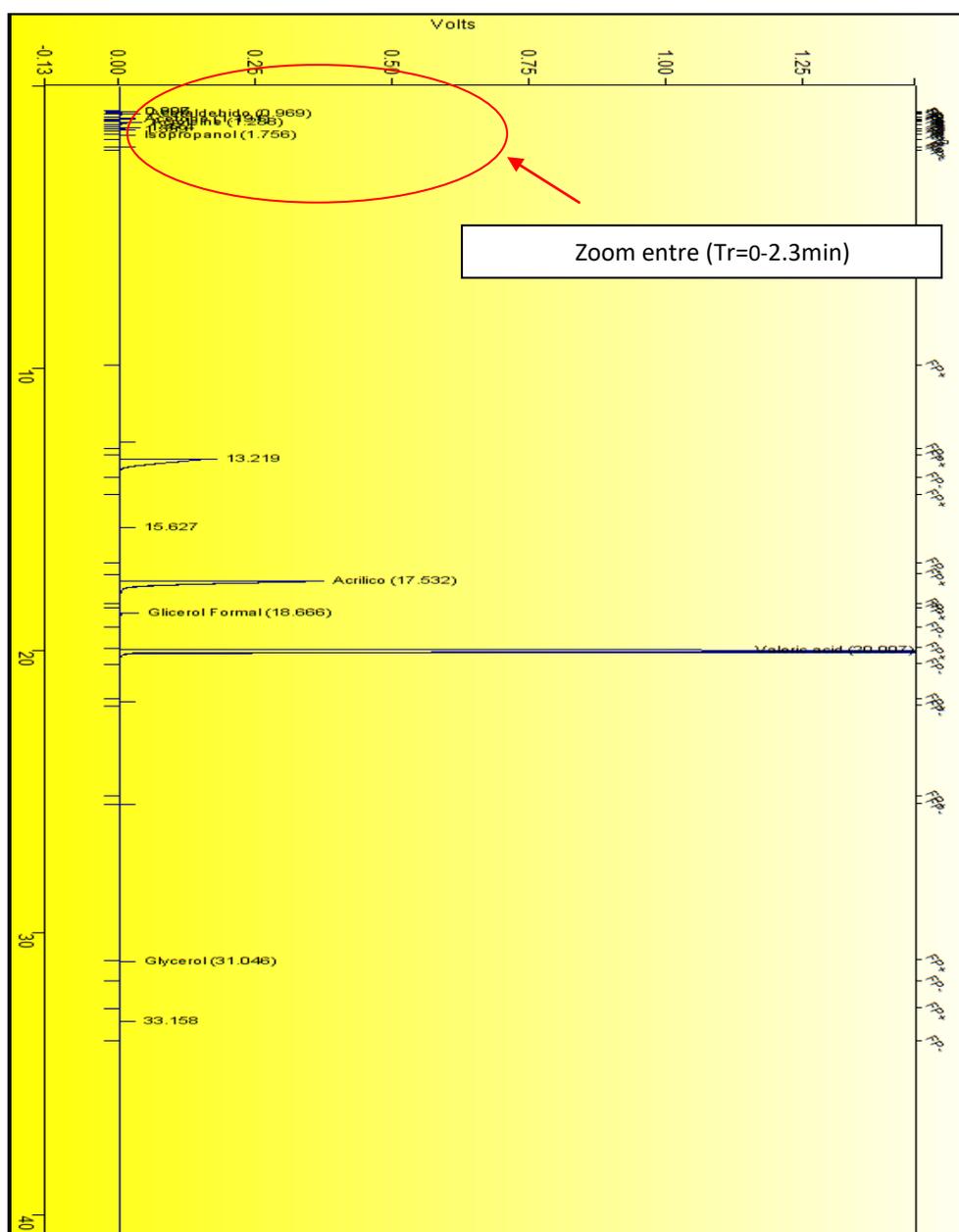


Figure S5 : Les produits de la réaction de glycérol dans la phase liquide avec un catalyseur WSi de 0 à 40min.

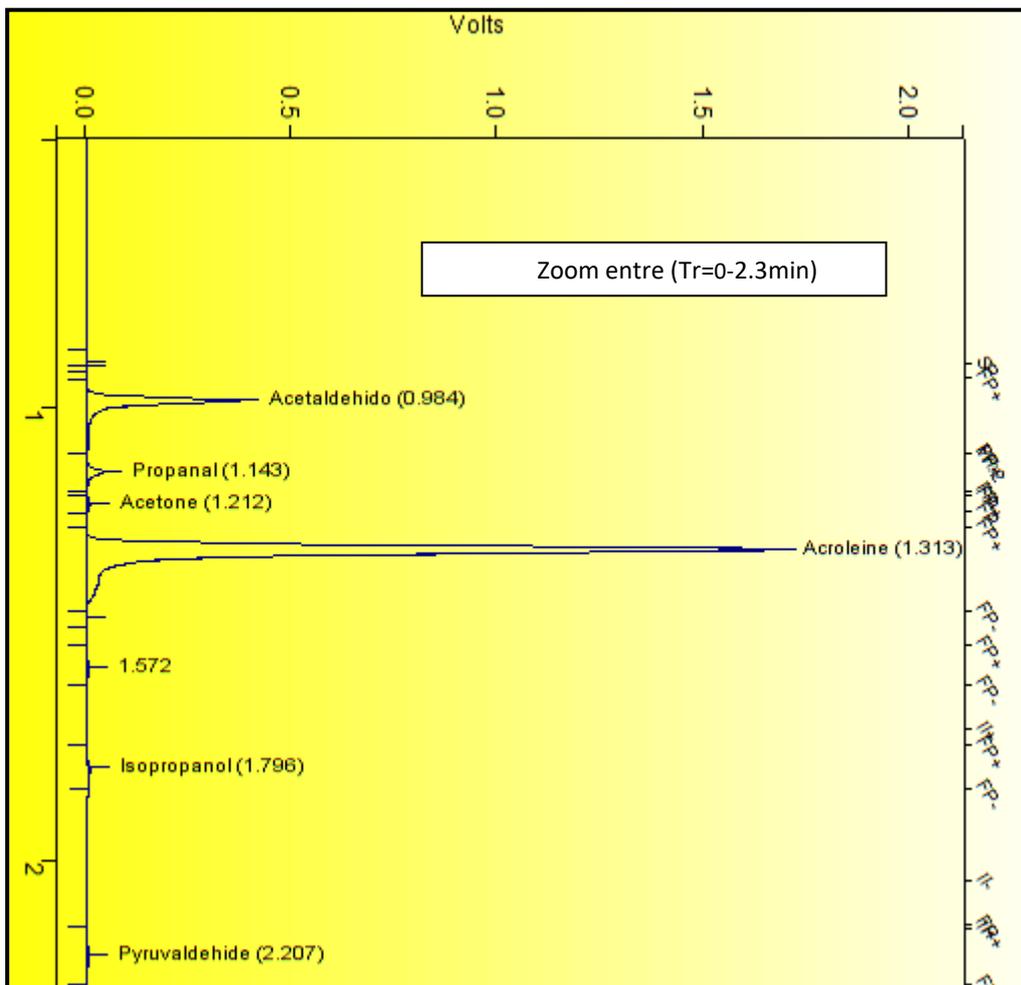


Figure S6 : Les produits de la réaction de glycérol avec un catalyseur WSi de 0 à 2.3min.

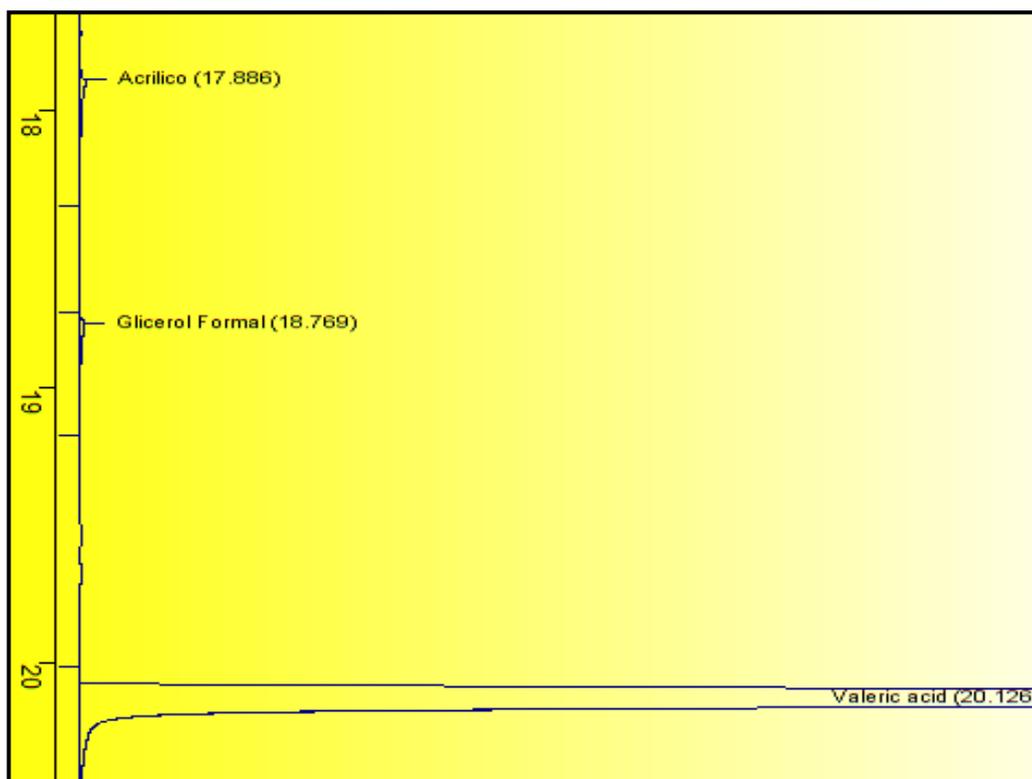


Figure S6 : Les produits de la réaction de glycérol avec un catalyseur WSi entre 17et 21 min.

Tableau S1. PerformanceCatalytique de catalyseurs ZrSi préparés parla méthode sol-gel non-hydrolytique NHSG.

	SiO ₂	10ZrSi	20ZrSi	40ZrSi	ZrO ₂
Xglyc (%)	70.95	78.20	99.94	98.04	89.75
Yacro (%)	5.88	53.00	48.29	38.27	13.05
Sacro (%)	8.3	67.78	48.32	39.04	14.58
Sacétald (%)	0.03	8.85	2.1	2.71	2.82
Sacry(%)	0.12	0.45	0.06	0.20	2.04
SCO	8.46	9.68	2.91	2.83	3.50
SCO2	8.10	6.22	1.32	1.42	4.20
Sacetic(%)	0.06	0.45	0.11	0.24	1.33
Sautre(%)	9.14	0.93	10.78	18.1	40.50

Carbon balance(%)	38.00	102	67.1	70.1	69.65
--------------------------	-------	-----	------	------	-------

Tableau S2. Performance Catalytique de catalyseurs WSipr par s par la méthode sol-gel non-hydrolytique NHSG.

	Conversion (%)	Rendement (%)	Selectivité						balance de C- (%)
			Acroleine		Acide Acrylique		Acide Acetique		
			Acroleine	Acetaldehyde	Acide Acrylique	Acide Acetique	COx	autres	
0WSi	71.0	5.9	8.3	0.0	0.1	0.1	16.6	9.1	38.0
5WSi	90.8	69.8	76.8	0.8	0.4	1.7	2.6	2.7	93.6
15WSi	100	82.2	82.2	2.5	0.8	6.0	4.1	0.8	96.3
35WSi	100	90.1	90.1	3.0	0.2	5.5	4.1	0.2	103.1
50WSi	100	74.0	74.0	3.5	0.8	5.8	9.5	0.1	93.8
75WSi	100	74.4	74.4	3.1	0.9	8.2	9.9	0.8	97.2
WO ₃	99.8	78.9	79.0	2	0.1	0.7	10.4	0.6	93.8

- 1) Conditions expérimentale: 0.3 g de catalyseur ; temps de contacte, W/F, **110**g_{cat}h (mol_{glycerol})⁻¹; Glyc/H₂O/O₂/He rapport molaire 2/40/4/54; échantillon mesuré apres 90 min..
- 2) oxydes de carbone, CO et CO₂.

	SiO2	5WSi	15WSi	35WSi	100W	5WimpSi	15WimpSi
Xglyc (%)	77	82	100	99.94	99.87	94.26	87.46
Yacro (%)	15.4	60.68	87.52	86.99	80.16	39.70	45.42
Sacro (%)	20	74	87.52	87	80.05	42.12	51.94
Sacétald (%)	0.03	0.66	2.54	2.70	2.07	0.79	0.97
Saceto (%)	0.09	---	---	0.32	0.02	0.02	0.04
Sacry (%)	0.21	0.28	0.28	0.19	0.08	0.05	0.09
SCO	25.80	1.43	5.12	5.05	7.98	1.90	2.28
SCO2	21.05	1.65	3.01	3.16	8.21	1.52	2.08
Sacetic (%)	0.75	0.96	1.06	0.68	0.71	0.27	0.30
Sautre (%)	13.09	19.5	00	00	0.66	46.66	27.20
Carbon balance (%)	49	94	99	107	96	92	83.04

Tableau S3. Performance Catalytique de catalyseurs xW-10ZrSi et 15W-yZrSi préparés par la méthode sol-gel non-hydrolytique NHSG.

	W	Zr	Conv de Glyc	R Acr	Selectivité(%)						C-balance
					Acro	Acetald	A-Acry	A-Acet	CO _x ⁴	autres	
Echantil	(%) ₂	(%) ₃	(%)	(%)							
0W-10ZrSi	0	10.1	78.2	53.0	67.8	8.9	0.5	9.7	6.7	9.1	38.0
5W-10ZrSi	3.6	9.1	88.4	67.3	76.1	8.8	0.2	4.2	2.3	9.2	
15W-10ZrSi	15.1	9.5	99.9	79.1	79.1	5.6	0.3	3.2	2.6	6.0	
35W-10ZrSi	36.6	12.2	99.1	83.1	83.8	5.8	0.1	7.2	3.5	1.2	
50W-10ZrSi	45.8	12.2	99.6	76.2	76.5	2.6	0.4	5.6	4.5	1.4	
75W-10ZrSi	71.2	10.4	100	76.9	76.9	3.1	0.6	7.0	9.1	0.7	

15W-20ZrSi	13.9	18.0	100	75.0		75.0	3.46	0.25	3.06	2.3	4.1	
15W-40ZrSi	15.1	39.0	100	82.4		82.3	5.58	0.11	2.33	2.4	3.9	
15W-Zr	13.3	100	100	70.2		70.2	4.60	0.39	7.97	5.1	3.1	

1) Conditions expérimentale: 0.3 g de catalyseur ; temps de contact, W/F, $110g_{cat}h$ ($mol_{glycerol}^{-1}$); Glyc/H₂O/O₂/He rapport molaire of 2/40/4/54; échantillon mesuré apres 90 min..

3) W-contenu W/(W+Zr+Si) rapport molaire en %; 3) Zr-contenu de Zr/(Zr+Si) rapport molaire en %; 4) oxydes de carbone, CO et CO₂.

Tableau S.4 Caractéristiques Physico-chimique de catalyseurs.

Catalyseurs	EDX at% V/W+Si	EDX at% W/W+Si	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Meso V _p (cm ³ g ⁻¹)	D (nm)
<i>SiO₂</i>	00	00	600	1.33	12
<i>MoV</i>	0.35	00	7	0.05	4.1

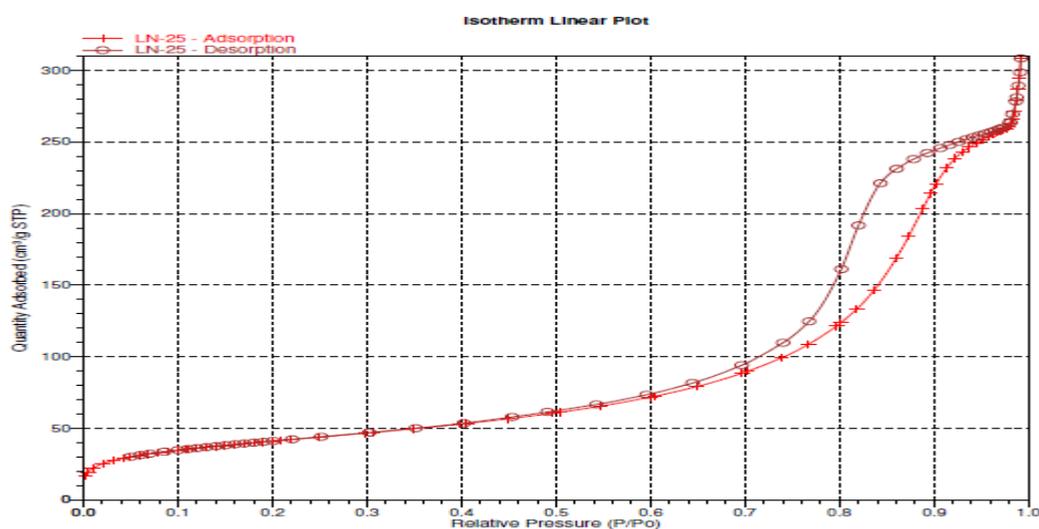


Fig. S7 Isotherme Adsorption/désorption de N₂ : 15W/SiO₂

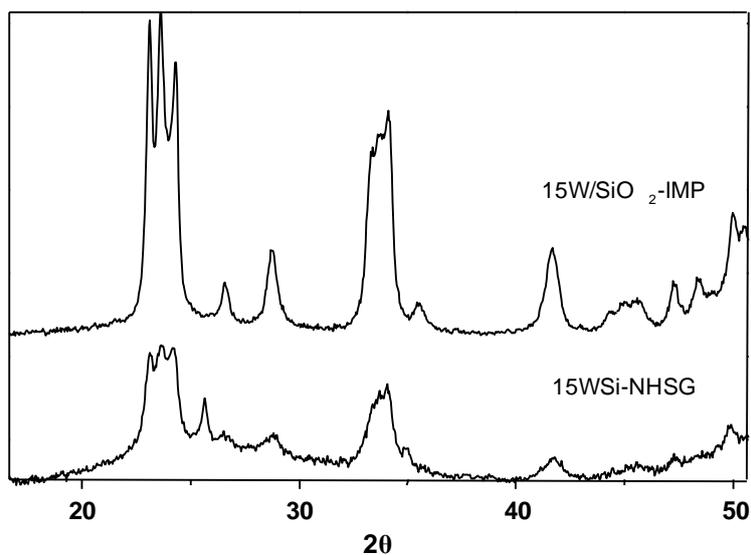


Fig. S8 Spectres de diffraction des rayons X du catalyseur imprégné: 15W/SiO₂ et préparé par la méthode NHSG 15WSi.

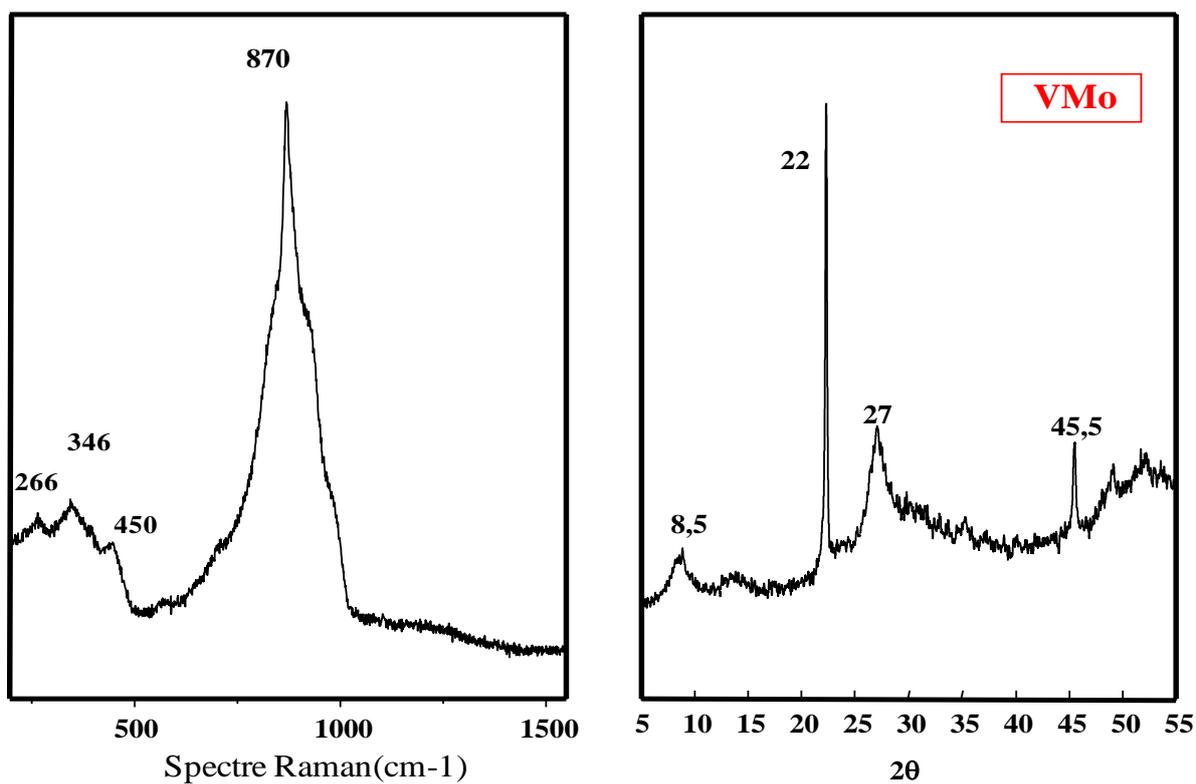


Figure S9 : Spectres de diffraction des rayons X et RAMAN de catalyseur MoV.

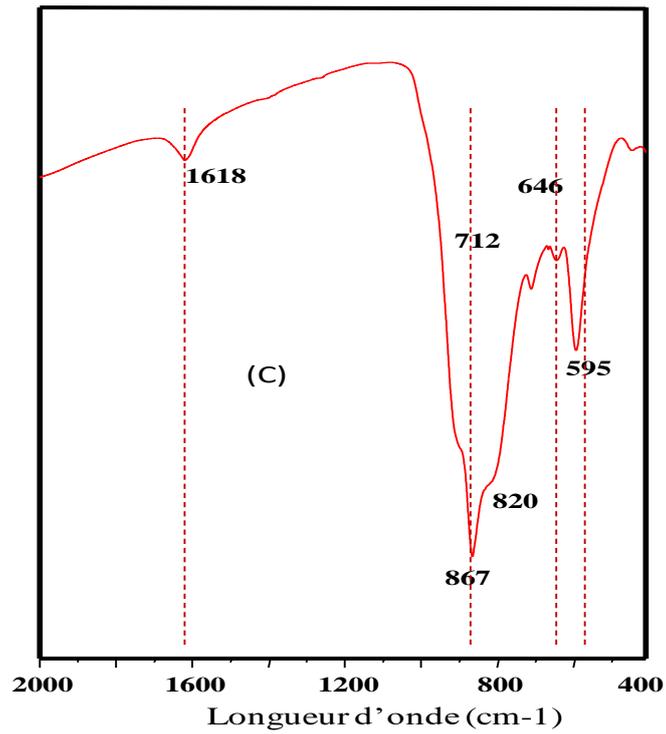


Figure S10 :Spectre de FTIR de catalyseur MoV.

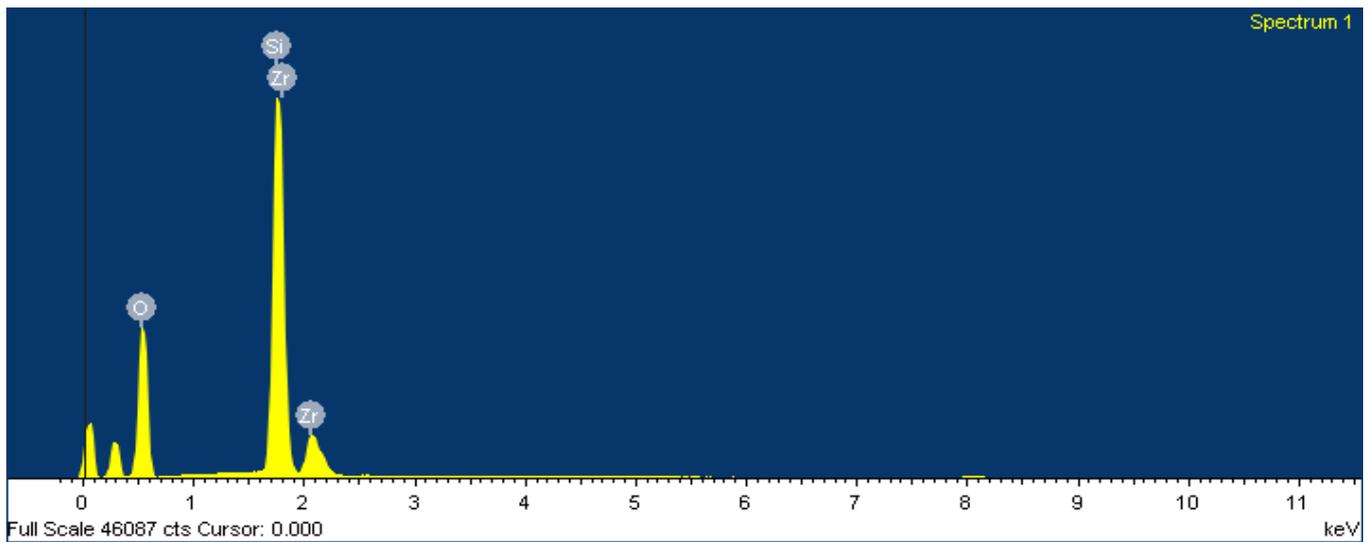


Fig S12 : Spectre EDX de catalyseur 15WSi

TRAVAUX REALISES

Publications

1. **L. Nadji**, A. Massó, D. Delgado, R. Issaadi, E. Rodriguez-Aguado, E. Rodriguez-Castellón, and J.M. López Nieto. *Gas phase dehydration of glycerol to acrolein over WO₃ based catalysts prepared by non-hydrolytic sol-gel synthesis*. RSC Advances, 8(2018)13344-13352.
2. A. Ykrelef, **L. Nadji**, R. Issaadi, S. Agouram, E. Rodríguez-Castellón, B. Solsona, J.M. López Nieto. *Mixed oxide Ti Si O prepared by non-hydrolytic Xerogel method as a diluter of nickel oxide for the oxidative dehydrogenation of ethane*. Catalysis Today. 299(2018)93-101.
3. N. La Salvia, D. Delgado, L. Ruiz-Rodríguez, **L. Nadji**, A. Massó, José.M. López Nieto. *V- and Nb-containing tungsten bronzes catalysts for the aerobic transformation of ethanol and glycerol. Bulk and supported materials*. Catalysis Today. 296 (2017) 2–9.

Communications

1. **NADJI Lamia**, Amada Masso, ISSAADI Rachid, Jose.M. Lopez Nieto. Séminaire International de la société Espagnol de la catalyse. *Déshydratation oxydative de glycérol sur un catalyseur à base de tungstène préparé par la méthode non hydrolytique sol-gel*. 26-29 Juin 2016. Ciudad al Real .Madrid Espagne
2. **NADJI Lamia**. Séminaire des doctorants. Valorisation de glycérol par des catalyseurs acide. 30 Juin 2016. Université polytechnique de Valencia. Espagne
3. **NADJI Lamia**, YKRELEF Adel, ISSAADI Rachid. *Influence de l'étape de chauffage sur la synthèse d'oxydes mixtes Zr-Si mésoporeux préparés par la méthode non hydrolytique sol-gel NHSG*. Sixième Séminaire National sur les Matériaux, Procédés et Environnement. Université de Boumerdès -07 et 08 Novembre 2016.
4. **NADJI LAMIA**, ISSAADI Rachid, Jose M. Lopez Nieto. *DÉSHYDRATATION OXYDATIVE DE GLYCÉROL SUR DES CATALYSEURS À BASE DE TUNGSTÈNE*. Séminaire national de génie des procédés .Université de Saad Dahlab BLIDA1- 07 et 08 Novembre 2018.
5. **NADJI LAMIA**. Atelier de formation aux outils de la recherche scientifique. BLIDA 23-27 JUIN 2013.