



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET
DE LA RECHERCHE SCINTIFIQUE

UNIVERSITE SAAD DAHLEB BLIDA

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE



MEMOIRE DE MASTER

Spécialité: Génie Chimique

Option : Génie catalytique

Présenté par :

M^{lle} NADJI Lamia

Contribution à l'étude de la déshydratation du glycérol via la technique de distillation réactive sur catalyseur à base de tungstène déposé sur oxyde mixte Alumine-Zircone.

19 Septembre 2012

Encadré par:

- *Pr :R.ISSAADI*

Remerciements

Je remercie dieu le tout puissant de m'avoir donné la santé, le courage et la volonté afin d'accomplir ce travail.

Je tiens à remercier mon promoteur : Professeur **Rachid Issaadi**, qui a accepté de m'accueillir au sein de son laboratoire et de me confier ce sujet de projet de fin d'études. Sa patience et son aide m'ont permis d'exploiter au mieux les résultats de mon travail.

Mes remerciements vont également aux examinateurs pour l'honneur qu'ils me font de juger ce travail et à l'ensemble des enseignants qui ont contribué à ma formation.

Je remercie en particulier Melle N.Teradi kebir et Mr B. Benhalima du laboratoire d'analyse du département de chimie industrielle pour leur aide dans l'analyse des produits par chromatographie en phase gazeuse.

Je tiens à remercier tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail. Je pense en particulier au Professeur **José Manuel LOPEZ NIETO** de l'Institut de Technologie Chimique de l'université Polytechnique de Valence en Espagne pour son aide pour la caractérisation de nos catalyseurs.

Je remercie enfin tous les membres de ma famille, en particulier mon père pour ses sacrifices et son soutien moral et ma mère pour ses encouragements et son soutien morale ainsi que tous mes collègues et amis de l'université de Blida pour leur concours sympathique et leurs encouragements.

Résumé en français

Des catalyseurs supportés à base d'oxyde de tungstène sur oxydes mixtes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ avec un rapport molaire $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2 = 25/75$ sont préparés par la méthode d'imprégnation humide et testés dans la déshydratation distillative du glycérol. Ces catalyseurs sont caractérisés par adsorption d'azote, spectroscopie Raman, diffraction aux rayons X et par la mesure d'acidité en utilisant le test de la conversion de l'isopropanol. On montre que l'état du support (calciné ou non calciné) avant imprégnation ainsi que le taux de tungstène imprégné sont des facteurs déterminants sur les propriétés acides et redox du catalyseur résultant.

On montre également que la déshydratation distillative du glycérol peut conduire à la production d'acétol en une seule étape et dans des conditions douces de réaction. Le catalyseur préparé sur support non calciné avec 20% en poids de tungstène présente les meilleures performances dans la déshydratation distillative du glycérol. La sélectivité en acétol est de l'ordre de 65% pour un taux de conversion voisinant les 100%. Ce résultat confirme que l'acidité de surface de ce catalyseur est élevée et va dans le même sens que les résultats obtenus dans la décomposition de l'isopropanol.

Mots clés : glycérol, déshydratation, acétol, oxyde mixtes, tungstène, distillation réactive.

Abstract:

Tungsten catalysts supported on $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ mixed oxides with a molar ratio $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2 = 25/75$ are prepared by the wet impregnation method and tested in the distillative dehydration of glycerol. These catalysts are characterized by nitrogen adsorption, Raman spectroscopy, X-ray diffraction and by measuring the acidity using the conversion of isopropanol test. We show that the preparation of the support (calcined or not calcined) before impregnation and the tungsten loading are key factors in acidic and redox properties of the resulting catalyst.

We also show that the distillative dehydration of glycerol can lead to the production of acetol in a single step and under mild reaction conditions. The catalyst prepared with no calcined support and with 20% by weight of tungsten has the best performance in the distillative dehydration of glycerol. The selectivity in acetol is around 65% for a conversion rate approaching 100%. This result confirms that the surface acidity of this catalyst is high and is in agreement with the results obtained in the decomposition of isopropanol.

Keywords: glycérol, dehydration, acetol, mixed oxides, tungsten, reactive distillation.

ملخص :

يهتم هذا العمل بدراسة محفزات التنغستان المحملة على أكسيد مختلط من $ZrO_2-Al_2O_3$ بنسبة مولية 25/ 75 = Al_2O_3/ZrO_2 ، التي تم إعدادها من خلال طريقة التشريب الرطب واختبارها في عملية نزع الماء من الجلسرين وذلك عن طريق التقطير التفاعلي. وتم الكشف عن خصائص المواد الحافزة عن طريق امتصاص النيتروجين، رامن الطيفي، حيود الأشعة السينية وعن طريق قياس الحموضة باستخدام اختبار تحويل الأيزوبروبانول. كما أظهرنا أن إعداد الدعم (المكلس أو الغير مكلس) قبل تحميل التنغستان ونسبة التنغستان المحمل هي عوامل أساسية في خصائص الحموضة والأكسدة للمواد الحافزة.

نعرض أيضا أن التقطير التفاعلي للجلسرين يمكن أن يؤدي إلى إنتاج الاسيتول في خطوة واحدة وتحت ظروف التفاعل المعتدل. المحفز الذي تم اعداده مع دعم غير مكلس ومع وزن 20% من التنغستان لديه أفضل أداء في التقطير التفاعلي للجلسرين. الانتقائية في الاسيتول حوالي 65% لمعدل التحويل تقترب من 100% هذه النتيجة تؤكد أن حموضة سطح هذا الحافز عالية وما يتفق مع النتائج التي تحصلنا عليها في تحليل الأيزوبروبانول.

مفتاح البحث: الجلسرين، نزع الماء ، الاسيتول ، أكسيد مختلط ، التنغستان، التقطير التفاعلي.

Liste des abréviations

INTRODUCTION GENERALE.....01

Chapitre I : La Biomasse et le Glycérol

I.1 La Biomasse, une source d'énergie renouvelable03

I.2. Le glycérol : Un alcool pas comme les autres

I.2.1. Historique.....04

I.2.2. Propriétés physico-chimiques du glycérol04

I.2.3. Utilisations du glycérol05

I.2.4. Synthèse du glycérol06

I.2.5. Le glycérol et le biodiesel.....08

I.3. Déshydratation du glycérol

I.3.1. Catalyseurs utilisés11

a) Les hétéropolyacides (HPAs)11

b) Les zéolites.....15

c) Les oxydes16

I.3.2. Déshydratation du glycérol en acétol17

Chapitre II : Catalyse et catalyseurs a base de Tungstène

II.1. Catalyseurs supportés : propriétés générales23

II.2 La catalyse hétérogène dans l'industrie23

II.3 La description qualitative de l'acte catalytique24

II.4 Propriétés fondamentales des catalyseurs25

II.5 Classification des catalyseurs25

II.6 Préparation des catalyseurs.....25

II.7.Désactivation des catalyseurs27

II.8. Les Catalyseurs à base de tungstène27

II.9. Oxydes d'aluminium30

II.10. L'oxyde de Zirconium31

II.11. Propriétés catalytiques des solides à base d'oxyde de tungstène supportés.....31

Chapitre III : Elaboration et caractérisation des catalyseurs

III.1. Introduction.....	32
III .2. Préparation des supports.....	32
III .3. Préparation des catalyseurs WO _x /support.....	32
III.4. Techniques de caractérisation des catalyseurs.....	33
III.4.1. Introduction.....	33
III.4.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	33
III 4.3. Spectroscopie RAMAN.....	34
III 4.4. Adsorption d'azote.....	34
III -5- Tests catalytiques.....	37
III -6-Exploitation des résultats catalytiques.....	42

Chapitre IV: Résultats et discussions

IV.1. La diffraction des rayons X	43
IV.1.Spectroscopie RAMAN.....	44
IV.3. L'adsorption d'azote.....	45
IV.4. Conversion de l'isopropanol.....	48
IV.5. Application à la réaction de déshydratation du glycérol par la technique de Distillation réactive.....	52
CONCLUSION GENERALE.....	56

REFERENCES

ANNEXES

Liste des abréviations :

U.E : Union Européen

E.U : Les Etats Unis

Glyc : glycérol

HPA : Hétéropolyacide

Al₂O₃ : Oxyde d'aluminium

ZrO₂ : Oxyde de zirconium

M : masse molaire.

SW-05 : WO₃/25Al₂O₃-75ZrO₂ support non calciné à 5% poids de tungstène

SW-10 : WO₃/25Al₂O₃-75ZrO₂ support non calciné à 10% poids de tungstène

SW-15 : WO₃/25Al₂O₃-75ZrO₂ support non calciné à 15% poids de tungstène

SW-20 : WO₃/25Al₂O₃-75ZrO₂ support non calciné à 20% poids de tungstène

SCW-10 : WO₃/25Al₂O₃-75ZrO₂ support calciné à 10% poids de tungstène

SCW-20 : WO₃/25Al₂O₃-75ZrO₂ support calciné à 20% poids de tungstène

DRX: diffraction des rayons X

η: éta

θ : thêta

α :alpha

δ : delta

γ :gamma

INTRODUCTION GENERALE

Depuis un demi-siècle, l'industrie chimique puise dans les sources de carbone fossile, pétrole, gaz naturel et charbon, l'essentiel des matières premières indispensables à son développement. Cependant, l'épuisement inéluctable des réserves pétrolières mais également la prise de conscience des politiques et des consommateurs sur les problèmes environnementaux engendrés par l'exploitation du carbone fossile (émission de gaz à effet de serre) ont suscité un intérêt croissant pour les matières premières renouvelables issues de la **biomasse**.

Les importants progrès réalisés ces dernières années notamment dans le domaine de la biologie et de l'agriculture (sélection des plantes et modification par génie génétique) laissent prévoir de grands changements dans l'industrie chimique grâce à l'introduction de ces nouvelles matières premières d'origine végétale d'ores et déjà baptisées « **or vert** » [1].

L'utilisation des agroressources à des fins industrielles sera sans aucun doute l'un des grands défis du XXIème siècle tant sur le plan non énergétique avec la mise à disposition de « biosynthons » organiques pour l'industrie chimique que sur le plan énergétique en contribuant à la substitution des carburants d'origine fossile.

De nombreuses molécules organiques telles que les polysaccharides, les acides (ou esters) gras, le **glycérol** et bien d'autres molécules encore, peuvent être extraites de la **biomasse** [2]. Cependant, dans le domaine de la chimie fine, le développement de procédés industriels basés sur le végétal repose sur deux verrous essentiels que sont la maîtrise parfaite de la sélectivité des réactions mises en jeu et l'impact environnemental du procédé. En effet, les molécules organiques issues de la biomasse sont, dans la plupart des cas, polyfonctionnelles et la conception de catalyseurs hautement sélectifs est devenu un enjeu scientifique majeur afin de limiter la formation parasite de produits secondaires et autres déchets.

Le choix du **glycérol**, ou 1,2,3-propanetriol, comme source de matière première renouvelable pour la chimie organique est un choix stratégique à la fois dans un contexte international et scientifique. Depuis maintenant plusieurs années, les chimistes portent une attention toute particulière à l'utilisation des huiles végétales comme source de matière première pour la production de **biodiesel**, lubrifiants, tensioactifs, solvants, polymères, etc....

Le **glycérol** est le principal co-produit de l'industrie des huiles végétales et le développement rapide de l'oléochimie conduit à une augmentation importante de la

production de glycérol (rythme moyen : 3,75%/an depuis 1992). A titre d'exemple, la production annuelle de glycérol était de 600 000 tonnes en 1992 et a atteint 1,5 millions de tonnes en 2008 [2]. Par conséquent, l'industrie chimique doit rapidement trouver une alternative à cette surproduction de glycérol de manière à permettre un développement industriel plus serein des huiles végétales.

Il existe plusieurs voies de la valorisation de cette dernière, la valorisation par déshydratation reste la plus importante, elle est réalisée en phase liquide ou gazeuse par la technique de distillation réactive ou bien dans un réacteur tubulaire.

La technique de distillation réactive est une technique qui a suscité beaucoup d'intérêt car elle permet d'obtenir le produit désiré de la réaction avec un rendement et une sélectivité très proche de 100%. Industriellement, cette technique est utilisée dans la production du méthyle tertio-butyl éther (MTBE), l'éthyl tertio-butyl éther (ETBE) utilisés comme additifs dans la formulation des essences. .

Mais il existe très peu de travaux basés sur la déshydratation du glycérol par distillation réactive en seule étape. Néanmoins ces travaux montrent la faisabilité de cette technique pour la production de l'acétol par déshydratation avec une sélectivité élevée [3].

L'objectif de notre travail est la mise au point de cette technique. Les catalyseurs utilisés sont des catalyseurs à base de tungstène. En effet, ces catalyseurs sont connus pour leur acidité modulable en fonction des conditions de préparation. Notre travail est donc structuré de la manière suivante:

Dans les deux premiers chapitres, nous présentons l'étude bibliographique réalisée sur le glycérol, son origine, sa production mondiale, les possibilités de sa conversion en produits à valeur fortement ajoutée ainsi que les catalyseurs utilisés dans cette conversion et en particulier les catalyseurs à base de tungstène.

Le troisième chapitre sera consacré à l'élaboration des catalyseurs et les méthodes expérimentales de caractérisation utilisées dans cette l'étude.

Dans le quatrième chapitre, on présente les résultats ainsi que les discussions relatifs:

- à la caractérisation des catalyseurs préparés,
- à la distillation réactive du glycérol.

Enfin, nous terminerons notre travail par une conclusion générale et des recommandations pour son développement futur.

CHAPITRE I

LA BIOMASSE ET LE GLYCEROL

I.1 La Biomasse, une source d'énergie renouvelable :

L'utilisation des énergies renouvelables (solaire, eau, vent, biomasse,...) prendra une importance de plus en plus grande pour des raisons de sauvegarde de l'environnement en diminuant l'émission de gaz à effet de serre (CO₂) dans l'atmosphère. En dépit du potentiel de ces nouvelles énergies, leurs contributions réelles à la demande énergétique globale restent modestes si on les compare avec l'utilisation des énergies fossiles. Selon le rapport sur la demande mondiale d'énergie, 80% de l'énergie primaire consommée dans le monde provient des carburants fossiles, 14% des énergies renouvelables (dont 9,5 de la biomasse) et 6% de l'énergie nucléaire [4] (Figure I.1.).

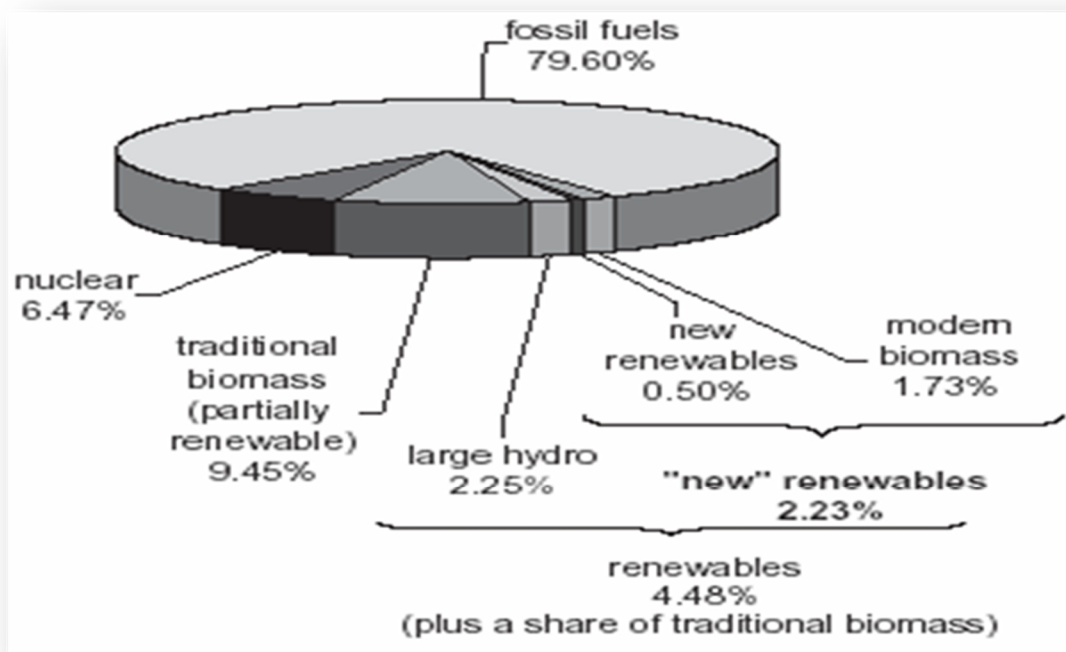


Figure I.1. Consommation mondiale d'énergie en 1998 [4]

Parmi les énergies renouvelables, la biomasse est considérée comme la source d'énergie ayant le meilleur potentiel pour contribuer aux besoins énergétiques de la société moderne, à la fois dans les pays développés et dans ceux en développement [5].

L'ensemble des végétaux constitue la biomasse. Les réactions de photosynthèse entre le CO₂ de l'air, l'eau et la lumière solaire forment des hydrates de carbone qui sont les molécules de base de la structure de la biomasse. Selon le type de biomasse, la cellulose,

l'hémicellulose et la lignine (longues chaînes polysaccharides) sont en proportions variables [6].

L'énergie obtenue à partir de la biomasse par des rotations forestières rapides et des produits agricoles énergétiques contribuera fortement aux objectifs définis par le protocole de Kyoto concernant la réduction de l'émission des gaz à effet de serre et à la résolution des problèmes liés aux changements climatiques [7].

I.2. Le glycérol : Un alcool pas comme les autres

I.2.1. Historique :

Il y a un peu plus de deux cent ans, en 1779, Carl W. Scheele, un chimiste suédois, découvrait un nouveau liquide sirupeux en chauffant de l'huile d'olive et de la litharge [4]. Qui aurait pu lui dire que cette nouvelle substance chimique deviendrait aussi indispensable tant il y a de domaines d'applications pour ce tri-alcool dont la dénomination IUPAC est Propane-1,2,3-triol. Ce nouveau composé à la saveur sucrée fut appelé glycérol (du grec glukeros, « doux »). Plus tard, des études montrèrent que le glycérol constitue le composé principal des graisses et huiles sous la forme de ses esters appelés **glycérides**.

Depuis sa découverte, le glycérol n'a cessé de prendre une place de plus en plus importante dans l'industrie chimique. A tel point que l'on considère aujourd'hui la demande en glycérol comme un reflet de la santé de la chimie à travers le monde.

I.2.2. Propriétés physico-chimiques du glycérol :

Le glycérol ou propane-1, 2,3-triol est un liquide visqueux, neutre, incolore, inodore et a un goût légèrement sucré. Comme son nom l'indique, le glycérol possède trois groupements hydroxyles fonctionnalisables. La glycérine est soluble dans l'eau et bien sur dans les alcools mais pas dans l'huile. Faiblement soluble dans les autres solvants organiques tels que l'éther ou le dioxane, et insoluble dans les hydrocarbures. Sa propriété hautement hygroscopique (qui retient et absorbe l'humidité) fait d'elle un excellent absorbant d'eau.

Le glycérol est par ailleurs très stable dans des conditions normales d'utilisation. Il est compatible avec d'autres composés chimiques. De plus il est non toxique et non irritant, et n'a aucun impact négatif sur l'environnement.

Le glycérol possède une température d'ébullition de 290°C à la pression atmosphérique. Sa densité est de 1.26 (il est donc plus lourd que l'eau) et son Poids moléculaire est de 92 g./mol [8].

I.2.3. Utilisation du glycérol :

Le glycérol possède une combinaison de propriétés physiques et chimiques intéressantes qui sont utilisées dans une multitude de produits. On peut dénombrer plus de 1500 emplois possibles, notamment en tant qu'émollient, hydratant, épaississant, solvant et adoucissant. Il est principalement employé :

- dans l'industrie cosmétique et du dentifrice ;
- dans celle de la pharmacie (ces 2 secteurs représentent 30% du marché global) où il entre dans la formulation de médicaments pour le coeur.

La figure I.2 donne un aperçu de l'importance du glycérol par secteur d'utilisation.

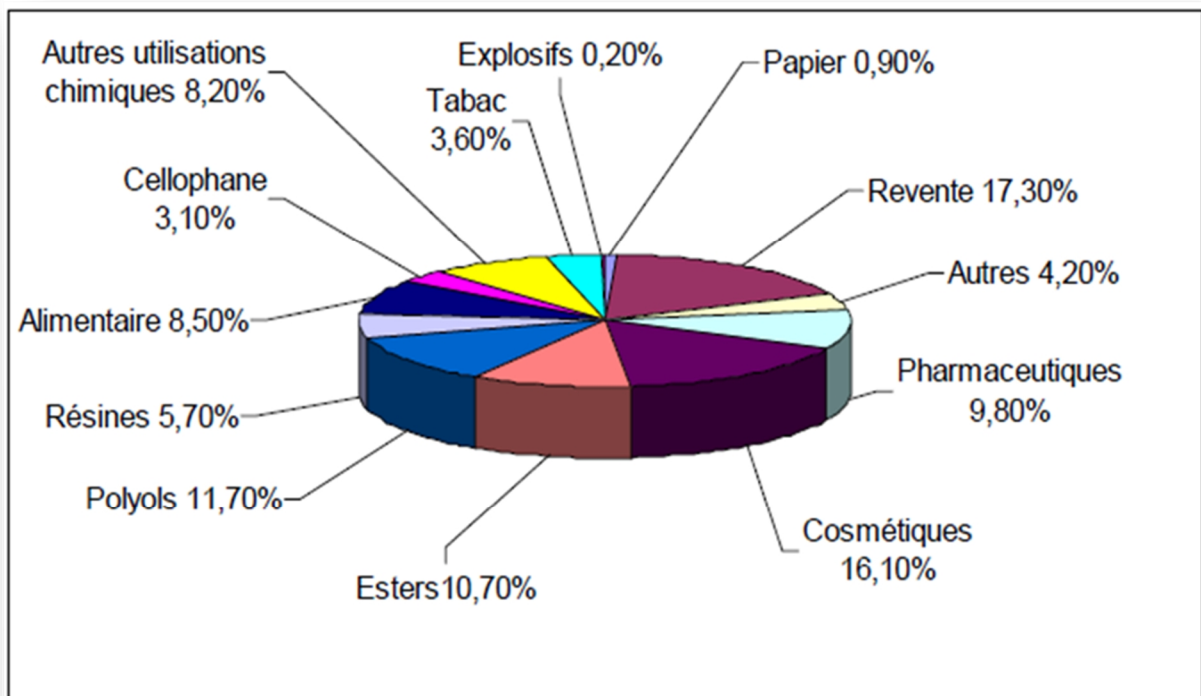


Figure I-2: Domaines d'applications du glycérol en 1997 en Europe de l'ouest (100%= 200 000 tonnes) [9]

Pour l'ensemble de ces marchés, le glycérol est appelé à remplacer les polyols tels que les glycols (d'origine pétrochimique) ou encore le sorbitol.

Actuellement, il existe une surproduction de glycérol à l'échelle mondiale : il faut donc trouver de nouvelles valorisations pour cette substance. La France, qui produit environ 25 000 tonnes de glycérol par an, est le leader mondial en recherche sur le glycérol.

I.2.4. Synthèse du glycérol:

Historiquement, le glycérol était utilisé dans la fabrication des bougies et provenait à l'époque de la graisse animale. Puis suite à la décadence du marché des huiles de l'après-guerre, l'année 1949 vit naître la production industrielle de glycérol libre par voie pétrochimique. Nous distinguerons alors le glycérol dit naturel et le glycérol synthétique [10].

a) Glycérol synthétique :

A l'heure actuelle, le glycérol synthétique est obtenu par la voie pétrochimique. Le propène est converti en glycérol en passant par des intermédiaires tels que l'épichlorhydrine (voie a), l'alcool allylique (voie b et c) et le glycidaldéhyde (voie e) selon la figure I-3.

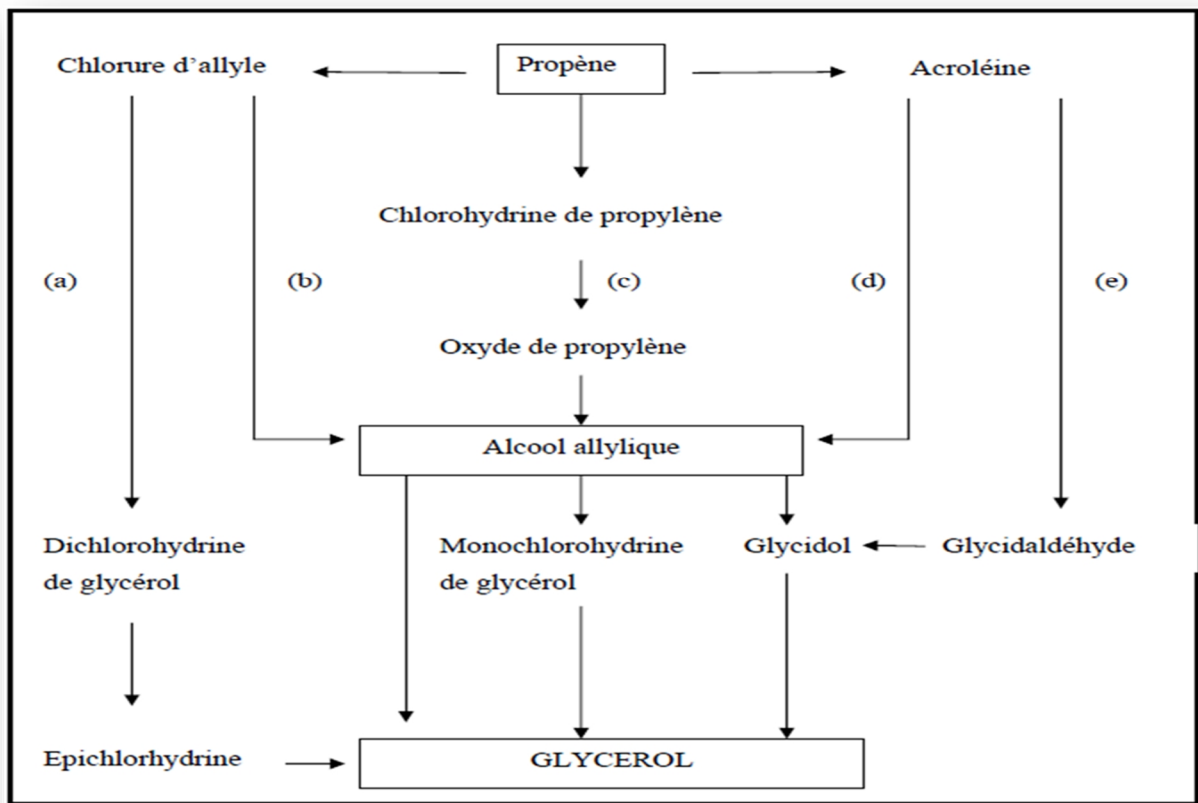


Figure I-3 : Voies pétrochimiques d'obtention du glycérol

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

b) glycérol naturel :(origine naturelle)

Le glycérol naturel quant à lui est obtenu à partir des triglycérides selon trois méthodes (figure I-4):

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

Industriellement, le glycérol est un sous-produit de l'industrie des savons et du biodiesel (100 Kg de glycérol sont produits pour 1 tonne de savon [11] ou de biodiesel [12]) que l'on s'intéresse à sa valorisation.

Le glycérol produit industriellement, possède généralement une pureté de 75-90%. En effet, de l'eau et des sels résiduels (provenant des catalyseurs) sont les principaux contaminants du glycérol [13],[14],[15].

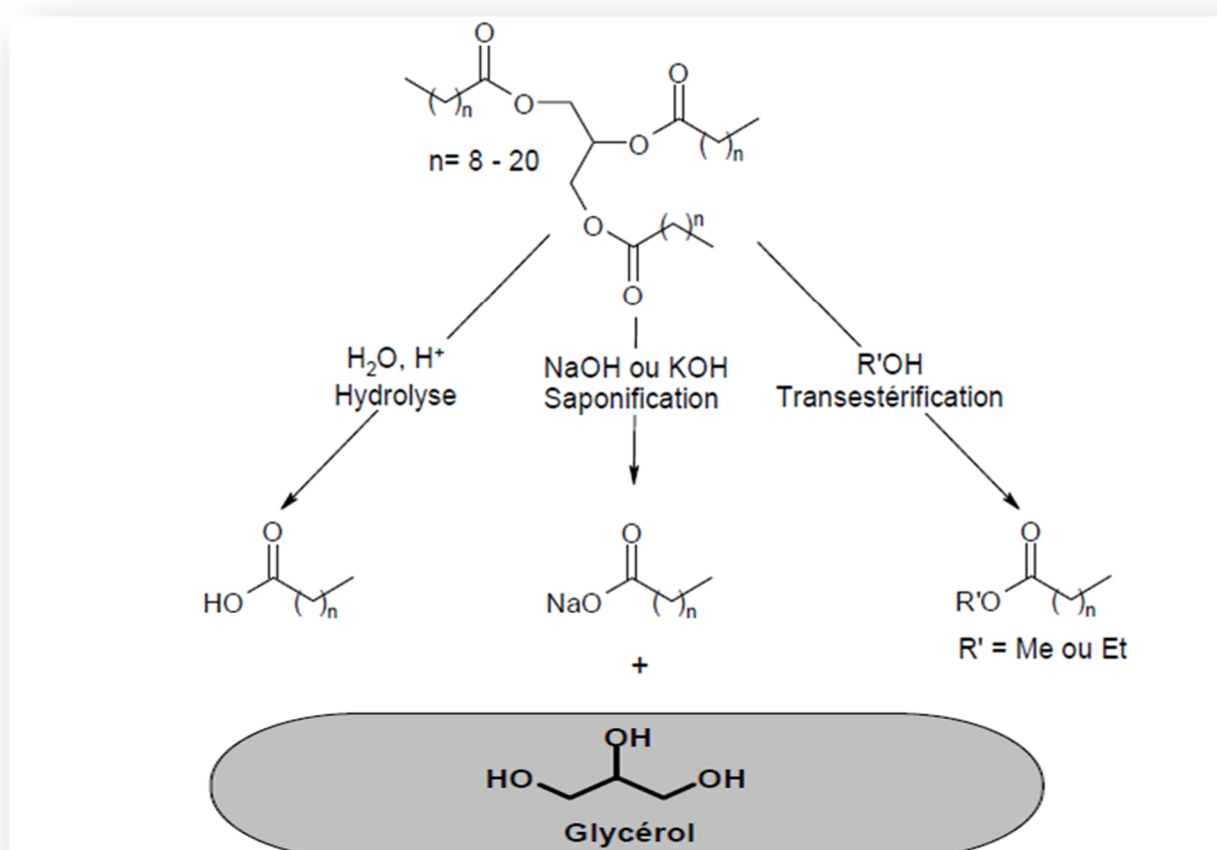


Figure I.4. : Obtention du glycérol à partir des huiles végétales

I.2.5 Le glycérol et le biodiesel:

Le Biocarburant diesel, défini comme étant le méthyl éthyl ou butyl-esters dérivant de la trans-estérification des légumes à faible valeur ou de graisses animales [16] constituent déjà un autre type de carburant pour les différents types de moteurs diesel et les systèmes de chauffage ([Johnson et Taconi, 2007] et [Papanikolaou, 2008]). En raison de l'épuisement potentiel des carburants conventionnels et les diverses questions environnementales imposées, l'application des biocarburants à grande échelle commerciale est fortement recommandé comme le stipule par exemple la directive européenne 2003/30, qui prévoit d'introduire 5,75% de la bio-carburants dans les carburants conventionnels en 2010).

De plus, l'utilisation du biocarburant contribue à la protection de l'environnement par la réduction de production de CO₂. En effet, la consommation d'une tonne de Diester permet d'économiser l'équivalent de 2,5 tonnes de CO₂, soit un gain total calculé pour l'année 2003 de près de 800 000 tonnes équivalent CO₂ [2].

La capacité de production de biodiesel est en expansion continue dans le monde entier. Par exemple, en 2008 les Etats-Unis et l'UE ont produit respectivement 2,1 et 7,6 millions de tonnes de biodiesel et ces quantités ont doublé en 2012 [17,18].

Cette croissance est accompagnée d'une augmentation significative de la production de glycérol (figure I.5.). Une projection sur la production mondiale prévoit une quantité de 1,54 millions de tonnes de glycérol générés dans le monde en 2015 [19], qui devront être traitées pour obtenir une activité durable.

Il est souligné que la production de **10 kg** de bio-diesel provenant de trans-estérification des huiles diverses, **1 kg** de glycérol est générée.

Cette surproduction du glycérol pose le problème de son stockage et donc de graves problèmes environnementaux. En 2007 par exemple et seulement en Europe [21], une surcapacité de plus de 6×10^5 tonnes métriques de glycérol a eu lieu.

Il est urgent donc de réfléchir et de trouver des procédés économiques de conversion du glycérol en produits à forte valeur ajoutée utilisables dans l'industrie. Mais pour être utilisé en vue de sa valorisation, le glycérol doit être purifié. Le tableau I.1. qui suit donne la composition du glycérol brut issu de la production du biodiesel.

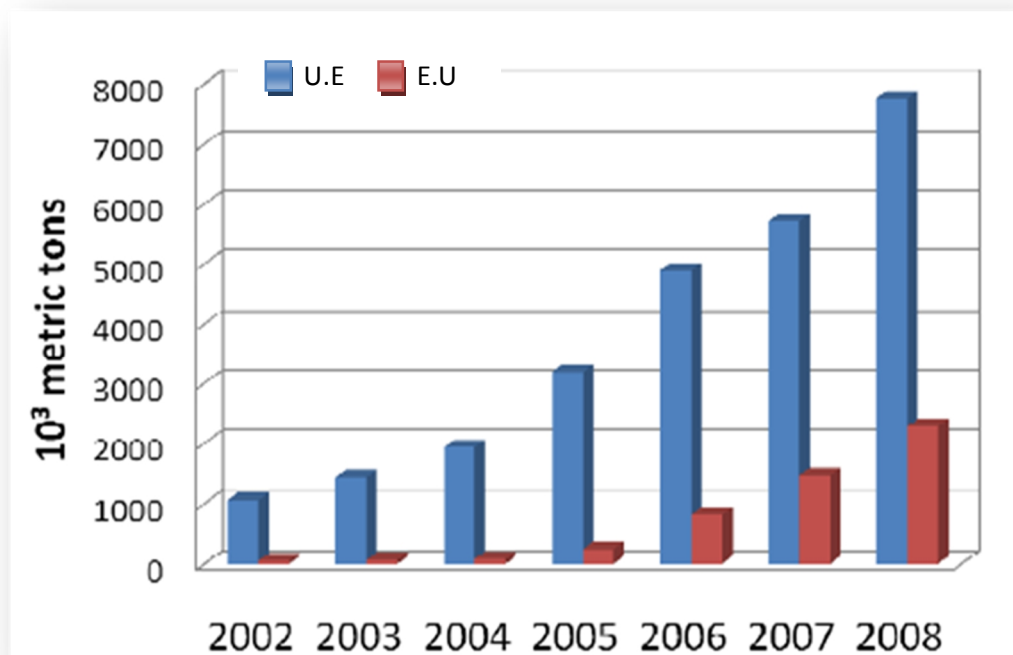


Figure I.5. : Production mondiale de glycérol brut et de la distillation «Delta» correspond à la quantité de glycérol qui n'est pas mis à jour et le plus souvent brûlés[20]

Tableau I.1. : Composition du glycérol brut issu de la production du biodiesel [1].

Matières	Pourcentage massique (%)
Glycérol	77 - 90
Produits organiques	0.1 -13.5
Cendres	3 - 0-7
Humidité	0.1 - 13.5
Propylène glycol	0.1 - 1.35
Méthanol	0.01 - 3
Sulfate	0.01 - 1.04
Phosphate	0.02 - 1.45
Acétate	0.01 - 6.0
Sodium	0.04 - 2.0
Potassium	0.003 - 4
Calcium	<0.065
Magnésium	<0.055
Fer	<0.03
Manganèse	<0.00005

Les procédés de purification du glycérol nécessitent la suppression des sels résiduels, l'élimination du méthanol provenant du procédé de méthanolyse des huiles végétales et de l'eau. Ces procédés sont très coûteux en énergie et font intervenir des étapes de distillation, d'échanges ioniques (en utilisant des zéolites ou des résines échangeuses d'ions), d'adsorption sur charbon actif, de précipitation, de cristallisation ou bien encore de dialyse [15]. Certaines techniques de séparation impliquent également l'utilisation du vide.

L'utilisation du glycérol dans les procédés de chimie fine est aujourd'hui devenue un axe de recherche majeur. Ainsi, par analogie à la chimie du propylène, de nombreux travaux ont récemment vu le jour pour la conversion du glycérol en produits de plus haute valeur ajoutée. La figure I.6. regroupe les principales transformations réalisées à partir du glycérol [22],[23],[24].

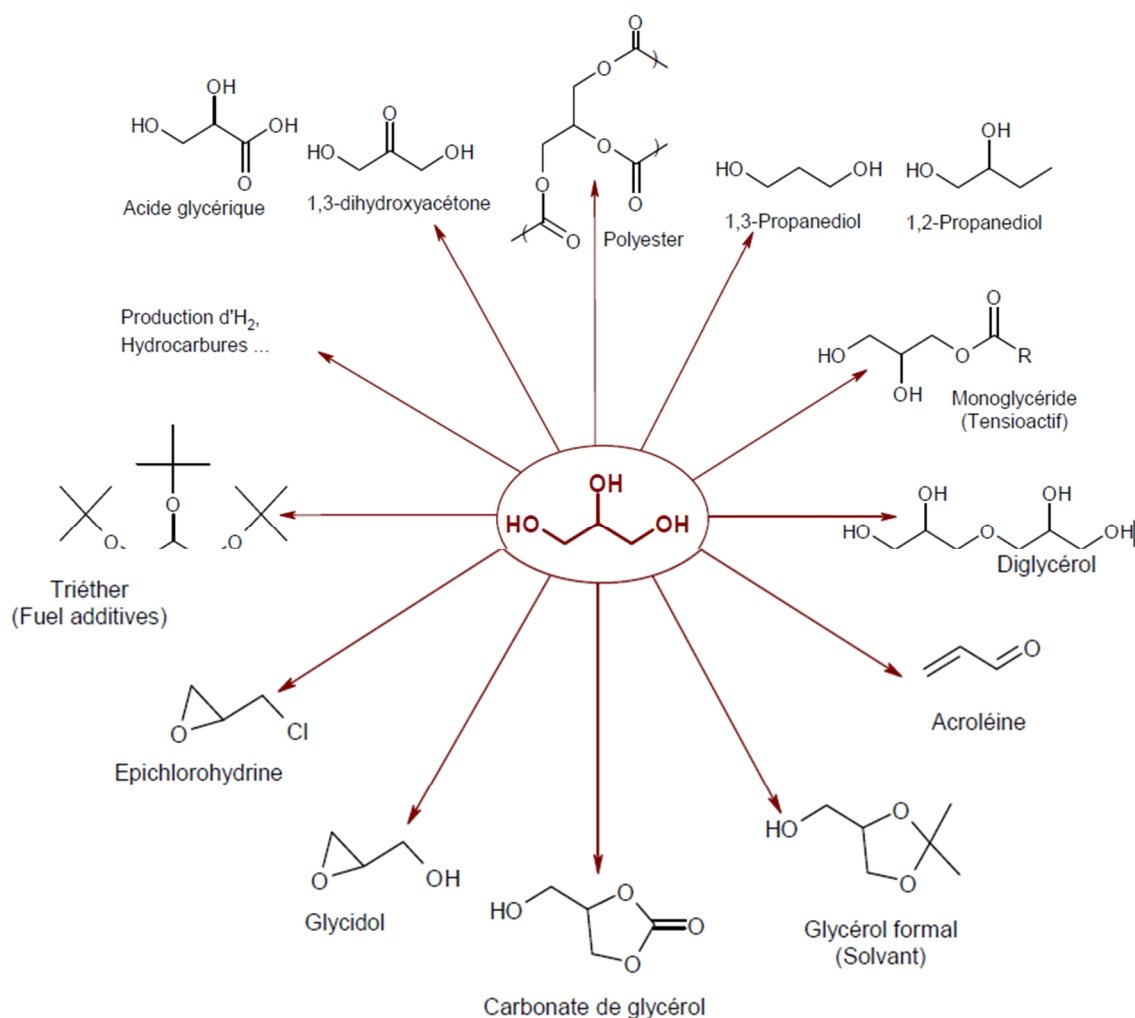


Figure I.6. Principales transformations réalisées à partir du glycérol [22],[23],[24]

I.3. Déshydratation du glycérol:

L'une des voies les plus prometteuses de la valorisation du glycérol réside dans sa déshydratation catalytique schématisée par la figure I.7. Les produits issus de cette déshydratation sont des intermédiaires importants pour l'industrie chimique.

Deux produits importants peuvent être produits directement par déshydratation du glycérol : l'acroléine et l'Acétol.

L'acroléine est un produit chimique important utilisé comme matière première pour la production d'acide acrylique, de produits pharmaceutiques, etc... L'application directe la plus importante de l'acroléine est son utilisation dans la chimie des polymères et comme herbicide pour contrôler notamment la croissance des plantes aquatiques.

La conversion du glycérol en acroléine a ouvert un nouvel itinéraire pour la production de monomères d'acrylate.

Le 3-hydroxypropionaldéhyde est quant à lui un précurseur de nombreux produits chimiques, tel que le 1,3-propanediol. Il est notamment utilisé pour la production de polymères.[25]

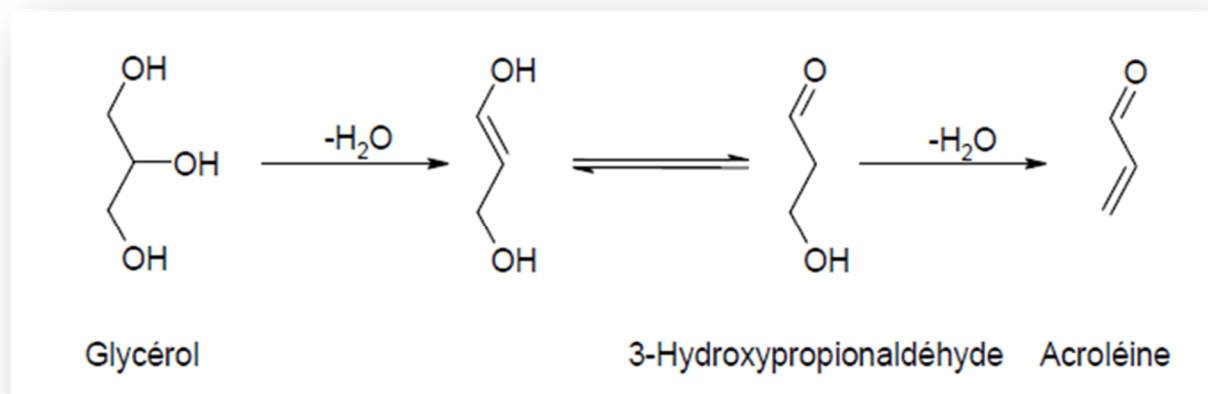


Figure I.7. : Déshydratation du glycérol

Une déshydratation durable et rentable du glycérol en acroléine offrirait une alternative de choix aux processus pétrochimiques actuellement basés sur l'utilisation de l'oxyde de propylène [26].

I.3.1. Catalyseurs utilisés dans la déshydratation du glycérol:

d) Les hétéropolyacides (HPAs) :

Les catalyseurs les plus connus dans la déshydratation du glycérol sont les hétéropolyacides (HPAs). Un HPA est une catégorie d'acide composé d'une combinaison

particulière d'hydrogène et d'oxygène avec certains métaux. Les HPAs sont connus pour être des catalyseurs actifs dans des réactions d'oxydo-réduction et dans des réactions nécessitant la présence d'acides. Pour être considéré comme un HPA, les composés doivent contenir:

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

En raison de la possibilité de combiner différents atomes additifs M et différents éléments X, il existe de nombreux HPAs. Deux des groupes les plus connus possèdent une structure de type Keggin, $H_nXM_{12}O_{40}$ (Figure I.8.), ou Dawson, $H_nX_2M_{18}O_{62}$ (Figure I.9)[27],[28].

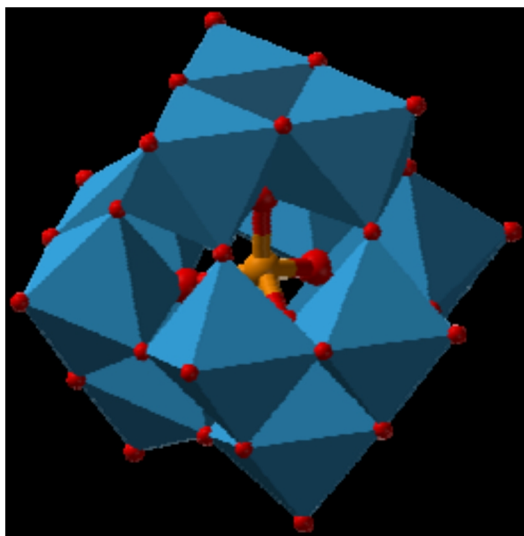


Figure I.8.: Structure Keggin, $H_nXM_{12}O_{40}$

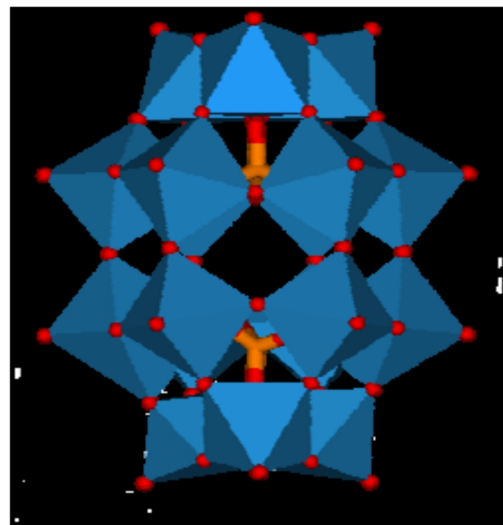


Figure I.9.: Structure Dawson, $H_nX_2M_{18}O_{62}$

En raison de leur forte acidité de Brønsted, de leur stabilité à haute température et également de leur haute solubilité dans les solvants polaires comme l'eau et les alcools, les HPAs de type Keggin sont utilisés en catalyse acide homogène et hétérogène. Malgré un potentiel d'oxydation plus faible, les HPAs à base de tungstène sont plus utilisés que ceux à base de molybdène, en raison de leur plus forte acidité et de leur plus grande

stabilité[19],[28]. Les catalyseurs HPAs supportés sur silice sont capables de promouvoir des réactions en phase aqueuse.

A. Thomas et al.[17] ont comparé des catalyseurs de type $H_3PW_{12}O_{40}.nH_2O$ (PW) et $H_4SiW_{12}O_{40}.24H_2O$ (SiW) purs ou supportés sur silice. Par une étude RMN 1H , les auteurs ont montré que le catalyseur SiW est plus stable que le catalyseur PW à 300-500 °C et que l'acidité du catalyseur SiW/SiO₂ est également supérieur.

Le catalyseur SiW présente une sélectivité élevée en acroléine (59%) à 27% de conversion en glycérol. Cependant, ce type de catalyseur est faiblement actif en raison d'une faible surface spécifique ($<5\text{ m}^2\text{g}^{-1}$) [29].

De manière à augmenter la porosité du catalyseur et favoriser ainsi l'accessibilité des sites actifs, H. Atia et al. [30] ont supporté le SiW sur une silice poreuse possédant un diamètre de pores de 1,6 nm. Dans ce cas, la conversion en glycérol est fortement élevée et atteindre 80% à 275 °C. En outre, la sélectivité en acroléine reste faible (21%).

Afin d'augmenter la sélectivité de la réaction, le SiW a été supporté sur une silice poreuse possédant un diamètre de pores plus important de 6 nm. Le catalyseur SiW/SiO₂ s'est avéré plus actif et plus sélectif (conversion totale en glycérol avec une sélectivité en acroléine est de 74%) [18].

E. Tsukuda et al. [20] ont réalisé la déshydratation du glycérol sur un lit fixe contenant un catalyseur silicique poreux de type SiW/SiO₂, sous pression atmosphérique et à 275-325°C (en phase gazeuse). Ce catalyseur SiW/SiO₂ possède un diamètre de pore de 10 nm. Ce catalyseur s'est avéré le plus actif et le plus sélectif à 275 °C (sélectivité en acroléine supérieur à 85% à conversion totale). Cette plus forte activité a été attribuée par les auteurs à une taille de cristallites de SiW plus élevée et à une accessibilité accrue des sites catalytiques.

Lingqin Shen et al. [31]. ont étudié les performances catalytiques des silicotungstique, phosphotungstique, et les acides phosphomolybdiques dans la déshydratation en phase liquide du glycérol par la technique de réaction en semi-continu. Les résultats suivants ont été montrés:

- Avec l'acide silicotungstique comme catalyseur, Le rendement en l'acroléine dépasse les 72% pour des températures de réaction de 280 à 300°C avec un faible rapport molaire de l'acide silicotungstique / glycérol de l'ordre de 10^{-4} .

- Lorsque l'acide phosphotungstique est utilisé comme catalyseur à des températures de réaction de 300 à 320°C avec le rapport molaire de l'acide phosphotungstique/glycérol de l'ordre de 10^{-4} , le rendement de l'acroléine est plus que de 63,0%.

- Lorsque l'acide phosphomolybdique a été utilisé comme catalyseur, le rendement maximal en acroléine atteint est de 55,9% pour une température de réaction de 320°C avec le rapport molaire l'acide phosphomolybdique / glycérol de 1,5 .

Parmi les catalyseurs hétéropolyacides, l'acide silicotungstique expose la plus haute activité pour la formation d'acroléine car l'acide silicotungstique a une stabilité et acidité élevée. L'hydroxyacétone et l'acide acétique sont également formés comme sous-produits de la déshydratation du glycérol sur les catalyseurs hétéropolyacides avec des rendements inférieurs à 10%. Le mécanisme réactionnel suivant (figure I.10) a été proposé pour expliquer l'obtention de l'acroléine et de ces sous produits [31].

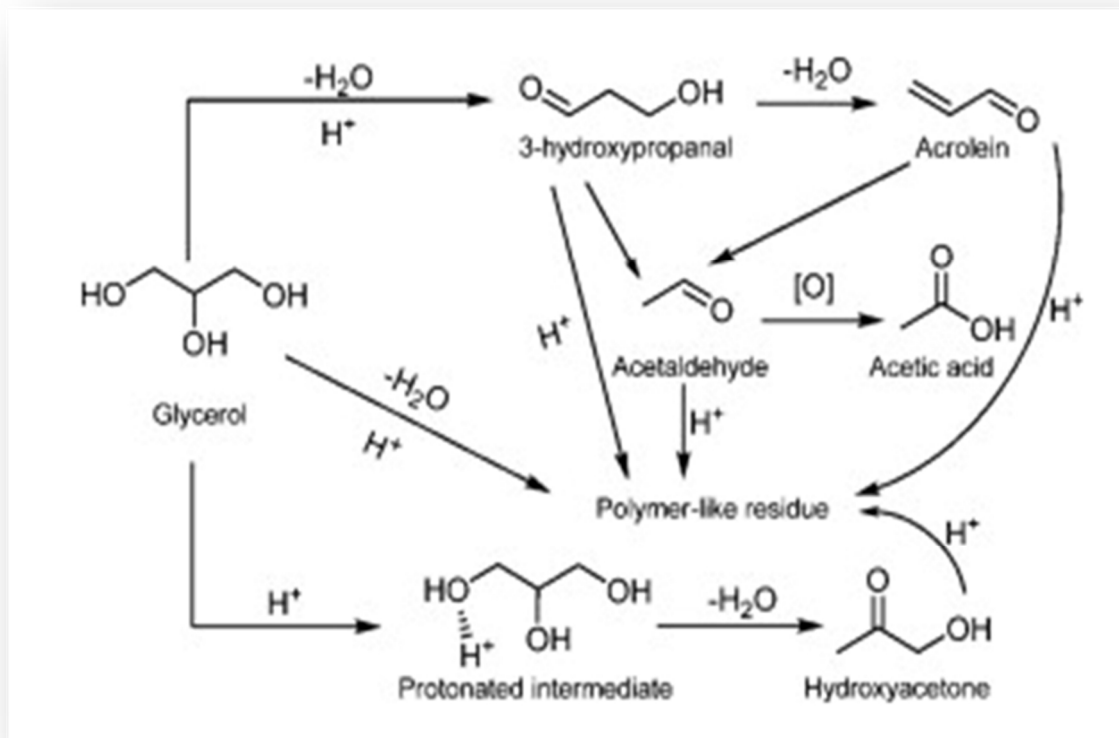


Figure I.10. : Mécanisme réactionnel sur catalyseurs du type acide silicotungstique.

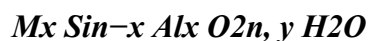
Muhammad H. Haider et al. [32] ont réalisée la déshydratation du glycérol sur des catalyseurs acide silicotungstique dopés au rubidium et au césium. Ces catalyseurs ont été

préparés en faisant varier la concentration des cations métalliques dopant tout en maintenant la concentration de l'hétéropolyacide inchangée. Une haute sélectivité en acroléine (94-96%) a été observée –Dispersés sur de l'alumine α , ces catalyseurs montrent une sélectivité maximum de 90% pour une conversion du glycérol 100% durant 90 heures de réaction: la charge étant une solution à 10 % en poids de glycérol .

Les HPA du type $H_4SiW_{12}O_{40}xH_2O$ lorsqu'ils sont échangés au lithium montre plus d'activité et une sélectivité maximale de 70% en acroléine. L'addition d'un métal alcalino-terreux engendre également une meilleure sélectivité et l'activité, en particulier lorsque ces derniers sont supportés sur de la silice [33].

e) Les zéolites :

Les zéolithes sont des silico-aluminates parfaitement cristallisés, appartenant à la famille des tectosilicates, de formule générale :



où M est un cation alcalin monovalent (Na^+ , K^+).

A ce jour, une cinquantaine de zéolithes ont été découvertes à l'état naturel, mais plus de 170 structures différentes ont été synthétisées. Parmi celles-ci, 17 sont produites industriellement.

En catalyse, les cations AlO_4^- sont échangés par des protons H^+ , ce qui confère une acidité de Brønsted à la zéolithe. La concentration (**densité**) en sites de Brønsted joue bien évidemment un rôle crucial dans l'activité catalytique des zéolithes.

Les zéolites ont été aussi utilisées de manière attrayante dans la déshydratation en raison de ces propriétés acides et de la possibilité de mesure en réglant la composition de la partie majeure (silice/alumine) [34].

Eisuke Yoda et al. [35] ont étudié la déshydratation du glycérol sur H-MFI, ils ont confirmé que la déshydratation se produit à 353 K ; et que l'adsorption du glycérol sur H-MFI suggère que le produit du glycérol était l'acroléine.

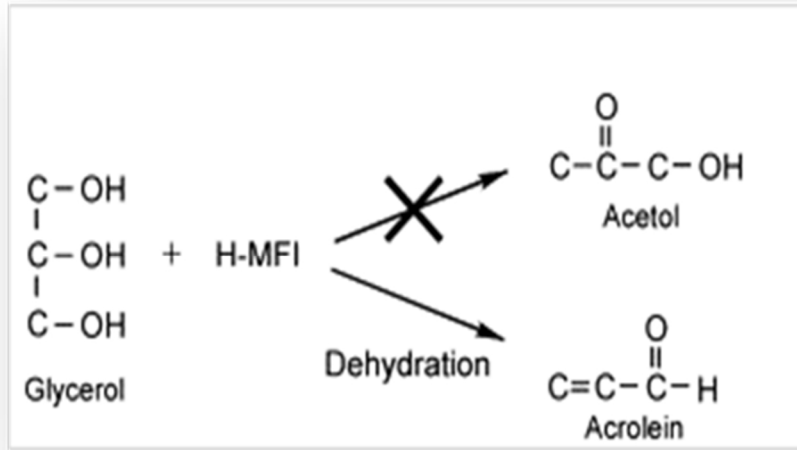


Figure I.11. Déshydratation du glycérol sur H-MFI [35]

Andreas Martin et al ont préparé des catalyseurs à partir de silice sélectionné et transporteurs aluminosilicate puis ils ont ajouté de métaux alcalin de lithium, de potassium et de césium afin de modifier l'acidité de Brønsted des catalyseurs. Ils ont trouvé que les propriétés acides plutôt ne dépendent pas de la nature du métal alcalin [33].

f) Les oxydes :

Le contrôle des propriétés physiques des oxydes métalliques est simple par rapport aux zéolithes et HPA précités, c'est pour cette raison que les oxydes métalliques supportés ou non sont très étudiés actuellement.

Pascaline Lauriol-Garbey et al. [36] 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, il favorise la formation de mésoporeux plus larges, 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

Il ont démontré aussi [37] que les oxydes mixtes ZrNbO sont des catalyseurs sélectifs pour la déshydratation du glycérol en acroléine à 300°C. Ces nouveaux catalyseurs semblent être particulièrement efficaces,

car ils se désactivent que très lentement par la cokéfaction. L'efficacité des catalyseurs est liée à celle des sites acides catalytiques contribués par les espèces de niobium, supporté sur la zircone. Les oxydes mixtes zirconium et de niobium se sont avérés être des catalyseurs sélectifs pour la déshydratation du glycérol en acroléine à 300 ° C en présence d'eau. Les catalyseurs présentent une sélectivité à l'acroléine d'environ 72% pour une conversion du glycérol presque totale. Les catalyseurs ZrNbO montrent une grande stabilité dans le temps puisque après 177 h sous flux la conversion reste de l'ordre de 82% avec une sélectivité élevée.

I.3.2. Déshydratation du glycérol en acétol :

Aussi important que l'acroléine, l'acétol est un produit de base pour l'industrie chimique. Il est également obtenu par déshydratation du glycérol. Il permet en particulier la production du propylène glycol. Selon la réaction (figure I.12) :

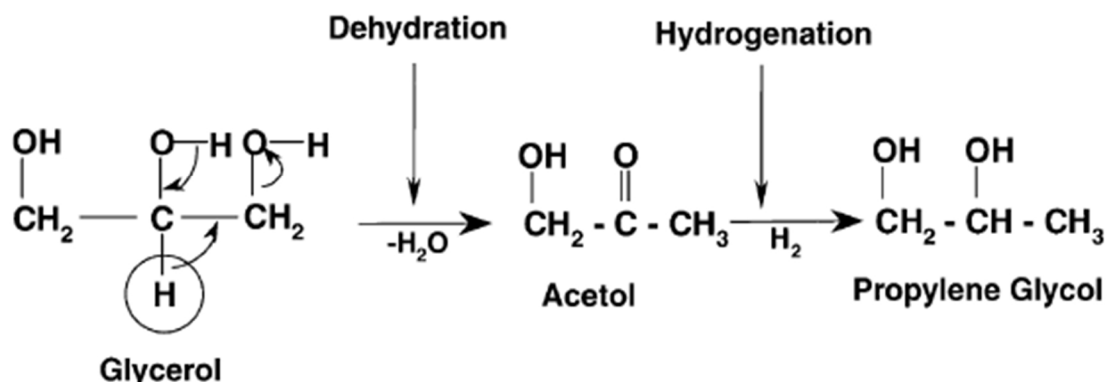


Figure I.12. Réaction de conversion du glycérol en propylène glycol [38]

L'Acétol est quant à lui un précurseur de nombreux produits chimiques, tel que le 1,3-propanediol [39], Il est notamment utilisé pour la production de polymères. En outre, il est utilisé aussi largement dans les colorants et les agents de bronzage de la peau. Ainsi dans l'industrie alimentaire, l'acétol est largement utilisé pour donner un arôme aux aliments.

Dans l'industrie textile, l'acétol peut être utilisé comme un substitut à la dithionite de sodium qui est habituellement utilisé à réduire le colorant sur un composé soluble dans l'eau [40].

Anil K. Kinage et al. [41] ont étudié la conversion du glycérol pour produire le 1-hydroxypropane-2-one (acétol) sur différents oxydes de métaux (CeO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2) et Ga_2O_3

dopés au sodium et préparés par précipitation suivie d'une calcination à 700°C. Ils montrent que le catalyseur 5%Na/CeO₂ présente la meilleure activité et la meilleure sélectivité en acétol.

Chuang-Wei Chiu et al. [3] ont étudié la déshydratation du glycérol en présence de divers catalyseurs métalliques tel que le magnésium, le ruthénium, le nickel, le platine, le palladium et des catalyseurs du type cuivre-chromite. La déshydratation sélective du glycérol en acétol a été démontrée à l'aide de catalyseur cuivre-chromite dans des conditions douces en utilisant la technologie de distillation réactive a été utilisée pour déplacer l'équilibre vers la droite et atteindre un niveau élevé de la sélectivité en acétol (jusqu'à 90%).

De leur côté, Pim-Pahn Kiatsimkula et al [38] ont confirmé que le catalyseur Cuivre-chromite était le catalyseur le plus efficace pour l'hydrogénolyse du glycérol au propylène glycol avec des conditions réactionnelles douces.

Thomas Haber et al. [42] ont testés de leur côté plusieurs catalyseurs en fonction des paramètres opératoires de la réaction. Ces catalyseurs sont du type Al₂O₃ et TiO₂ imprégnés avec les ions PO₄⁻ et les zéolites SAPO-11 et SAPO-34.

Ils montrent que :

- ✓ La conversion du glycérol et la sélectivité en acroléine ainsi que la distribution en produits de la réaction dépendent fortement de la teneur en acidité totale, des propriétés texturales et de la température de réaction.
- ✓ Les échantillons SAPO ont montré une sélectivité élevée pour un temps de réaction faible.
- ✓ La désactivation rapide et la formation de dépôts carbonée a été observée pour tous les catalyseurs testés.
- ✓ Les catalyseurs phosphates sur Al₂O₃ et TiO₂ et SAPOS montre une activité différente dans la déshydratation catalytique de glycérol ainsi que des différentes conversions en 2-hydroxyacétone et 3-hydroxypropionaldéhyde en présence d'eau.
- ✓ Les catalyseurs mésoporeux PO₄-TiO₂ et PO₄-Al₂O₃ avec des pores dilatés ont présenté une activité élevée, mais la sélectivité est limitée en acroléine.
- ✓ Les catalyseurs SAPO-11 et SAPO-34 avec micropores petits (5-6 Å) ont été moins actifs, mais plus sélectif. Les petits pores de catalyseurs SAPO favorisent une réaction de surface extérieure plutôt qu'une réaction à l'intérieur des canaux, ainsi l'activité baisse.

- ✓ Les catalyseurs $\text{PO}_4^-/\text{TiO}_2$ et $\text{PO}_4^-/\text{Al}_2\text{O}_3$ possèdent des pores beaucoup plus grands et, par conséquent, toute la surface était disponible pour la réaction pendant une période beaucoup plus longue.
- ✓ les catalyseurs SAPO-11 et SAPO-34 ont montré que la taille des pores et la nature de l'acidité avait un effet significatif sur la sélectivité vers l'acroléine.
- ✓ une augmentation de l'acidité intrinsèque et de la température de réaction engendrent une augmentation de la quantité de produits de décomposition.

Ces auteurs proposent les schémas suivants (figure I. 13 et I. 14) pour la déshydratation du glycérol.

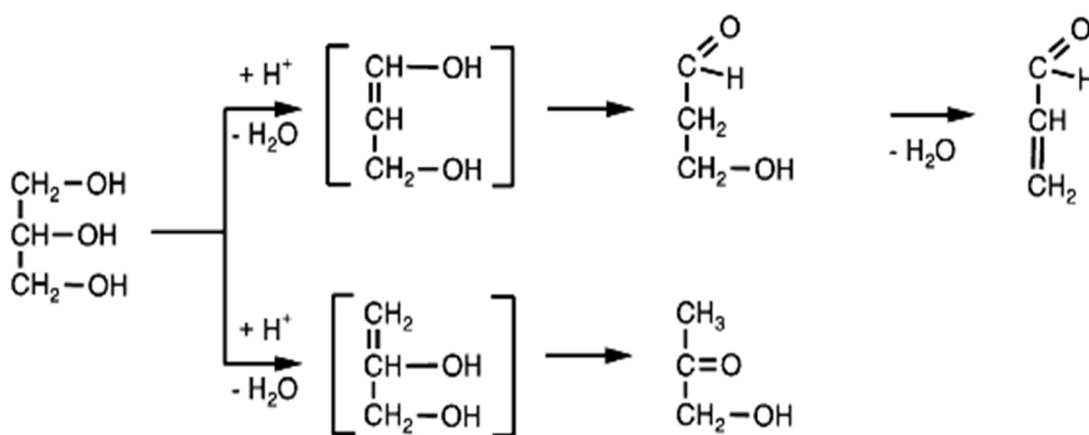


Figure I. 13 : Schéma représentatif de la déshydratation de glycérol en acroléine et en acétol [42]

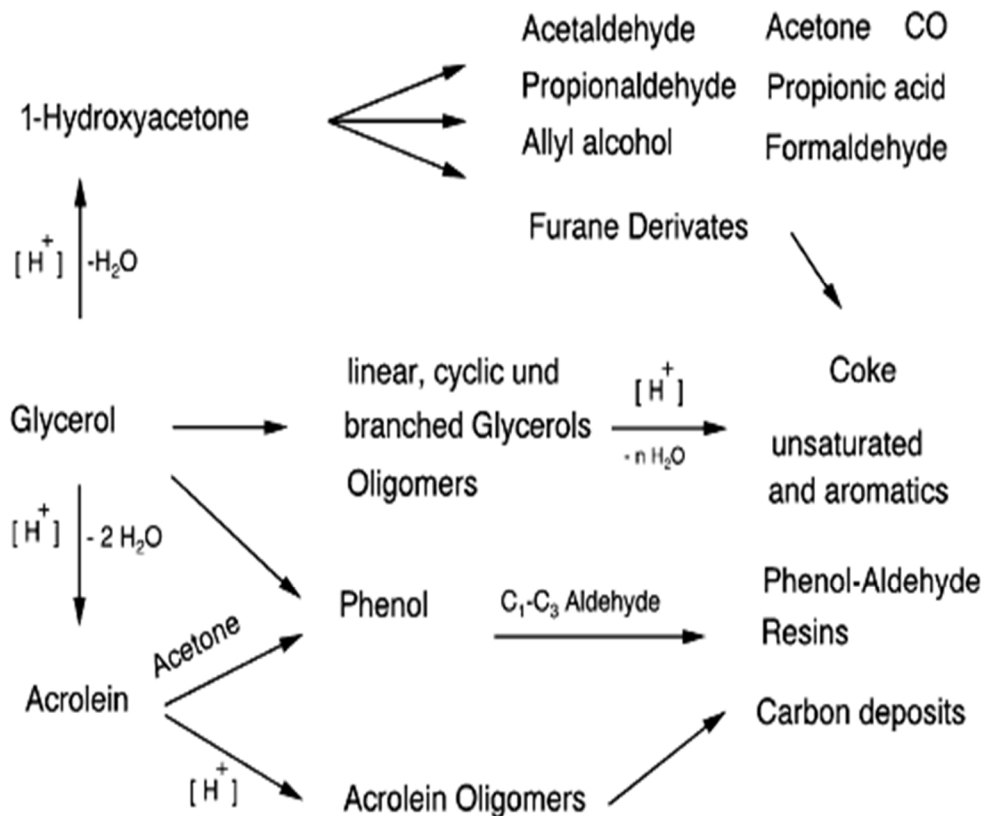


Fig. 11. General reaction scheme of the dehydration of glycerol.

Figure I. 14: Schéma de réaction générale de la déshydratation de glycérol [42]

Une étude plus approfondie et détaillée sur les différents comportements catalytiques d'acides de Bronsted et Lewis a été réalisée par Alhanash et al. [43] qui ont comparé un catalyseur acide pur Bronsted (sels de l'acide phosphotungstique césium) à un catalyseur pur acide de Lewis (oxyde mixte étain-chrome). Ainsi, ils montrent que:

- les catalyseurs acides de Lewis ont besoin de températures de réaction plus élevées en fonction des énergies d'activation requis par rapport aux catalyseurs acides de Bronsted;
- les catalyseurs acides de Lewis donner une sélectivité accrue pour l'acétol, qui est le produit majoritaire de la réaction de déshydratation du glycérol. Ces résultats ont été confirmés par **Kim et al**, qui a utilisé la zeolite HZSM-5 avec des rapports différents d'alumine et de silice. [44]

Ils proposent alors les mécanismes réactionnels présentés sur la figure I. 15 ayant lieu sur les sites acides de Lewis et les sites acides de Bronsted.

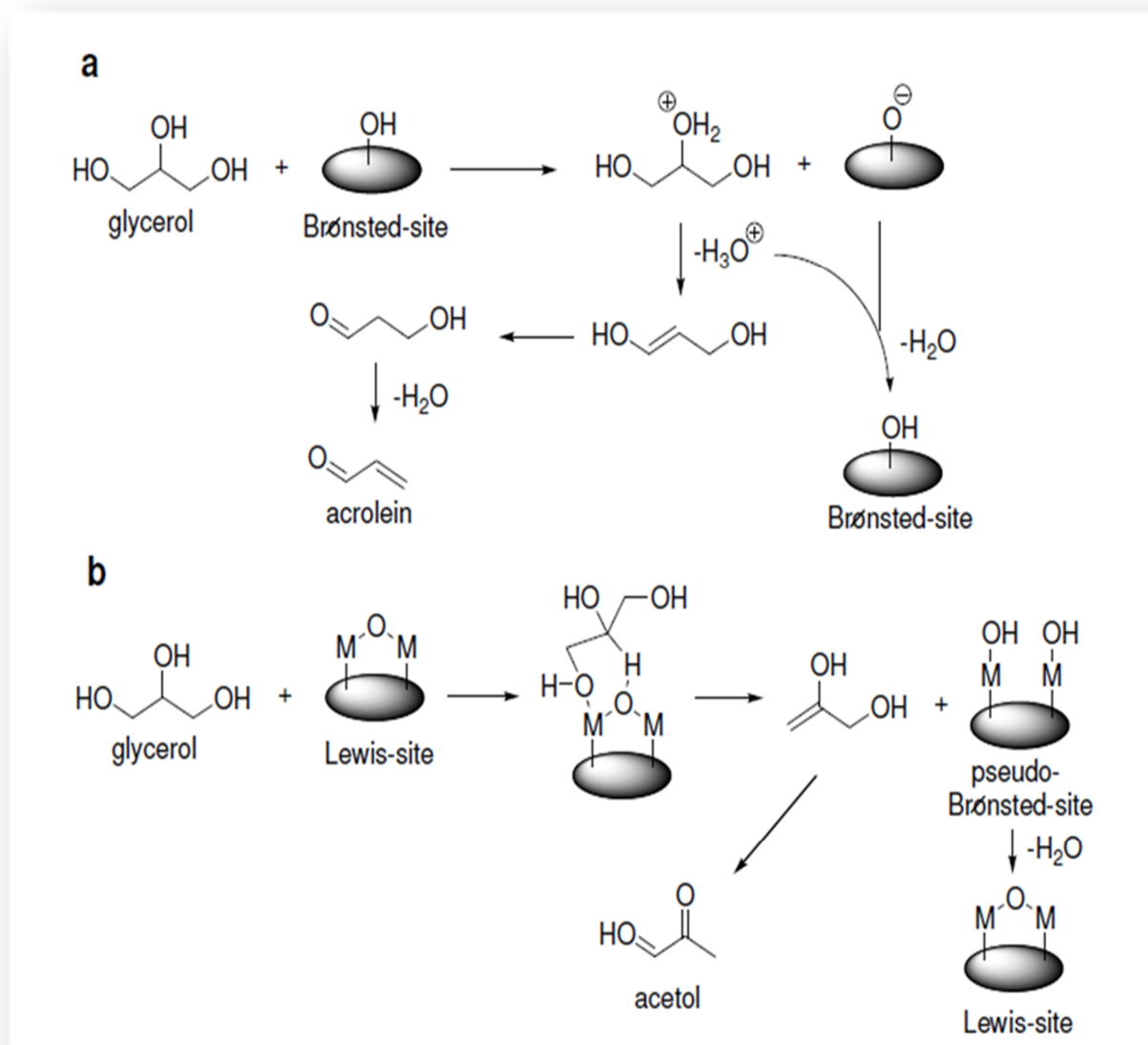


Figure I. 15: Mécanismes réactionnel de la déshydratation du glycérol sur un catalyseur acide : (a) de Bronsted et (b) de Lewis [45]

D'après ces auteurs, la réaction sur les catalyseurs acides de Bronsted commence par la protonation de l'hydroxyle du groupe secondaire de la glycérine par un transfert de Proton depuis un site de Bronsted. Les sites acides de Bronsted qui ont réagi, sont reprotonés de nouveau par clivage d'ion d'hydronium (H_3O^+) et un réarrangement postérieure de céto-énol donne le 3-hydroxypropion-aldéhyde. L'acroléine est finalement formée après une deuxième étape de déshydratation. Le site d'acide de Bronsted fait réagir de nouveau protoné et clivé par l'ion hydronium précitée.

D'autre part, la réaction sur les sites acides de Lewis est complètement différente et 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 du secondaire par rapport à l'autre centre métallique. Par conséquent, le 1,2-dihydroxypropène et pseudo-Bronsted site sont formées. L'énol sera tautomérie en acétol, alors que le site pseudo Bronsted peut soit catalyser la déshydratation comme les sites mentionnés ci-dessus ou de Bronsted régénérer le site initial de Lewis par déshydratation thermique. Ce qui explique pourquoi les catalyseurs acides de Lewis montrent généralement une sélectivité plus élevée en acétol que les catalyseurs acides de Bronsted [46,47].

CHAPITRE II

CATALYSE ET CATALYSEURS A BASE DE TUNGTENE

La production de catalyseurs performants est un enjeu économique important. En effet, plus de 80% des procédés de fabrication comprennent au moins une réaction catalytique. D'autre part, l'utilisation de catalyseurs peut permettre de minimiser l'utilisation de produits dangereux ou nocifs.

Pour fabriquer ces catalyseurs performants, il est non seulement nécessaire de comprendre les mécanismes catalytiques mais il faut également s'intéresser aux procédés de fabrication des catalyseurs solides ainsi qu'à leurs propriétés.

II.1 Catalyseurs supportés : propriétés générales

Les catalyseurs supportés se présentent sous la forme d'un solide finement divisé, ayant une grande surface spécifique, renfermant des éléments métalliques oxydés ou non. Cette surface spécifique est dépendante des propriétés remarquables de granulométrie et/ou de porosité interne des supports utilisés. L'utilisation de tels supports permet donc dans les procédés industriels d'atteindre des rendements de production élevés en mettant en œuvre des quantités faibles de catalyseurs. En outre, ces supports permettent de récupérer les catalyseurs en fin de la réaction. Ajoutons enfin, que l'utilisation d'un support permet de limiter les phénomènes d'agglomération entre les espèces métalliques, conférant ainsi une meilleure stabilité aux catalyseurs [48].

II.2 La catalyse hétérogène dans l'industrie :

Les procédés industriels font largement appel à la catalyse afin d'accélérer les vitesses de réaction au détriment de la température, Elle permet d'augmenter la rentabilité des procédés grâce à des économies de température et d'énergie. L'utilisation d'un catalyseur solide offre en outre, l'avantage d'une séparation des produits de la réaction [49].

En termes de volume transformés la catalyse hétérogène a la plus grande importance industrielle [50,51]. En 2000, le marché mondial des catalyseurs représentait 33 Milliards de Francs, répartis selon la figure II.1 suivante:

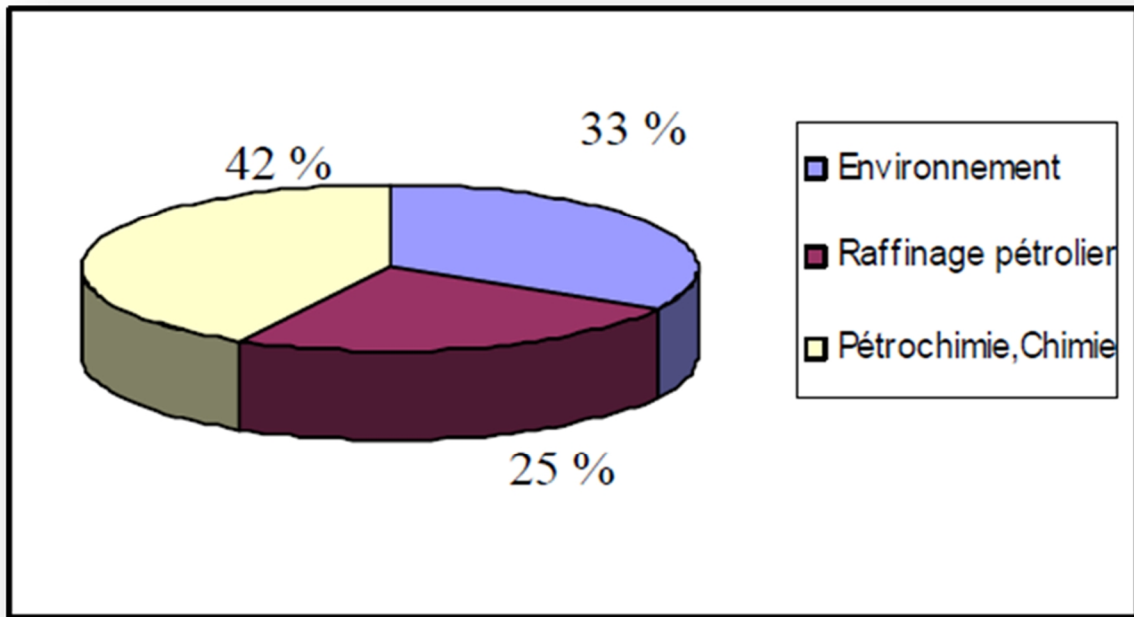


Figure-II- 1 : Marché mondial des catalyseurs [52]

II.3 Description Qualitative de l'acte catalytique:

En catalyse de contact, la réaction se déroule entre réactifs adsorbés à la surface de catalyseur. Le cycle catalytique comporte cinq étapes consécutives qui peuvent avoir une influence plus ou moins importante sur la vitesse globale de la transformation. Ces étapes sont les suivantes :

- 1) Diffusion des réactifs sur le catalyseur.
- 2) Adsorption des réactifs sur le catalyseur.
- 3) Interaction en surface des réactifs adsorbés.
- 4) Désorption des produits de la surface du catalyseur.
- 5) Diffusion des produits quittant la surface vers le milieu entourant le catalyseur.

Les étapes 1 et 5 correspondent à des processus physiques de transfert de matière vers le grain de catalyseur et à l'intérieur de ce grain généralement poreux, les étapes 2, 3 et 4 correspondent à des phénomènes chimiques dont l'ensemble constitue la transformation chimique apparente [53].

II.4 Propriétés fondamentales des catalyseurs :

a) Activité

L'activité catalytique est l'accroissement relatif de la vitesse de réaction grâce au catalyseur. Une grande activité correspond à une vitesse de réaction accélérée qui se traduira par une productivité élevée et un fonctionnement dans des conditions opératoires peu sévères, en particulier à une température relativement basse à laquelle on pourra mener la réaction dans un domaine thermodynamique plus favorable.

b) Sélectivité

Une bonne sélectivité permet d'obtenir de bons rendements du produit désiré en inhibant les réactions parasites.

La texture du catalyseur et la répartition poreuse, par une plus ou moins grande diffusion interne dans les pores peuvent faire varier la sélectivité.

c) Stabilité

Une bonne stabilité caractérise le fait que le catalyseur n'évolue que très lentement et reste réversible au cours du temps dans les conditions de mise en oeuvre et de régénération.[51]

II.5 Classification des catalyseurs :

Une classification plus détaillée des catalyseurs par le type de réaction qu'ils catalysent peut être établie. [54]. Il est possible de faire correspondre trois grandes familles de réaction [53]:

- ✓ Métaux : Co, Ni, Ru, W....
- ✓ Oxydes (semi-conducteurs) : NiO, ZnO, MoO₃...
- ✓ Oxydes isolants : SiO₂ , Al₂O₃, MgO...

II.6 Préparation des catalyseurs :

Durant ces dernières décennies, beaucoup de chercheurs dans le domaine de la catalyse ont focalisé leur attention sur l'étude de l'influence de la méthode et des conditions de préparation sur l'efficacité des catalyseurs, car elles sont apparues comme étroitement liées [53, 55, 56].

Le processus d'élaboration comporte plusieurs types d'opérations élémentaires souvent complexes. Le but est de parvenir à mettre le catalyseur dans une forme adaptée au type de réaction que l'on désire accélérer. Suivant la nature du support et celle du produit recherché, beaucoup de méthodes de préparation peuvent être distinguées.

II-6.1. Co-précipitation :

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

II-6.2. Sol-gel :

Le principe de base des procédés sol-gel repose sur le processus solution-gélification en utilisant un précurseur pour former un réseau d'oxyde par des réactions de polymérisation inorganique. Selon la nature du précurseur, on peut distinguer deux voies :

- la voie inorganique dans laquelle le précurseur est un sel métallique en solution dans l'eau,
- la voie métallo-organique dans laquelle le précurseur est un alcoxyde dissout dans un solvant organique.[57]

II-6.3. Imprégnation :

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

II-6.4. Précipitation :

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

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

a. Séchage :

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

b. Calcination :

La calcination est effectuée sous atmosphère oxydante à une température supérieure à celle de la réaction catalytique et à celle de la régénération. Les objectifs visés sont l'obtention d'une structure bien déterminée pour les agents actifs ou le support, l'ajustement de la texture et l'obtention d'une bonne résistance mécanique. Une interaction spécifique métal-support peut être créée ou renforcé [56]

c. Réduction :

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

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

II.7. Désactivation des catalyseurs :

L'un des principaux problèmes liés à l'opération de la catalyse hétérogène est la perte d'activité du catalyseur avec le temps, c'est à dire sa désactivation. Ce processus résulte de différents mécanismes, aussi bien chimiques que physiques, et peut se produire simultanément avec la réaction principale. [58]. La désactivation des catalyseurs provient principalement :

- de leur dégradation thermique (exemple, frittage) ;
- de leur empoisonnement (exemple des sites métalliques par les composés soufrés, des sites acides par les bases, etc.) ;
- de leur encrassement par dépôt de « coke ».

II.8. Les catalyseurs à base de tungstène [59-60]:

Les catalyseurs à base de tungstène sont très utilisés dans de nombreuses réactions et en particulier dans les réactions d'hydratation.

Les états d'oxydation du tungstène s'étalent de -2 à $+6$. Les états inférieurs -2 à $+1$ n'existent que dans des composés organométalliques, et les supérieurs ($+6$ notamment) correspondent à des propriétés acides.[61]

Le tungstène s'oxyde dans l'air au-dessous de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ selon une loi de type parabolique résultant de la formation d'une couche d'oxyde bleu adhérente. Au-dessus de $1\ 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ la cinétique est linéaire. Entre 400 et $1\ 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ on observe des lois intermédiaires qui tendent vers le linéaire avec la durée d'exposition. Au-dessus de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ la couche d'oxyde

bleu s'oxyde et se fissure. Vers 800 °C l'oxyde jaune WO_3 (seul stable à cette température) commence à s'évaporer et, au-dessus de 1 100 °C, se sublime au fur et à mesure de sa formation.

Les chemins de réduction de WO_3 en W sont schématisés figure II.2. Partant d'un précurseur oxyde (WO_3 , TBO, H_2WO_4), on peut aisément obtenir une poudre de tungstène à taille de grain moyenne désirée entre 0, 1 et 10 μm (et même plus).

Cette figure présente également les paramètres de réduction qui influent sur la taille de grain [54].

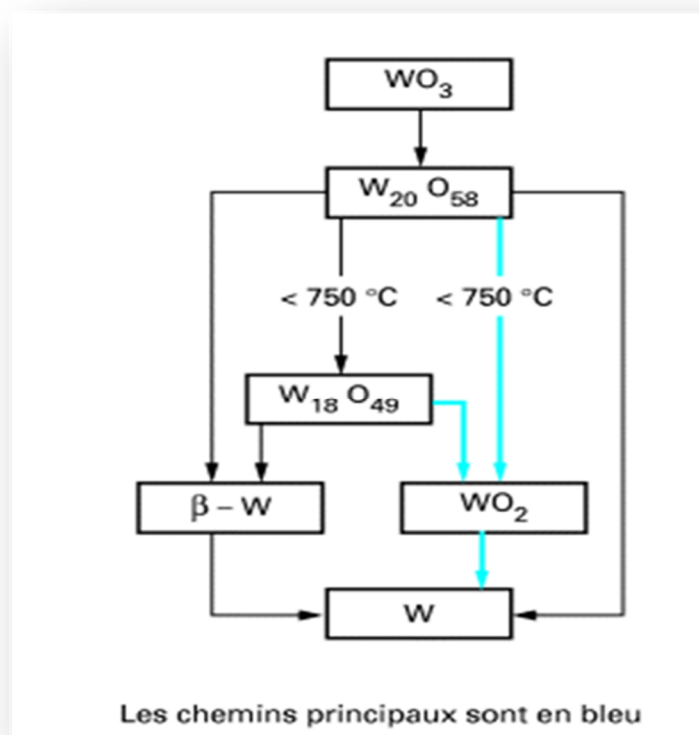


Figure II.2 : Chemin de Réduction de WO_3 en W

Le trioxyde de tungstène (WO_3) est un oxyde stable à l'air. Sa structure cristallographique est de type ReO_3 , légèrement déformée (figure II.3). Les octaèdres WO_6 sont empilés en chaînes et reliés entre eux par les sommets.

Selon la température, le WO_3 adopte 4 variétés allotropiques:

- Monoclinique à température ambiante
- Orthorhombique si la température est supérieure à 330°C
- Quadratique pour des températures $\geq 710^\circ\text{C}$

- Cubique pour des températures $\geq 900^{\circ}\text{C}$

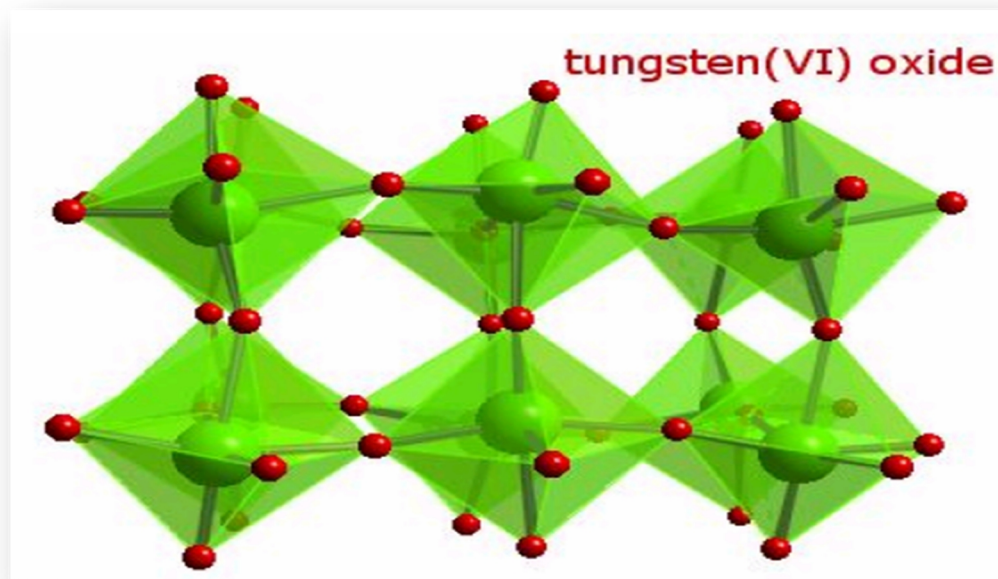


Figure II.3 : Structure cristallographique WO₃

En effet, plusieurs sous oxydes peuvent se former à partir du trioxyde de tungstène massique lorsqu'il est soumis à un traitement réducteur. Deux grandes familles de sous oxydes de formule générale $\text{W}_n\text{O}_{3n-1}$ et $\text{W}_n\text{O}_{3n-2}$ (n le nombre d'octaèdres séparant les plans de cisaillement) sont mise en évidence. La structure de ces sous oxydes dérive de celle de ReO_3 , dans cette nouvelle structure les octaèdres sont reliés entre eux par les arêtes au lieu des sommets [62].

Le dioxyde de tungtène (WO_2) possèdent une structure cristalline du type rutile déformée (Figure II.4). Le cation M^{4+} ($\text{M} : \text{W}$) est dans un environnement octaédrique ; Les octaèdres sont reliés entre eux par la mise en commun d'arêtes . [63]

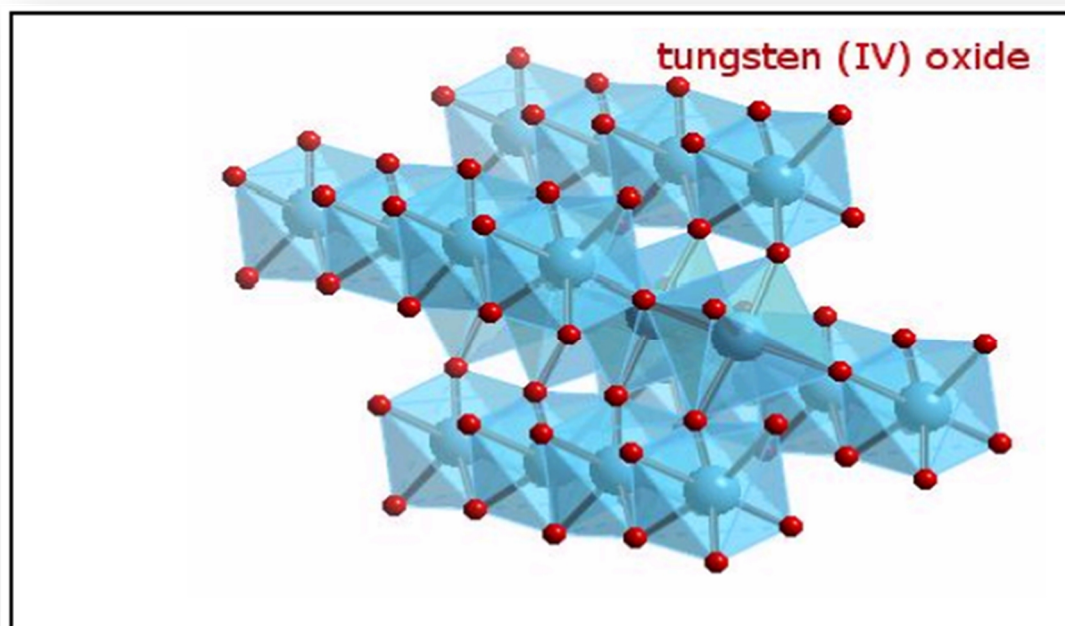


Figure II.4 : Structure cristallographique WO₂

II.9. L'Alumine :

Les alumines, ou oxydes d'aluminium, existent sous cinq grandes types. Le type d'alumine obtenue dépend de la température de calcination: η (250-300°C), γ (450 à 740°C), δ (750-1000°C), θ (1050-1120) et α (1120-1200°C).

L'alumine-gamma γ à la base d'un très large panel de catalyseurs hétérogènes industriels, est obtenue par calcination sous air à 450°C jusqu'à 740°C [50].

L'acidité des alumines a fait l'objet de nombreuses études et la présence de sites acides de Lewis forts a été démontrée par diverses méthodes physicochimiques. Certains auteurs pensent que cette seule acidité de Lewis permet d'expliquer les propriétés catalytiques de l'alumine. Cependant, la présence de sites de Brønsted sur alumine n'a jamais été démontrée par adsorption de pyridine suivie par infrarouge. Toutefois, elle a été démontrée par une étude d'adsorption de pyridine deutériée, et par une étude d'adsorption de pyridine substituée ou d'ammoniac. Plus récemment, l'adsorption de 2,6-diméthylpyridine suivi par infrarouge a mis en évidence la présence de ces sites sur une alumine γ . En outre, l'alumine catalyse plusieurs réactions qui nécessitent la participation de ces sites de Brønsted [64].

II.10. L'oxyde de Zirconium :

La zircone, ou **oxyde de zirconium** (dioxyde), a suscité un vif intérêt dès le début de son identification et de sa préparation. En effet, cet oxyde présente plusieurs variétés allotropiques suivant la température ; La zircone, matériau utilisé actuellement comme support catalytique, constitue une illustration de la dépendance propriétés-structures. À ce titre, en jouant sur la structure, soit par des additions judicieuses, soit à l'aide du procédé de préparation, il est possible d'ajuster ses propriétés d'emploi pour en faire un matériau fonctionnel,[65]

A. Hess et al. [66] ont étudié l'acidité de la zircone, la nature des sites acides a été déterminée par des spectres IR des complexes d'adsorption de la pyridine et en corrélation avec le comportement catalytique. Une activation de dioxyde de zirconium sulfaté conduit à la formation d'un plus grand nombre de sites acides de Bronsted. Une amélioration du nombre et de force des sites acides de Lewis présumés pour la réaction au test de dismutation n'a pas été observée.

II.11. Propriétés catalytiques des solides à base d'oxyde de tungstène supportés :

Les catalyseurs à base d'oxydes de tungstène, supportés sur divers supports (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 ) ont été testés dans plusieurs types de réactions telles que :

- ✓ Hydrotraitement (hydrodésulfuration, hydrodézotation) [67]
- ✓ Réaction d'oxydation du méthane et du méthanol.[68]
- ✓ Réaction de déshydratation d'isopropanol et du glycérol [69]

Thomas et al. [70] ont étudié l'évolution de l'acidité du tungstène, l'acidité a été suivie par l'étude infrarouge de l'adsorption de la lutidine suivie d'une désorption à des températures différentes. Les résultats ont indiqué la formation et le développement des sites acide de Bronsted, résultats de désorption Lutidine de à 573 K indiquent qu'un minimum de densité de surface W (environ $1,1 \text{ at./nm}^2$) est nécessaire pour l'apparition et le développement de sites acides de Brønsted qui sont suffisamment solides pour retenir la molécule sonde à cette température.

CHAPITRE III

ELABORATION ET CARACTERISATION DES CATALYSEURS A BASE TUNGSTENE

III.1. Introduction :

La méthode de préparation des catalyseurs influe sur les propriétés chimiques et physiques du catalyseur. Pour préparer un catalyseur performant, il est indispensable de définir une méthode de préparation permettant de tirer le meilleur parti possible des agents actifs sélectionnés. En effet, la méthode de préparation permet d'accéder à une structure et une morphologie particulière du catalyseur.

Le travail que nous avons mené au laboratoire consiste à synthétiser des catalyseurs par le procédé d'imprégnation. On a élaboré des catalyseurs à base de tungstène et à différentes teneurs en métal (à partir de solution de sel précurseur) supporté sur oxyde mixte $75\%ZrO_2-25\%Al_2O_3$.

Le choix de ce support a été dicté par les travaux de Benomar et al. [71] dans lesquels ces auteurs montrent par thermodésorption d'ammoniac que le support $75\%ZrO_2-25\%Al_2O_3$ présentait une acidité relativement intéressante par rapport aux autres oxydes mixtes $ZrO_2-Al_2O_3$ avec différents rapports Al/Zr. En effet la majorité des sites désorbe à une température supérieure à $370^\circ C$.

III.2. Préparation des catalyseurs oxydes mixtes :

L'hydroxyde mixte de zirconium et d'aluminium $Zr(OH)_4-Al_2(OH)_3$ est obtenu par coprécipitation par l'ajout d'une solution NH_4OH à 30 % jusqu'à un $pH = 10$ au mélange des 02 solutions de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ et de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ de concentration égales à 0,5 M. Les volumes respectifs des 02 solutions précurseurs de Al et de Zr sont fixés de telle sorte à obtenir un oxyde mixte avec un rapport $ZrO_2/Al_2O_3 = 75/25$.

Le gel blanchâtre obtenu est lavé à l'eau distillée afin d'éliminer les ions Cl^- en excès, suivi d'une filtration et d'un séchage à $110^\circ C$.

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

L'hydroxyde de tungstène est obtenu par précipitation par l'ajout d'une solution NH_4OH à 30 % jusqu'à un $pH = 10$, à la solution de H_2WO_4 à 0.125 M.

III.3. Préparation des catalyseurs WO_x /support :

L'imprégnation des supports est réalisée à l'aide d'une solution de H_2WO_4 à 0.125 M en W préparée à partir de H_2WO_4 solide par dissolution à l'aide d'une solution de NH_4OH 3 M.

Remarque: On observe une dissolution complète du précurseur de W pour un pH = 11,3. L'effet du pH est impossible à étudier car H_2WO_4 ne se dissout pas en milieu neutre ou acide.

Un volume donné de cette solution de telle sorte à obtenir un catalyseur avec une teneur en masse en W donnée est ajouté à 10 grammes de support. Le mélange sous agitation est ensuite placé sur un bain de sable afin d'éliminer l'excès de solvant. Le séchage est complété ensuite dans une étuve à 110°C durant une nuit.

Nous avons ainsi préparé des catalyseurs avec respectivement 5, 10, 15 et 20 wt% en W.

Les catalyseurs ainsi préparés et séchés à 110°C sont activés thermiquement dans un four programmable Nabertherm. Le programme de calcination adopté est le suivant :

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

La valeur de la température finale joue un grand rôle dans la localisation, la taille des particules obtenues leur dispersion, leur degré d'oxydation ainsi que l'ajustement de la texture et l'obtention d'une bonne résistance mécanique.

III.4. Techniques de caractérisation des catalyseurs.

III.4.1. Introduction :

L'interprétation des performances d'un catalyseur et l'approche du mécanisme de l'acte catalytique nécessitent l'étude des caractéristiques physico-chimiques intrinsèques des catalyseurs et l'établissement de corrélations entre ces caractéristiques et les performances catalytiques.

Nous décrivons dans cette section les diverses techniques employées. Toutes ces techniques de caractérisation ont été réalisées à l'institut de technologie chimique de l'université polytechnique de Valence (Espagne).

III.4.2. Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction X constitue une méthode de choix pour identifier des structures connues ou parfois déceler et caractériser des structures nouvelles auxquelles peuvent être reliées les propriétés catalytiques. Elle permet d'étudier la structure des matériaux cristallisés et de déterminer les paramètres de maille à partir des distances interréticulaires. Celles-ci sont déduites grâce au fichier international ASTM (American Society of Testing Material) de la valeur de l'angle de diffraction.

Le principe de la technique consiste à placer sur le trajet d'un faisceau de rayonnement X, l'échantillon à analyser. Sachant que ce dernier subit un mouvement de rotation autour d'un axe, il y aurait donc des positions de réflexion pour des orientations bien définies [72]. L'analyse mathématique aboutit à la loi de BRAGG :

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

n : nombre entier qui est l'ordre de diffraction, γ : longueur d'onde du faisceau incident

d_{hkl} : distance interréticulaire,

θ : Angle du faisceau incident par rapport au plan réticulaire

Les diffractogrammes sont obtenus sur des échantillons calcinés à 500°C. L'appareil utilisé est un X'Pert Powder X-ray diffractometer de la compagnie PANalytical avec radiation de Cu-K α 1,2 et un détecteur X'Celerator utilisant la géométrie Bragg-Brentano .

III.4.3. Spectroscopie RAMAN :

La spectroscopie Raman est basée sur l'effet Raman, phénomène de diffusion inélastique de la lumière : lorsqu'une molécule est irradiée par une onde électromagnétique de fréquence ν_0 une partie de la lumière est absorbée et une partie est diffusée.

L'information principalement qualitative dans certains cas quantitatives est la détermination de la structure chimique (C=O, C=C, O-H, C-O, C-C, C-S, W-O... etc.), ainsi que la cristallinité et l'épaisseur lamellaire (modes à basses fréquences). On peut également faire l'étude des forces intra et intermoléculaires (liaison hydrogène) et l'orientation des molécules (polarisation). On peut également facilement mettre en évidence la relation entre la force d'une liaison et le nombre d'ondes de la vibration d'élongation associée à cette liaison en comparant les valeurs « théoriques » [73].

L'appareil utilisé de la compagnie " Renishaw apply innovation " est du type inVia Raman microscope équipé d'un microscope Olympus. La longueur d'onde d'excitation est de 540 nm délivrée par Renishaw HPNIR laser avec une énergie approximative de 15 mW sur l'échantillon.

III.4.4. Adsorption d'azote:

Le principe de la méthode est basé sur le phénomène de l'adsorption physique d'un gaz (l'azote) à basse température voisine du point d'ébullition de ce gaz. L'exploitation de l'isotherme de physisorption d' N_2 obtenue sur un absorbant donné permet de définir les

caractéristiques texturales de ce dernier (surface spécifique, distribution de la taille des pores, volume poreux,...).

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 diverses restant 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 de 0,004 à 0,839 et le volume gazeux adsorbé est mesuré à chaque palier. Le nombre de points est de 56 et le temps d'équilibre de 10 secondes en moyenne. On définit ainsi l'isotherme d'adsorption. Une fois que la pression partielle d'azote est égale à la pression atmosphérique, l'azote adsorbé est progressivement désorbé par paliers pour définir l'isotherme de désorption. L'appareil utilisé est micromeritics ASAP 2000.

-Estimation de la surface spécifique par la méthode BET:

La méthode la plus courante pour déterminer l'aire spécifique d'un adsorbant est la méthode décrite par Brunauer Emmett et Teller (BET) [74] dont l'équation principale est:

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

P : pression d'adsorption (mmHg)

P_0 : pression à saturation (mmHg)

V : volume de gaz adsorbé (cm^3 , TPN)

V_M : volume adsorbé à la monocouche (cm^3 , TPN)

C : constante

A partir de la représentation graphique de $P/[V(P_0-P)]$ en fonction de P/P_0 , une régression linéaire pour des valeurs de pression relative comprises entre 0,05 et 0,3 permet d'accéder à V_M et à C. La surface spécifique peut alors être calculée en multipliant le nombre de molécules adsorbées par la surface occupée par une molécule d'adsorbat ($0,162 \text{ nm}^2$ pour le diazote).

Si l'énergie d'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat est grande, le coefficient C sera important et $C-1 \sim C$. L'équation du BET se simplifie alors et la détermination du volume adsorbé à la monocouche V_M peut être calculé moyennant un seul point d'adsorption généralement pris à $P/P_0 \sim 0,3$.

- Mise en évidence d'une micro ou mesoporosité:

Harkins et Jura [75] ont développé une méthode dite "t-plot" qui permet de mettre en évidence la présence ou non d'une porosité (microporeuse ou mésoporeuse) sur un matériau donné. Cette méthode est basée sur la comparaison de la courbe obtenue en traçant la quantité d'azote adsorbée (couche multimoléculaire) sur la surface du matériau considéré en fonction de son épaisseur "t" avec celle que l'on obtiendrait sur une surface non poreuse. En effet :

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

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

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

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

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

- Estimation de la distribution poreuse par la méthode BJH (Barett, Joyner et Halenda)

[76]:

L'estimation du volume poreux total cumulé, de la surface totale cumulée ainsi que la distribution de la taille des pores peut être réalisée à partir de la méthode BJH (Barett, Joyner et Halenda). Cette théorie est basée sur le phénomène de condensation capillaire qui apparaît dans les mésopores et par l'application de la loi de Kelvin, loi reliant la pression P à laquelle a lieu la condensation au rayon de courbure du ménisque du liquide formé [75].

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

γ : tension superficielle à la température T

r_p : rayon du pore

t : épaisseur d'une couche adsorbée

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

L'appareil utilisé est micromeritics ASAP 2000. Les échantillons sont préalablement dégazés pendant une nuit à 320°C afin d'éliminer l'eau et le CO₂ physisorbés dans les pores du matériau.

III.5. Tests catalytiques :

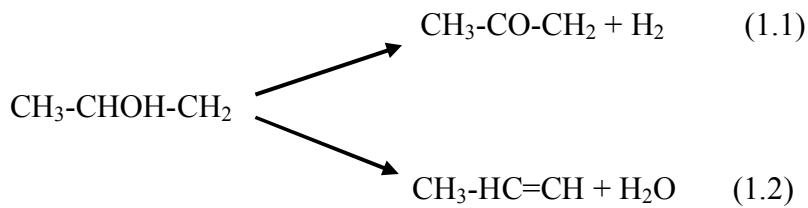
Réactions de décomposition des alcools

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

- la méthode des indicateurs colorés,
- la mesure de la quantité d'amines de différents pK_b et désorbées à différentes températures,
- l'analyse des spectres infra- rouge d'amines chimisorbées,
- mesure de l'acidité du support par déshydratation des alcools.

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

Pour notre part, nous nous sommes proposé de mesurer l'acidité de nos catalyseurs par la conversion de l'isopropanol. En effet, la réaction peut conduire par déshydratation à l'alcène correspondant lorsqu'il y a présence de sites acides de Bronsted et par déshydrogénation à l'acétone correspondante lorsqu'il y a des sites métalliques ou des sites d'oxydoréduction. La réaction s'écrit alors:



Le test catalytique est réalisé à des températures de réaction allant de 170 °C à 300 °C et un débit gazeux stabilisé. Le réactif est introduit dans un piège (3) puis entraîné sous forme de vapeur par un gaz vecteur inerte (Argon (1)) vers le réacteur (5) où se trouve le catalyseur (50mg).

Le réacteur est chauffé à l'aide d'un four tubulaire (6) dont la température est réglé a l'aide d'un régulateur de température (7). Le schéma du dispositif expérimental est schématisé par la figure III.1.

La pression de vapeur du réactif est déterminée par la température du saturateur dans lequel plonge le piège.

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

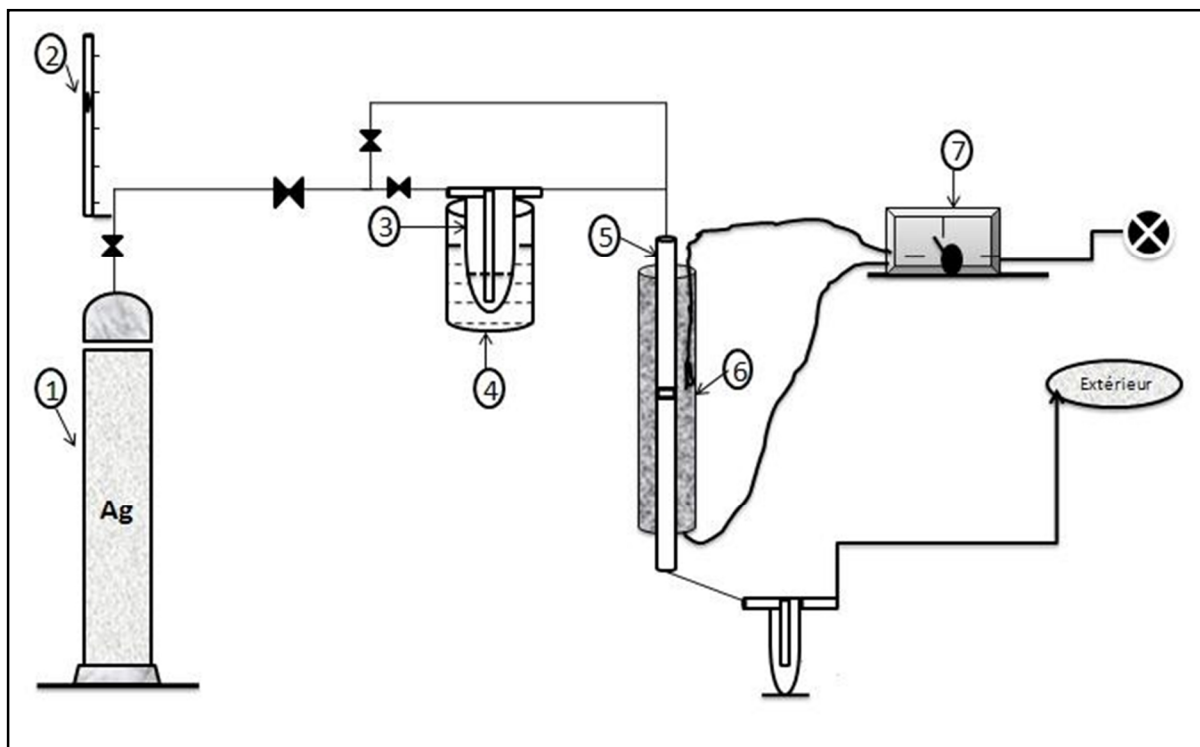


Figure III.1: Schéma du dispositif expérimental pour la déshydratation des alcools

Les produits de la réaction sont prélevés sous forme gazeuse à l'aide de microseringues et analysés par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'un CPG Shimadzu type GC 17A muni d'un détecteur FID et une colonne capillaire (OV 1701.CB.0,25) de diamètre intérieur 0,25mm et une longueur 25m. Pour la séparation des produits et des réactifs nous avons fixé les conditions opératoires suivantes :

- Température du détecteur = 220°C,
- Température de l'injecteur= 200°C.
- Débit de gaz vecteur (hélium) de 20ml/min et une pression de 120 kPascal.

La durée d'une analyse chromatographique est d'environ 3minutes dans des conditions isothermes à 30 °C. Un exemple de chromatogramme est donné en annexe I.

Réactions de déshydratation du glycérol:

Les performances catalytiques des catalyseurs préparés sont testées dans la réaction distillative de déshydratation du glycérol. Les tests sont effectués en phase liquide et à pression atmosphérique. Le glycérol 99.5% a été fourni par la société Montcada i Reixac (Barcelone) Espagne. PANREAC QUIMICA

Le réacteur est constitué d'un ballon de 250 ml surmonté d'un Y en verre qui permet d'introduire le thermocouple relié à un régulateur de température, pour la lecture de la température dans le ballon et de disposer un réfrigérant à eau pour la condensation des vapeurs issus de la réaction. On peut également lire la température de ces vapeurs juste à l'entrée du réfrigérant. Le chauffage du ballon est obtenu à l'aide d'une plaque chauffante équipé d'une agitation magnétique.

Pour limiter les pertes de chaleur, l'ensemble constituant le réacteur et le tube en Y est calorifugé avec de la laine de verre.

Les conditions de réaction sont les suivantes :

température de la réaction	240-250°C
débit de glycérol	50g
masse de catalyseur	1g

Les figures III.2 et III.3 schématisent le dispositif expérimental utilisé.



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

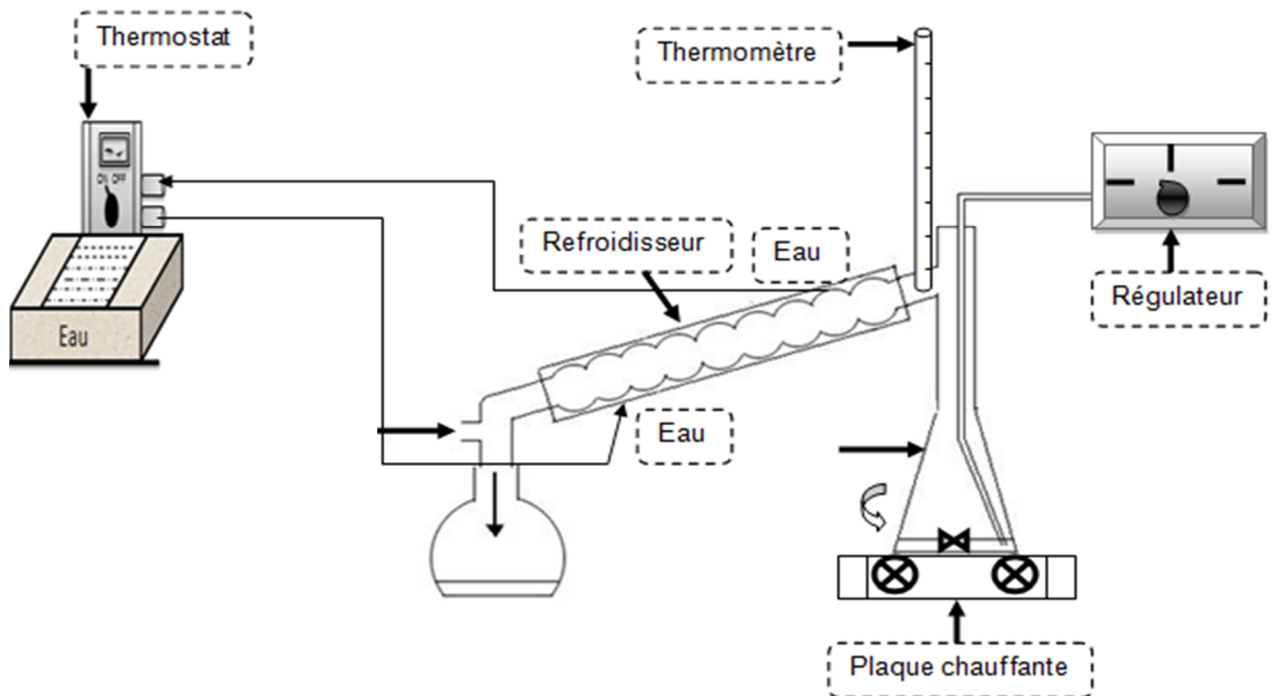


Figure III.3 : Schéma du dispositif expérimental pour la déshydratation du glycérol par le procédé de distillation réactive.

Mode opératoire:

50 g de la solution aqueuse du glycérol à 99.5% sont introduits dans le réacteur agité en verre (le ballon). Le réacteur est chauffé sous agitation jusqu'à atteindre une température de la solution égal à 240°C. Une fois la solution atteint la température de réaction voulue on ajoute 1 gramme de catalyseur.

Au cours de la réaction, des échantillons liquides sont régulièrement prélevés chaque 3min. A la fin de la réaction, la plaque chauffante de réacteur est retirée et remplacé par un cristalliseur rempli d'eau afin de baisser la température du milieu réactionnel le plus rapidement possible.

Le catalyseur est récupéré par filtration, lavé à l'eau déminéralisée plusieurs fois puis séché avant d'être réutilisé. Par ailleurs, une fraction du mélange réactionnel est conservée pour d'éventuelles analyses élémentaires.

L'analyse des échantillons prélevés a été réalisée à l'aide d'une chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'un CPG Shimadzu type GC 17A muni d'un détecteur FID et une colonne capillaire (OV 1701.CB.0,25) de diamètre intérieur 0,25mm et une longueur 25m.

La détermination des conditions d'analyse a fait l'objet de plusieurs manipulations pour définir les meilleures conditions d'élution. Les conditions finalement définies sont les suivantes:

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

$$40^{\circ}\text{C}(0 \text{ min}) \xrightarrow{15^{\circ}\text{C}/\text{min}} 120^{\circ}\text{C} (0 \text{ min}) \xrightarrow{40^{\circ}\text{C}/\text{min}} 260^{\circ}\text{C} (0 \text{ min})$$

La durée d'une analyse chromatographique est d'environ 10minutes. Un exemple de chromatogramme est donné en annexe II.

III.6. Exploitation des résultats catalytiques :

Taux de conversion du glycérol à un instant t :

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

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

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

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

Sélectivité en produit i à l'instant t :

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

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

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1. Caractérisation des catalyseurs :

Les catalyseurs préparés sont caractérisés par différentes techniques à savoir :

IV.1.1. La diffraction des rayons X :

Les diffractogrammes de catalyseurs à base de tungstène supporté sur oxyde mixte $75\text{ZrO}_2\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3$ et calcinés à 500°C sont présentés sur la figure IV.1 qui suit. Sur cette figure nous avons présentés les échantillons:

- 1- **SCW-20** : support $75\text{ZrO}_2\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3$ précalciné avant imprégnation de 20 wt % de W
- 2- **SW-10** et **SW-20**: support $75\text{ZrO}_2\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3$ non calciné et imprégnation respectivement de 10 wt% et 20 wt % de W.

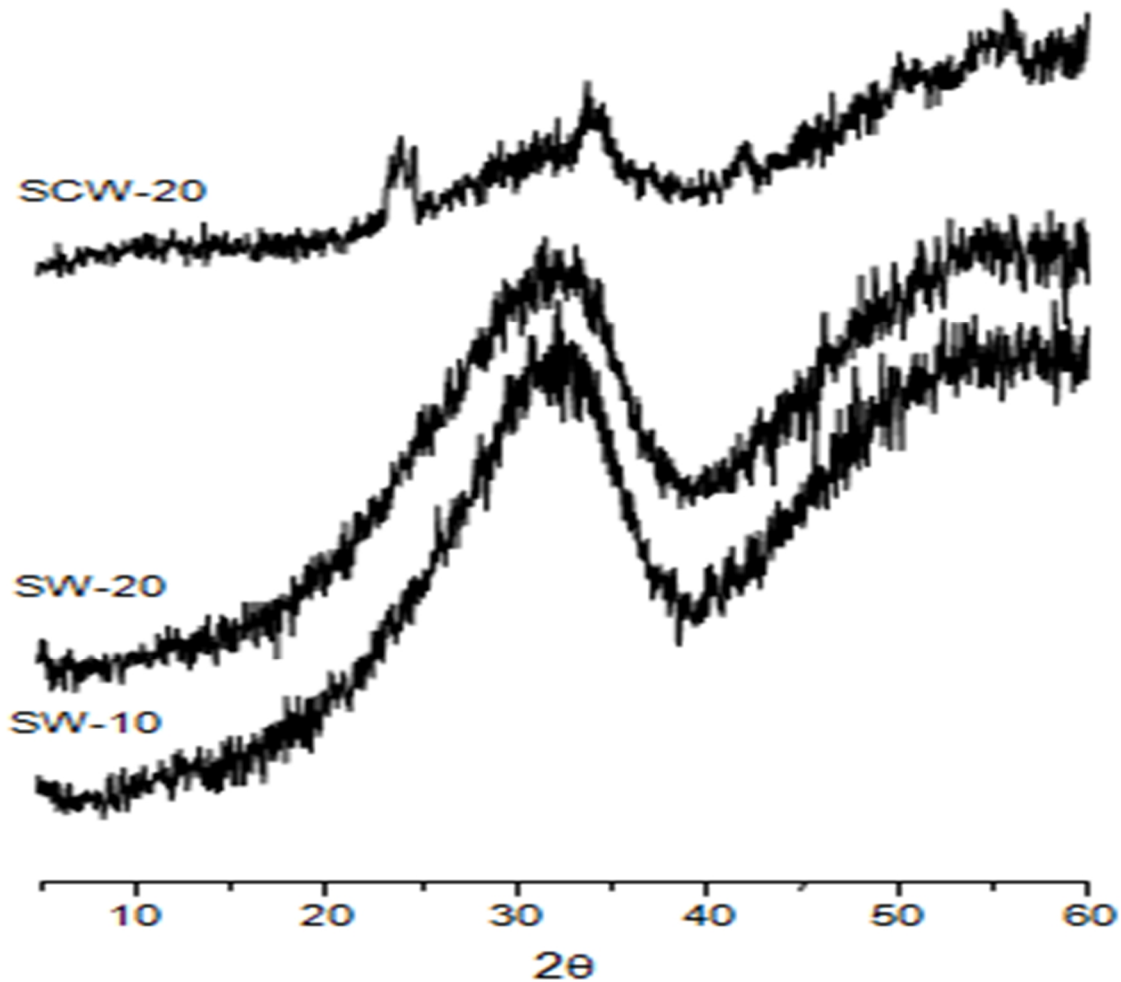


Figure IV.1: Spectres de diffraction des rayons X des catalyseurs à base de tungstène supporté sur oxyde mixte $75\text{ZrO}_2\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3$.

Les catalyseurs calcinés à 500°C montre des pics à 2θ à $30,5^\circ$; 35° ; 41° et 50° attribués à la phase cristalline tétragonale. Le pic à $2\theta=28^\circ$ correspondant à la phase monoclinique. On observe sur les trois échantillons un petit pic à $2\theta=46^\circ$ de très faible amplitude attribué à la γ -Alumine.

Pour les catalyseurs dont le support a été précalciné, on observe des pics de diffraction à 2θ égal $14,09^\circ$, $22,90^\circ$, $24,36^\circ$, $26,97^\circ$, $28,30^\circ$ et $36,64^\circ$ respectivement correspondant à la phase hexagonale trioxyde de tungstène (WO_3). (JCPDS n° de dossier. 351001),

Pour les catalyseurs dont le support n'a pas été précalciné, des pics de diffraction supplémentaires ont été observés à 2θ de valeurs $16,25^\circ$ et $25,70^\circ$ correspondant à de tungstène orthorhombique.

Ces résultats sont comparables à ceux déterminés par S.BENOMAR et al. [71] qui a travaillé sur le même type de support et qui montre la présence des phases cristallines de la γ -Alumine ainsi que les phases tétragonale et monoclinique de la zirconie. D'autre part SANDHYA SONGARA et al. [77] ont travaillé sur les propriétés cristalline de l'oxyde de tungstène, nos résultats sont comparables a celui trouvés par eux.

IV.1.2. Spectroscopie RAMAN :

Les spectres obtenus sur les mêmes échantillons par spectroscopie Raman sont présentés dans la figure IV.2 qui suit. Les bandes Raman de WO_3 cristallisé apparaissent également à ~ 805 et 714 cm^{-1} pour l'échantillon dont le support est précalciné (SCW-20). La bande Raman dans la région 270 cm^{-1} provient de la présence du zirconie tétragonale du support. Par contre ces pics sont inexistantes pour l'échantillon SW-20.

Ce résultat prouve que lorsque le support n'est pas calciné avant imprégnation du tungstène, il en résulte un catalyseur avec du W très dispersé dans la structure du support: il y a une synergie entre le support et le métal c'est-à-dire une interaction entre le support et le métal, le tungstène rentre en composition avec l'alumine et le zirconium.

Dans le cas contraire le W se trouve à la surface sous forme cristalline.

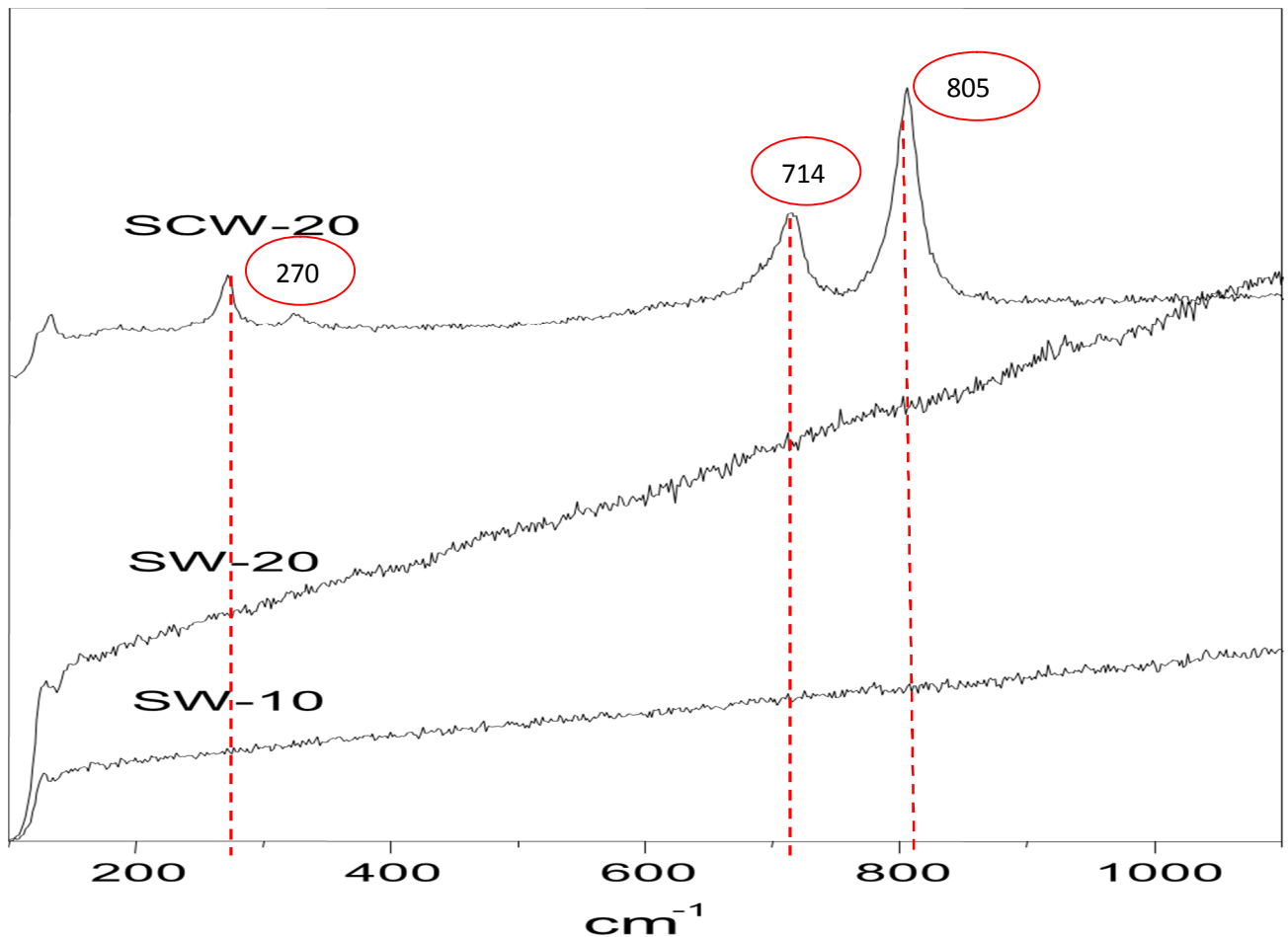


Figure IV.2: Spectres Raman des catalyseurs à base de tungstène supporté sur oxyde mixte $75\text{ZrO}_2\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3$.

IV.1.3. L'adsorption d'azote:

Nous avons sélectionné seulement 02 échantillons de catalyseurs pour leur caractérisation par adsorption d'azote. Il s'agit des échantillons à 20 wt % de W déposé respectivement sur oxyde mixte $75\text{ZrO}_2\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3$ calciné (SCW-20) et non calciné (SW-20). Les isothermes d'adsorption d'azote obtenues sur ces 02 échantillons sont présentées sur la figure I et II de l'annexe III.

Les isothermes obtenues sont du type II selon la classification de BDDT [78]. On note également que pour des pressions relatives très faibles, la quantité d'azote adsorbée est très grande. Ceci est caractérisé d'une énergie d'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat grande.

Ces isothermes ont été exploitées par la méthode BET et la méthode du point unique (point à $P/P_0 = 0,24786$) pour estimer la surface spécifique. Les résultats sont présentés dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1. Surfaces spécifiques des échantillons SCW-20 et SW-20

méthode	Echantillon SCW-20 (m ² /g)	Echantillon SW-20 (m ² /g)
point unique	77,8	131,8
BET	80,9	136,6

On note que la surface spécifique de l'échantillon dont le support est précalciné (SCW-20) est plus faible que celle de l'échantillon préparé à partir du support non calciné (SW-20). Bien que du même ordre de grandeur, la méthode du point unique conduit à des surfaces légèrement plus faibles que la méthode du BET.

Afin de mettre en évidence l'existence d'une microporosité ou non sur nos échantillons, nous avons exploité les résultats de l'isotherme d'adsorption par la méthode "t" qui consiste à porter le volume du gaz adsorbé en fonction de l'épaisseur t de la couche qui serait adsorbé pour la même valeur de P/P₀ en l'absence de condensation capillaire.

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

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

La courbe représentant la quantité adsorbée en fonction de l'épaisseur de la couche adsorbée est présentée sur la figure III et IV respectivement pour les échantillons SCW-20 et SW-20 de l'annexe III.

Ces courbes montrent l'existence d'une portion de courbe droite entre les épaisseurs de couche adsorbée de 5 à 8 Å°. Pour une épaisseur inférieure à 5 Å° (correspondant à des pressions d'adsorption faibles) et pour une épaisseur supérieure à 8 Å° (correspondant à des pressions d'adsorption grandes), des déviations sont observées.

L'extrapolation de la portion de courbe droite entre les épaisseurs de couche adsorbée 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 mesoporosité.

Le tableau IV.2. Donne les résultats obtenus par cette méthode. Les surfaces estimées par cette méthode sont élevées par rapport à celles obtenues par la méthode BET.

Tableau IV.2. Méthode "t" des échantillons SCW-20 et SW-20

	Echantillon SCW-20	Echantillon SW-20
Surface spécifique externe (m ² /g)	103,3	174,6
Volume microporeux (cm ³ /g)	-0.010287	-0,022284

L'exploitation de l'isotherme de désorption par la méthode BJH permet de définir la distribution poreuse ainsi que la surface poreuse A et le volume poreux V cumulés. Moyennant des hypothèses sur la forme des pores on peut alors estimer le diamètre moyen des pores. Dans le cas des pores cylindriques, le diamètre moyen est donné par:

$$\text{Diamètre moyen} = 4V/A$$

La figure V (a,b,c) et la figure VI (a,b,c) présentées dans l'annexe III donne respectivement la surface poreuse cumulée, le volume poreux cumulé et la distribution poreuse pour les 02 échantillons SCW-20 et SW-20.

L'exploitation de ces courbes conduit aux résultats présentés dans le tableau IV.3. Ce tableau montre que la surface poreuse cumulée reste inférieure mais dans le même ordre de grandeur que celles calculées par méthode BET. Ceci nous amène à dire que la surface spécifique des échantillons est essentiellement celle des mésopores présents sur ces échantillons.

La distribution poreuse obtenue par la méthode BJH conduit à des valeurs moyennes des pores comparables à celle obtenues avec l'hypothèse des pores cylindriques. Ce qui réconfort cette hypothèse quant à la forme des pores.

Tableau IV.3: Résultats de la méthode BJH appliquée aux Échantillons SCW-20 et SW-20

	Echantillon SCW-20	Echantillon SW-20
Surface poreuse cumulée (m ² /g)	75,1	118,1
Volume poreux cumulé (cm ³ /g)	0,07	0,13
Diamètre moyen des pores à partir de la distribution (Å)	40	50
Diamètre moyen des pores dans l'hypothèse de pores cylindriques (Å)	37,3	45,4
Diamètre moyen des pores dans l'hypothèse de pores cylindriques (Å) (en utilisant la surface BET)	46,6	50,8

On montre ainsi que l'échantillon SW-20 présente des propriétés de surface et des propriétés texturales plus intéressantes que l'échantillon SCW-20. La surface spécifique est plus importante et un facteur de 1,6 à 1,7 a été trouvé par 03 méthodes différentes: la méthode BET, la méthode du point unique et la méthode BJH.

Ces 02 catalyseurs présente plutôt une mésoporosité qu'une microporosité telle qu'il a été montré par la méthode "t". Cette mésoporosité est plus importante sur l'échantillon SW-20. Le volume poreux total est plus important et le diamètre des pores légèrement plus grand.

5.1.4 Conversion de l'isopropanol:

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

Les résultats de conversion de l'isopropanol à différentes températures de réaction sur les catalyseurs à base de tungstène calcinés à 500°C sont schématisés par la figure IV.3.

On observe ainsi que d'une façon générale, le taux de conversion augmente quand la température de réaction augmente. De plus, le catalyseur SCW-5 présente les meilleures performances catalytiques suivi du catalyseur SCW-10 et du catalyseur SCW-20 et enfin du catalyseur WO₃. Rappelons que tous les catalyseurs après imprégnation du support précalciné, ont été calcinés à 500°C.

Afin de mieux illustrer l'effet du taux de recouvrement en W sur le support catalytique (75ZrO₂-25Al₂O₃), nous avons porté le taux de conversion en fonction du wt % en W sur le support. Cet effet est illustré par la figure IV. 4 respectivement pour une température réaction de 170, 200,250 et 300°C.

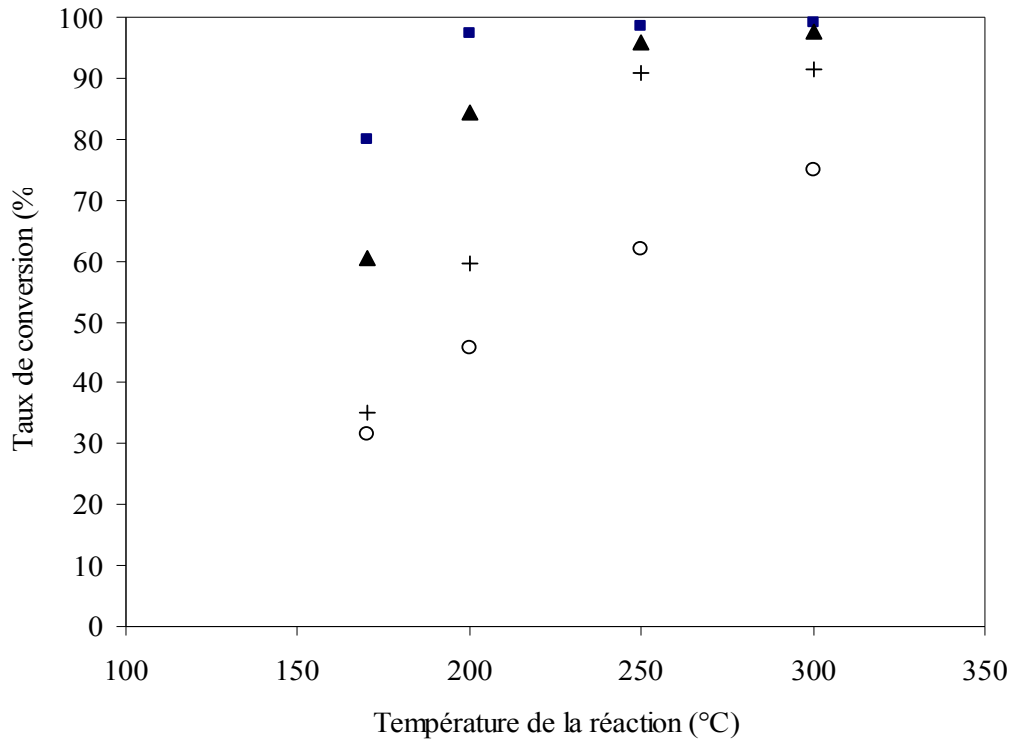


Figure IV.3 : Effet de la température de réaction sur le taux de conversion de l'isopropanol. Catalyseurs: ■ : SCW-5 ; ▲ : SCW10, +: SCW-20, o: WO₃ ; masse de catalyseur = 50 mg; débit gaz vecteur = 3l/h.

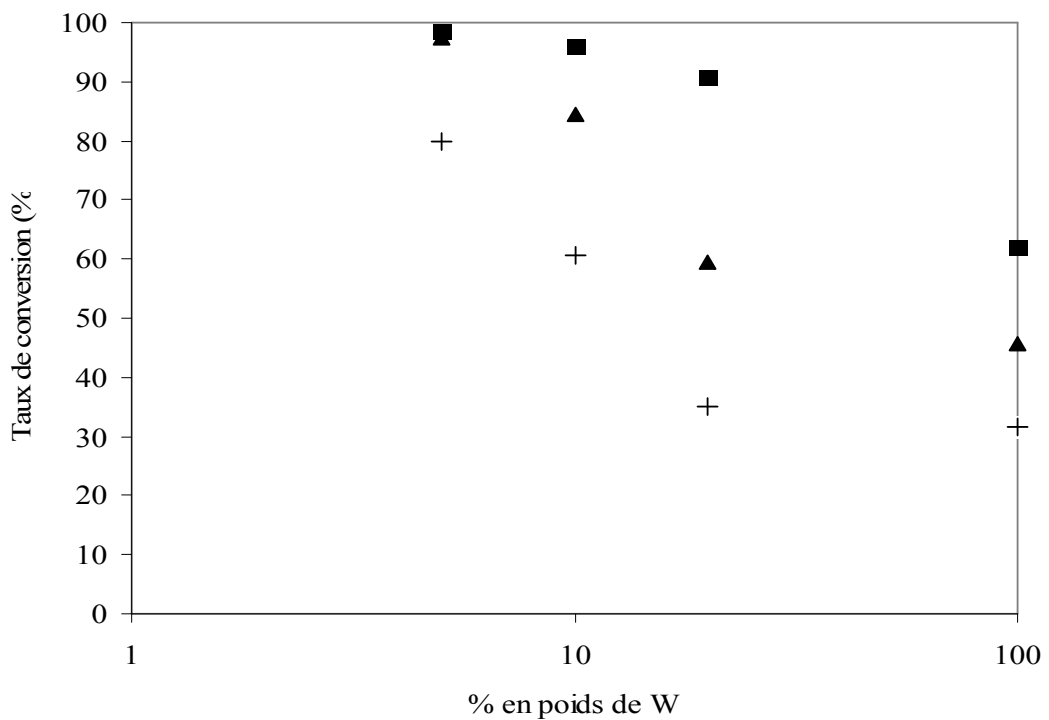


Figure IV.4: Effet du % en poids de tungstène sur le taux de conversion des catalyseurs WO_x/75ZrO₂-25Al₂O₃. ; Masse de catalyseur = 50 mg; débit gaz vecteur = 3l/h. Temp. (°C) : ■ 170 , ▲ 200 , + 250 .

Cette figure montre que la meilleure conversion est obtenue avec de faibles quantités d'oxyde de tungstène sur le support.

La conversion de l'isopropanol sur chacun de ces catalyseurs conduit à la formation du propène et de l'acétone. L'effet de la température de la réaction sur les sélectivités en propène et en acétone est schématisé par les figures IV.5 et IV.6 qui suivent. La sélectivité en propène augmente avec la température alors que celle de l'acétone diminue. Des traces de diisopropyléther ont été également détectées dans tous les cas.

La meilleure sélectivité en propène est observée sur le catalyseur SCW-10 suivi de SCW-20, SCW-5 et enfin WO_3 . Ceci suppose que SCW-10 possède la meilleure acidité comparée aux autres catalyseurs.

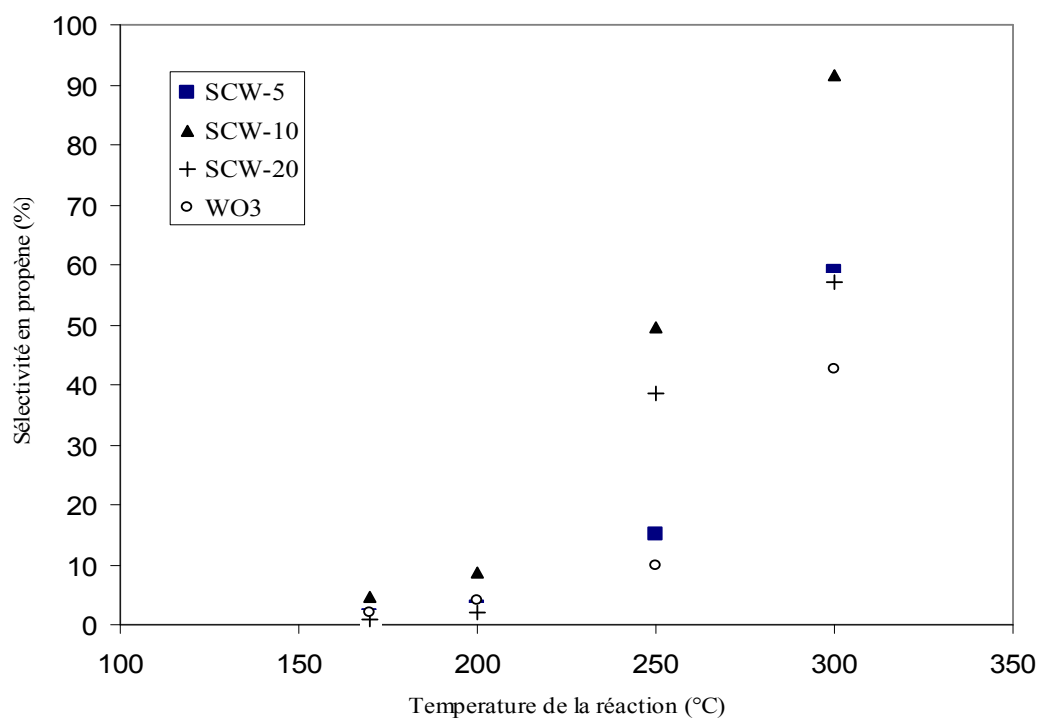


Figure IV.5 : Effet de la température de réaction sur la sélectivité en propène
Catalyseurs: ■ : SCW-5 ; ▲ : SCW10, + : SCW-20, o : WO_3 ; masse de catalyseur = 50 mg; débit gaz vecteur = 3l/h.

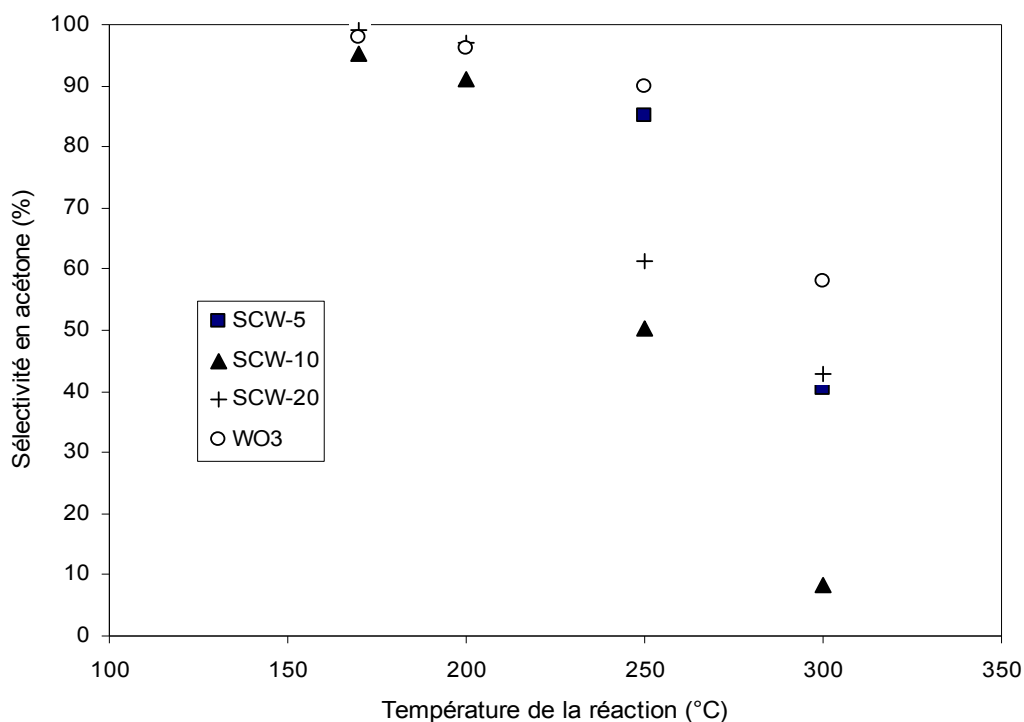


Figure IV.6 : Effet de la température de réaction sur la sélectivité en acétone. Catalyseurs: ■ : SCW-5 ; ▲ : SCW10, +: SCW-20, o: WO₃ ; masse de catalyseur = 50 mg; débit gaz vecteur = 3l/h.

Des essais de conversion de l'isopropanol ont été également effectués sur le catalyseur SW-20. Rappelons que ce catalyseur est préparé par imprégnation d'un support 75ZrO₂-25Al₂O₃ non calciné. La calcination est effectuée après imprégnation. Ces essais nous ont conduit aux résultats suivants:

Tableau IV.4: Conversion de l'isopropanol sur les 02 catalyseurs SW-20 et SCW-20

Température de réaction (°C)	Catalyseur	Taux de conversion (%)	Sélectivité Propène (%)	Sélectivité Acétone (%)
250	SW-20	88,4	80,3	13,3
	SCW-20	91,0	38,6	61,4
300	SW-20	98,0	97	3
	SCW-20	92,0	57,3	42,6

Ces résultats montrent que lorsque le support n'est pas calciné avant imprégnation, la sélectivité en propène est plus importante que dans le cas où le support est précalciné. Elle est de 97% à 300°C alors que le support calciné conduit à une sélectivité de l'ordre de 57%.

A partir du test de conversion de l'isopropanol, nous avons pu montrer qu'il y avait un effet très important de la température de réaction sur le taux de conversion et la sélectivité en produits de la réaction. L'augmentation de la température est favorable à l'augmentation du taux de conversion ainsi que la sélectivité en propène.

Un effet très important du pourcentage en poids de tungstène sur le support d'oxyde mixte $75\text{ZrO}_2\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3$ précalciné et ce dans l'intervalle d'étude de la température de réaction a été également montré. Une étude précédente [71] a montré que la composition de l'oxyde mixte $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 75/25$ développait une grande acidité et pratiquement 100% de sélectivité en propène sont obtenus dans la conversion de l'isopropanol.

Pour notre part, et lorsque la quantité d'oxyde de tungstène augmentait sur le support, la sélectivité en propène diminuait au profit de la sélectivité en acétone laissant entrevoir des propriétés redox plus importante au détriment des propriétés acides du catalyseur. Ces propriétés redox sont développées par l'oxyde de tungstène cristallisé sur le support tel qu'il a été mis en évidence par diffraction X et spectroscopie Raman.

Lorsque le catalyseur $\text{WO}_x/75\text{ZrO}_2\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3$ est préparé à partir d'un support non calciné (échantillon SW-20), il a été montré que le tungstène était très dispersé dans l'oxyde mixte $75\text{ZrO}_2\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3$ et qu'il y avait pas de présence d'oxyde de tungstène à la surface du support d'après les résultats de diffraction X et de spectroscopie Raman. Le catalyseur résultant est plus acide car il présente une sélectivité en propène très élevée.

IV.1.5. Application à la réaction de déshydratation du glycérol par la technique de distillation réactive:

La distillation réactive du glycérol a été réalisée sur les catalyseurs à base de tungstène préparés. L'objectif est de produire l'acétol par déshydratation. Nous avons sélectionné 03 catalyseurs pour effectuer cette réaction:

1. Le catalyseur SW-20: $\text{WO}_x/75\text{ZrO}_2\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3$ est préparé à partir d'un support non calciné,
2. L'oxyde de tungstène WO_3 massique,
3. $\text{WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$.

On rappelle que la réaction se fait en discontinue. Le glycérol est chargé dans le réacteur et le catalyseur est ajouté une fois que la température du mélange réactionnel atteint 240°C. Le rapport massique charge/catalyseur = 50g/1g. L'instant initial sera pris dès les premières vapeurs qui se condensent

Dans une première série de manipulation, nous avons ajouté 20% d'eau distillée à la charge soit 10 g d'eau pour 40 g de glycérol tel que suggéré par Chuang-Wei Chiu et al. [3]. En effet, l'addition de l'eau pourrait d'après ces auteurs diminuer les résidus insolubles dans l'eau et contrôler ainsi leur formation dans le réacteur.

Dans notre cas le mode de chauffage utilisé est une plaque chauffante régulée. Aussi, dès que la charge est mise dans le réacteur, la température du mélange réactionnel reste à 100°C tant qu'il y a des vapeurs d'eau qui sont récupérés par condensation. Une fois l'eau du mélange réactionnel éliminé par distillation la température augmente alors jusqu'à la température de réaction désirée (240-250°C). Notre instant initial se trouve alors translaté d'environ 24 minutes (8 premiers échantillons toutes les 03 mn). Le tableau IV.5 donne les résultats des tests obtenus sur les 03 catalyseurs étudiés.

Ces résultats montrent que le catalyseur SW-20 est le plus performant des 03 catalyseurs testés. A ce stade il faut être très prudent tant à l'interprétation des résultats. Il s'agit de discuter les performances catalytiques du catalyseur considéré sur la base de la composition des fractions distillées.

En effet, on atteint avec ce catalyseur une sélectivité maximale de 64% avec un taux de conversion de 100% dans la fraction recueillie après 27 mn de réaction. Ce résultat confirme que l'acidité de surface de ce catalyseur est élevée puisqu'il active la déshydratation du glycérol en acétol.

Pour le catalyseur massique oxyde de tungstène après 30 mn de réaction la fraction recueillie montre un taux de conversion de 92 mais une sélectivité en acétol seulement de 9%.

La aussi ce résultat confirme la faible acidité de ce catalyseur comme il a été montré dans la réaction de conversion de l'isopropanol. Par contre, le chromatogramme montre la présence d'un produit avec une sélectivité importante mais que l'on n'a pas pu identifier.

Le catalyseur oxyde de tungstène déposé sur γ -alumine conduit à un résultat intermédiaire. La meilleure fraction recueillie après 18 mn de réaction conduit à un taux de conversion de 88% avec une sélectivité en acétol de 52%.

Tableau IV.5: Distillation réactive du glycérol sur les catalyseurs:

a) Catalyseur: SW-20:

N° de l'échantillon	Temps correspondant (mn)	Temp. de la réaction (°C)	Temp. des vapeurs avant condensation (°C)	composition de l'échantillon	
				conversion (%)	Sélectivité en acétol (%)
1	0	240	85	6	13
5	12	240	58	40	15
7	18	250	50	80	30
10	27	250	47	100	64

b) Catalyseur WO₃ massique:

N° de l'échantillon	Temps correspondant (mn)	Temp. de la réaction (°C)	Temp. des vapeurs avant condensation (°C)	composition de l'échantillon	
				conversion (%)	Sélectivité en acétol (%)
1	0	240	57	89	3
4	9	250	53	90	7
11	30	250	48	92	9

c) Catalyseur WO_x/Al₂O₃:

N° de l'échantillon	Temps correspondant (mn)	Temp. de la réaction (°C)	Temp. des vapeurs avant condensation (°C)	composition de l'échantillon	
				conversion (%)	Sélectivité en acétol (%)
1	0	220	89	92	0
3	6	245	80	72	0
5	12	245	100	56	23,5
7	18	250	100	88	52,0
11	30	250	53	65	23,4
13	36	250	48	46	1,2

Sur l'ensemble des fractions recueillies dont lesquels nous avons mesuré une conversion et sur chacun des catalyseurs étudiés, nous avons calculé une moyenne du taux de conversion et de la sélectivité en acétol. Les résultats de ce calcul sont regroupés dans le tableau IV.6 qui suit. Ce tableau montre que le catalyseur SW-20 conduit à la meilleure sélectivité en acétol. Cette sélectivité reste faible.

Après l'arrêt de la réaction, le résidu restant dans le réacteur a été analysé. On note la présence de faibles quantités d'acétol avec les catalyseurs SW-20 et WO₃ par contre la quantité est importante avec WO_x/Al₂O₃.

Tableau IV.6: Moyenne du taux de conversion et de la sélectivité en acétol.

Catalyseur	Intervalle de temps	Conversion (%)	Sélectivité (%)	% d'acétol dans le résidu
SW-20	0 -27 mn	56,5	30,5	5
WO_x/Al₂O₃	0-36 mn	69,8	16,6	28
WO₃	0-30 mn	90,1	6,3	6

L'étude bibliographique bien qu'elle soit très peu fournie en étude sur la distillation réactive a montré que la déshydratation du glycérol en présence de divers catalyseurs d'oxydes de métaux pouvait conduire à la production d'acétol en seule étape de distillation réactive dans des conditions douces de réaction. Des niveaux de sélectivité de l'ordre de 80% ont pu être obtenus avec des oxydes mixtes de cuivre et de chrome avec des taux de conversion de 86% en travaillant en semi continu [3].

CONCLUSION GENERALE

Cette étude avait pour objectif l'étude de la déshydratation catalytique du glycérol par la méthode de distillation réactive sur des catalyseurs à base d'oxyde de tungstène.

Une série de catalyseurs oxyde de tungstène supporté sur oxydes mixte zircone-Alumine a été préparé par imprégnation en faisant varier le % poids de tungstène. L'imprégnation est effectuée sur support pré calciné ou non.

Nous avons montré en particulier par diffraction aux rayons X et par spectroscopie Raman que lorsque le support est pré calciné, le tungstène se trouve sous forme de cristallites d'oxydes de tungstène (WO_3) à la surface du support. Par contre sur un support non calciné, le tungstène est dispersé dans le support: il n'y a pas de formation d'oxydes de tungstène à la surface du support. Par adsorption d'azote nous avons pu montrer également que les propriétés texturales (surface spécifique, volume poreux, diamètre moyen des pores) sont meilleures lorsque le catalyseur est préparé sur un support non calciné.

La réaction de décomposition de l'isopropanol a mis en évidence des réactivités différentes des catalyseurs oxyde de tungstène déposé sur support mixte Zr-Al dépendant de la charge de tungstène et de l'état du support (calciné ou non). Dans nos conditions opératoires, la sélectivité en produits de déshydratation est très élevée à température supérieure à $250^\circ C$, par contre et pour des températures inférieures à $250^\circ C$, la formation des produits de déshydrogénation est favorisée. Ceci traduit que l'ensemble de nos catalyseurs présente des propriétés catalytiques acido-basiques. Ceci montre aussi que les sites acides de nos catalyseurs se développent avec l'augmentation de température.

Par la technique de distillation réactive, nous avons montré que l'acidité de nos catalyseurs était suffisante pour obtenir par déshydratation de l'acétol, par contre cette acidité est insuffisante pour déshydrater le glycérol en acroléine.

L'acétol est isolé à une température de réaction comprise entre 240 et $250^\circ C$. Avant cet intervalle de température, on ne peut pas obtenir de l'acétol.

Les résultats obtenus ont montré que le catalyseur SW-20 est le plus performant comparé aux autres catalyseurs testés. La sélectivité en acétol est la meilleure avec 64% et un taux de conversion avoisinant 100% .

Ce résultat confirme que l'acidité de surface de ce catalyseur est élevée puisqu'il active la déshydratation du glycérol en acétol et va dans le même sens que les résultats obtenus dans la décomposition de l'isopropanol.

A ce stade de notre travail, Les résultats obtenus sont encourageants, La méthode de distillation réactive est très intéressante puisqu'elle permet en plus de la sélectivité, l'obtention de l'acétol avec un rendement élevé.

Il est intéressant maintenant de mener des tests en mode semi-continu pour tenter d'obtenir en continu l'acétol et étudier en même temps la désactivation du catalyseur.

D'un autre côté, il faut travailler également sur les masses catalytiques afin d'obtenir des catalyseurs de déshydratation plus performants. L'objectif final serait de déshydrater en seule étape le glycérol en acroléine : matière première très recherchée dans l'industrie chimique.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

RÉFÉRENCE :

[1] Ayman Karam Thèse de doctorat "*Le glycérol, une matière première renouvelable pour la préparation catalytique de nouveaux bioproduits*", Université de Poitiers (2010)

[2] Julien Gornay Thèse de doctorat "*transformation par voie thermique de triglycerides et d'acides gras. application a la valorisation chimique des déchets lipidiques*" I.N.P. de Lorraine, Nancy (2006)

[3] C. Chuang-Wei, A. Mohanprasad. Dasari, and J. Galen. Aiche Journal, N°10,52(2006)3543-3547

[4] Perrin, R. et Scharff, J.-P.; *Chimie Industrielle*. Ed. Dunod, Paris, 1999, p562.

[5] Perrin, R. et Scharff, J.-P., *Utilisations industrielles des huiles et graisses, dans Chimie Industrielle*. Ed. Dunod, Paris, 1999, p734-741.

[6] Rapport de l'agence international de l'energie International, *World energy outlook*, Paris (2000).

[7] Rapport de la commission européenne, *Energy for the Future: Renewable Energy Sources—White Paper for a Community Strategy and Action Plan*. COM (97) 599, Bruxelles (1997).

[8] Debruyne I. Forum global sur les bioenergies, Rosario, Argentine (2007).

[9] "Manual of decisions for implementation of the sixth and seventh amendments to directive 67/548/EEC ON. Dangerous substances"; Directives 79/831/EEC et 92/32/EEC. C.E.E. Version 2006.

[10] Claude S., Heming M., Hill K., « Development of glycerol markets. Part 1. Markets and applications ». *Lipid Technol. Newsl.*, 2000, 107-107

[11] A. U. Israel, I. B. Obot, J. E. Asuquo, *E-Journal of Chemistry*, 5 (2008) 940

[12] G. Knothe, J. V. Gerpen, J. Krahl, *The Biodiesel Handbook*, ISBN: 1893997790 (2004) Chapter 11.

[13] P. F. F. Amaral, T. F. Ferreira, G. C. Fontes, M. A. Z. Coelho, *Food and Bioproducts Processing*, 87(2009) p179.

[14] L. C. Meher, D. Vidya Sagar, S. N. Naik, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 10(2006) 248.

[15] A. Hoogendoorn, T. Adriaans, J. M. N. Kasteren, and K. M. Jayaraj, "*Glycerine purification via bio-catalysis and column adsorption for high quality applications*," Ingenia: Netherlands. (2007).

- [16] D. Tharr. Applied occupational and environmental Hygiene, 9 (5), (1994) 303-311.
- [17] A. Thomas, C. Dablemont, J-M. Basset, F. Lefebvre, C. R. Chimie, 8 (2005) 19-69.
- [18] S. Sato, K. Sagara, H. Furuta, F. Nozaki, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 114 (1996) 209
- [19] J. Toufaily, M. Soulard et J-L. Guth, Chemistry and *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 4 (2001) 675
- [20] E. Tsukuda, S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, Catalysis Communications, 8(2007)13-49.
- [21] A.[André](#), P.[Diamantopoulou](#), A.[Philippoussis](#), [D.Sarris](#), M.[Komaitis](#), S.[Papanikolaou](#), Industrial Crops and Products (January2010)
- [22] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.*, 107 (2007) 2411
- [23] B. Kamm, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46 (2007) 50-56.
- [24] M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi, C. Della Pina, *Angew. Chem. Int. Ed*, 46 (2007) 4434.
- [24] M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi, C. Della Pina, *Angew. Chem. Int. Ed*,46 (2007) 4434.
- [25] Y. Zheng, X. Chen, and Y. Shen, *Chem. Rev*, 108(2008) 52-53.
- [26] C-H. Zhou, J. N. Beltramini, YX. Fan and G. Q. Lu, *Chem. Soc. Rev*, 37 (2008) 527.
- [27] <http://en.wikipedia.org/wiki/Heteropolyacid>
- [28] M. N. Timofeeva, Applied Catalysis A: General, *Issues 1–2*, Appl.Catal A. 256(2003) 19-35
- [29] I. V. Kozhevnikov, *Chem. Rev.*, 98 (1998) 171.
- [30] H. Atia, U. Armbruster, A. Martin, *Journal of Catalysis*, 258 (2008) 71.
- [31] S. Lingqin, Y .Hengbo, W .Aili, F.Yonghai, S. Yutang, W. Zhanao, J .Tingshun. *Chemical Engineering Journal*, 180(2012) 277-283
- [32] M.Haider , N.Dummer, D. Zhang, P.Miedziak, T.Davies, S.Taylor, D.J.Willock, D.W.Knight, D. Chadwick, Graham J *Journal of Catalysis*,286(2012)206-213.
- [33] H. Atiaa, U.Armbruster[a](#), A.Martin; Applied Catalysis A:Gen, 393(2011)331-339

- [34] Laforge S., Caractérisation des catalyseurs solides. Adsorption de molécules-sondes suivie par spectroscopie infrarouge LACCO, UMR 6503 CNRS – Université de Poitiers 2009-2010
- [35] Y. Eisuke, Ayako; *Applied Catalysis A: General*, Issue 1, 360(2009)66-70
- [36] P Lauriol-Garbey., Loridant S., Bellière-Baca V., Rey P., Millet J.M., *Catalysis Communications*, Issue 1, 16(2011) 170-174
- [37] P.Lauriol-Garbay, Millet J.M., Loridant S., Bellière-Baca V., Rey P., *Journal of Catalysis*, Issue 1, 280(2011)68-76
- [38] P.Mohanprasad, A. Dasaria, P. Kiatsimkula, Willam R. Sutterlinb, Galen J. Suppesa, *Applied Catalysis A: General*, 281(2005)225-231
- [39] M.H [Mohamad](#), [Awang, R.](#), [Yunus, W.M.Z.W.](#) *American Journal of Applied Sciences*, Issue 11, 8(2011)1135-1139
- [40] M.M. Hanif, R. Awang and W.Md Zin Wan Yunus A Review of Acetol: Application and Production *American Journal of Applied Sciences*8, 11(2011)1135-1139
- [41] K. Anil, Pravin P. Upare, Palraj Kasinathan, H. Young Kyu, J. C San *Catalysis Communications*, Issue 7, 11(2010)320-323
- [42] W.Suprun, M.Lutecki, T.Haber, H.Papp, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 309(2009) 71–78
- [43] W. Buhler, E.Dinjus, H.J. Ederer, A. Kruse, C.Mas, *J.of Supercritical Fluids*, Issue 1, 22 (2002)1-85
- [44] Y.T.Kim, K-D. Jung, E.D. Park, *Micro.Meso.Mater*; 131(2010) 28-36
- [45] A.Alhanash, Elena F. Kozhevnikova, Ivan V. Kozhevnikov *Applied Catalysis A: General*, Issue 1, 378(2010)11-18
- [46] A.K.Kinage ,P.P.Upare, P.Kasinathan, Y.K. Hwang, J-S.Chang, *Catal.Communications* 11(2010)620-623
- [47] Benjamin Katryniok; Thèse de doctorat "Nouvelle voie de synthèse d'acroléine à partir de biomasse Université de Lille, (2010)
- [48] Serge Desportes, thèse de Doctorat, "Imprégnation par voie sèche en lit fluidisé application a la synthèse de catalyseurs supportés", INP de Toulouse (2005)
- [49] Y.Chauvin, J.C.Vedrine et P. Braustein *L'actualité chimique*, 7(1996)58-61
- [50] D. Chiche C. Chanéac, R. Revel, J.-P. Jolivet "Contrôle Morphologique de Nanoparticules de Boehmite γ -AlOOH. Influence des Polyols sur la Précipitation " *MATERIAUX* , Dijon, France 6(2006) 13-17

[51] S. Chettibi, Thèse de Doctorat, "*Elaboration et corrélation entre propriétés physiques et activité catalytiques des nanogrégats radiolytiques à base de nickel supporté sur oxyde*". Université Mantouri de Constantine, (2006)

[52] Aoudjit F. Thèse de doctorat "*Synthèse et caractérisation des catalyseurs xérogels et aérogels à base de molybdène et de tungstène et leur application dans l'isomérisation des paraffines C5-C6*" Université de Boumerdés (2008).

[53] J.F Lepage et coll., Catalyse de contact, collection recherches et témoignages, Editions Technip, Paris, (1978).

[54] techniques-ingenieur.fr/www.sndll.arn.dz/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/catalyse-et-procedes-catalytiques-42325210/catalyse-heterogene-j1250/chimisorption-et-activite-catalytique-j1250niv10003.html#niv-sl2967439

[55] C. Kung, Mayfair, D. R. Gonzales, E. I. Ko, L. T. Thompson. *Catalysis today*, 43(1998) 1-2

[56] A. Gil, A. Diaz, L. M. Gandia, M. Montes, *Applied Catalysis A: Gen*, 109(1994)167-179.

[57] A. Bouhaouss, "*Elaboration des matériaux et nanomatériaux par les procédés sol-gels*" Congrès franco-marocain en Chimie Moléculaire, Université Mohammed Rabat- Maroc (2007)

[58] P. Forzati, L. Lietti, *Catalysis Today, Issue 2-3*, 52 (1999)165-181.

[59] A.F. Wells. *Structural Inorganic Chem.* 5th edition (1986) 569.

[60] Techniques-ingenieur.fr/www.sndll.arn.dz/base-documentaire/materiaux-th11/metaux-et-alliages-materiaux-magnetiques-et-multimateriaux-42357210/proprietes-du-tungstene-et-de-ses-alliages-m570/proprietes-chimiques-m570niv10005.html

[61] H. Bernhard Kraatz, P. Michael Boorman *Coordination Chemistry Reviews*, 143(1995) 35-69

[62] G.L.Frey, A.Rothschild, J.Sloan, R. Rosentsveig; R.Popovitz-Biro, R. Tenne, J. *Solid state Chem.* 162 (2001) 300;

[63] Benadda Amel Thèse de doctorat "Catalyseurs à base de molybdène pour le reformage des hydrocarbure" USTHB (2004).

[64] Sonia Carre; Thèse de doctorat "*développement de réactions modèles pour la caractérisation de l'acido-basicité de catalyseurs et d'adsorbants*", Université de Poitiers (2008).

[65] techniques-ingenieur.fr/www.sndll.arn.dz/base-documentaire/materiaux-th11/materiaux-a-proprietes-thermiques-materiaux-pour-l-energie-42536210/zircone-n3210/conclusion-n3210niv10006.html

[66] A. Hess, E. Kemnitz *Applied Catalysis A: General, Issue 2*, 149(1997)373-389

- [67] J.Ramirez, I.Ruiz Ramirer.L.Cedeno, V.Harle, M.Vrimal,M.Breysse, *Applied Catalysis A: General*, 93(1993)163
- [68] K.Bruchman, B.Grzybowska,M.Che, J.M.Tadibouet, *Applied Catalysis A: General*, 96(1993)279
- [69] L-G Pascaline, S.Loridant, V.Bellière-Baca, P.Rey, Jean-Marc M. Millet *Catalysis Communications, Issue 1*, 16(2011)170-174
- [70] T.Onfroy, V.Lebarbier, G.Clet, M.Houalla , *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Issues 1–2*, 318(2010)1-7.
- [71] S. Benomar, Mémoire de Magister *Etude du caractère acide des oxydes mixtes ZrO₂-Al₂O₃ modifiés par les sulfates- deshydratation des alcools-* " (2006)
- [72] Crowther Nicolas, Thèse de doctorat "*Catalyseurs à base de complexes de platine incorporés dans les murs de silice mesoporeuse périodiques, réactivité en hydrogénation*". Université de Lyon (2007)
- [73] F. Salpin, These de doctorat, "*Laine et Colorants : fixation, quantification et vieillissement. Etude par spectrométrie Raman.* " Université Pierre et Marie Curie (2008).
- [74] S. Brunauer; P.H. Emmett, E. Telle, *J. Chem. Soc.* 60 (1938)309.
- [75] J.P. DeBoer, B.G. Lippens, *J. Cat.* 4(1965)319.
- [76] A.J. Lecloux dans "*Catalysis Science and Technology*" Spring Verlay Eds. 2(1981)171
- [77] S. Songara et al. *J.Phys.Chem of Solids*, 73(2012)851-857
- [78] S. Brunauer, L.S. Deming; W.S. Deming; E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 62(1940)1723.

ANNEXES

Annexe I : Exemple de chromatogramme obtenu lors de la décomposition de l'isopropanol

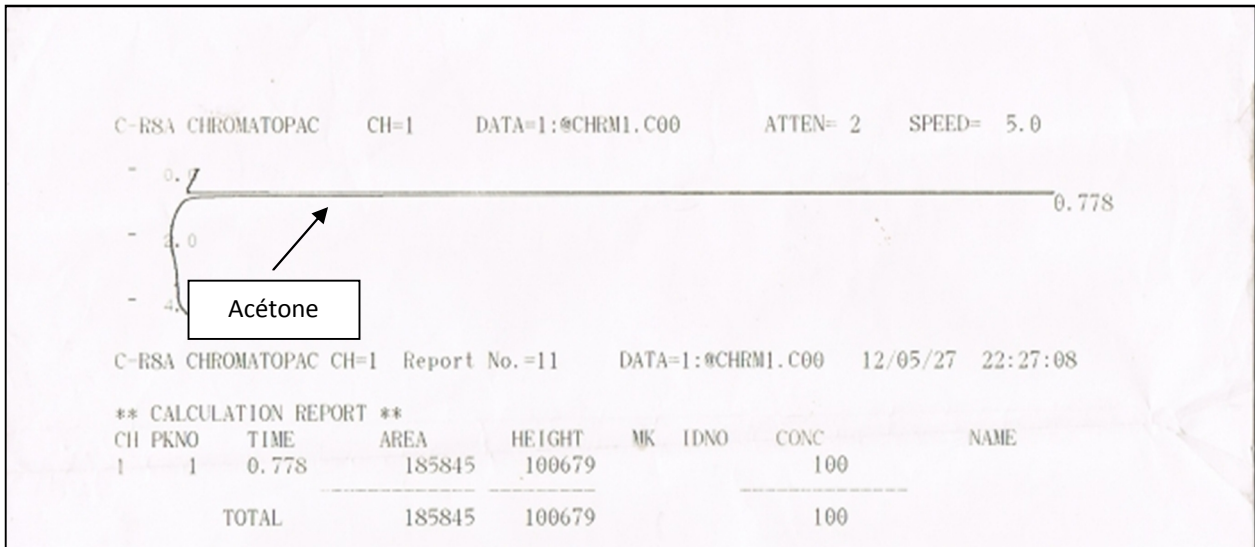


Figure I: Chromatographe d'acétone

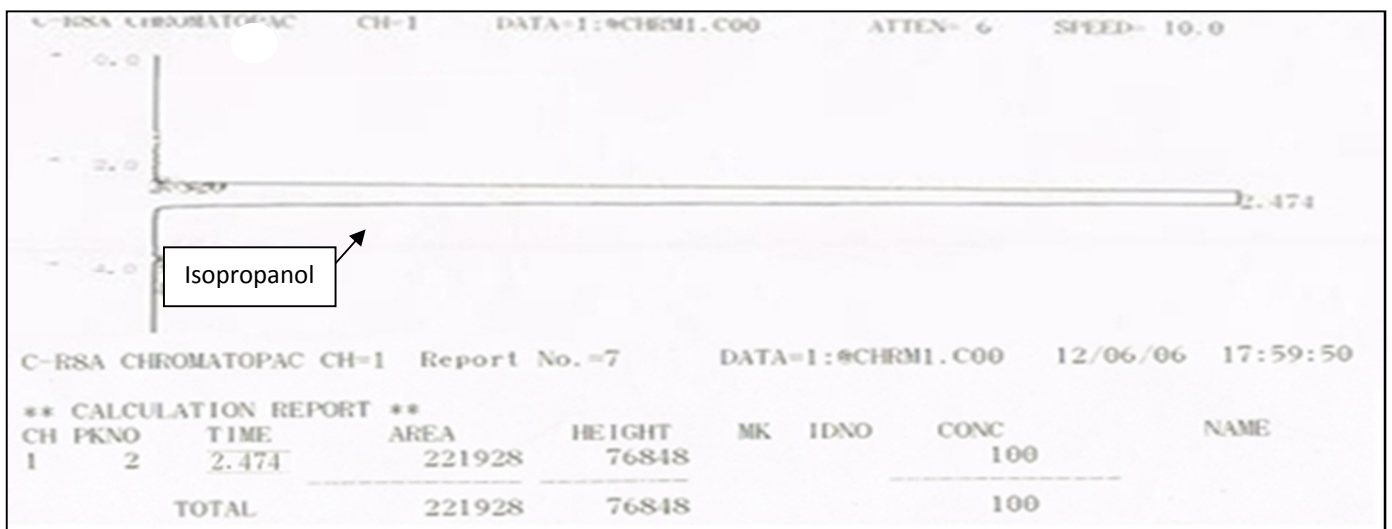


Figure II: Chromatographe d'isopropanol

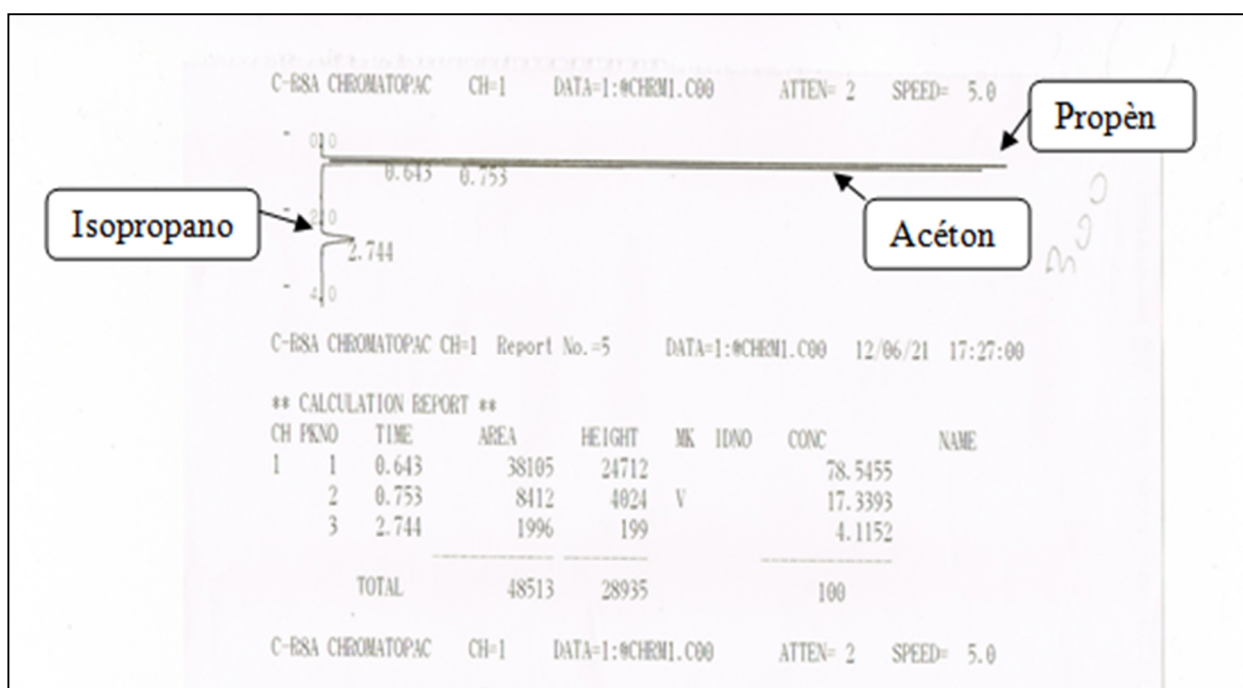


Figure III :Exemple de Chromatogramme des produits obtenus lors de la réaction de la décomposition de l'isopropanol [Cata : SCW-20(20WOx/75%Zr-25%Al), Température 300°C, F=3 l/h, W= 0.05 g, Durée de test : 5 minutes] colonne OV-17

Annexe II : Exemple de chromatogrammes obtenus dans la déshydratation du glycérol.

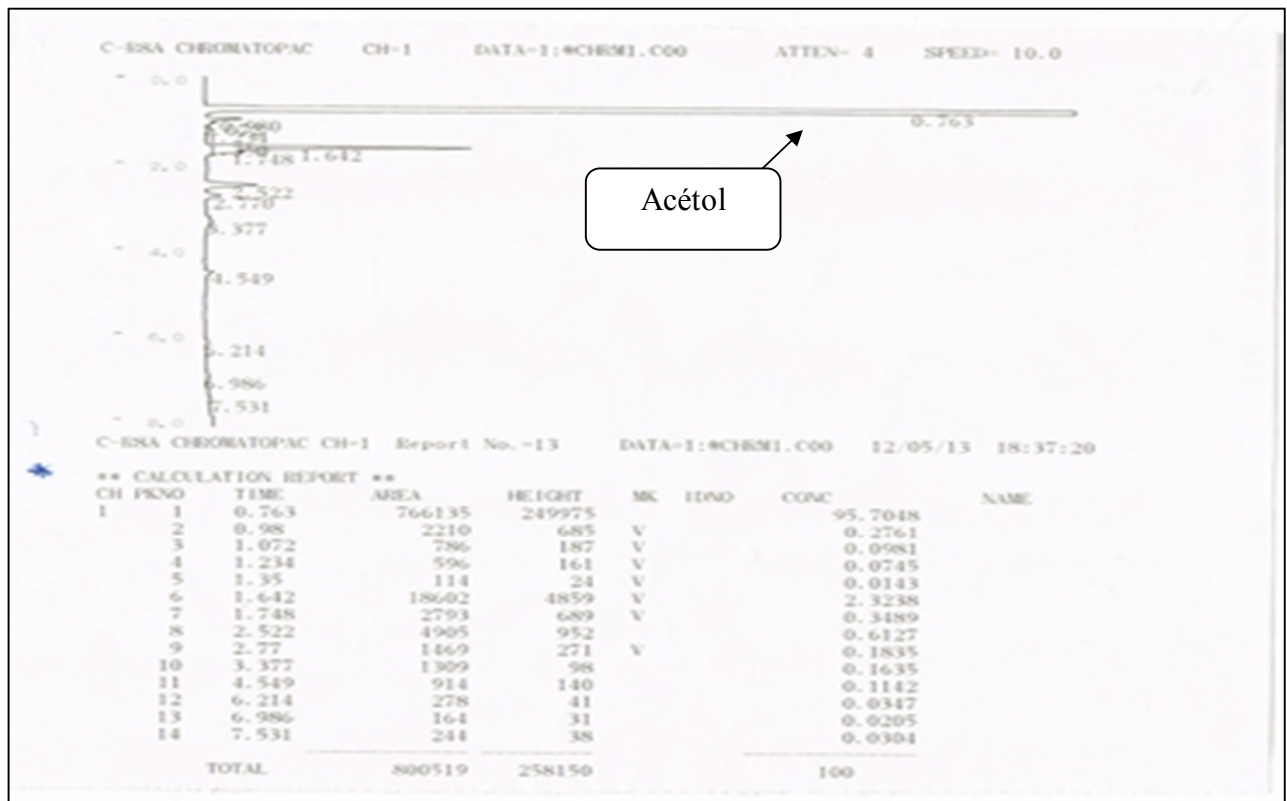


Figure I : Chromatographe d'acétol

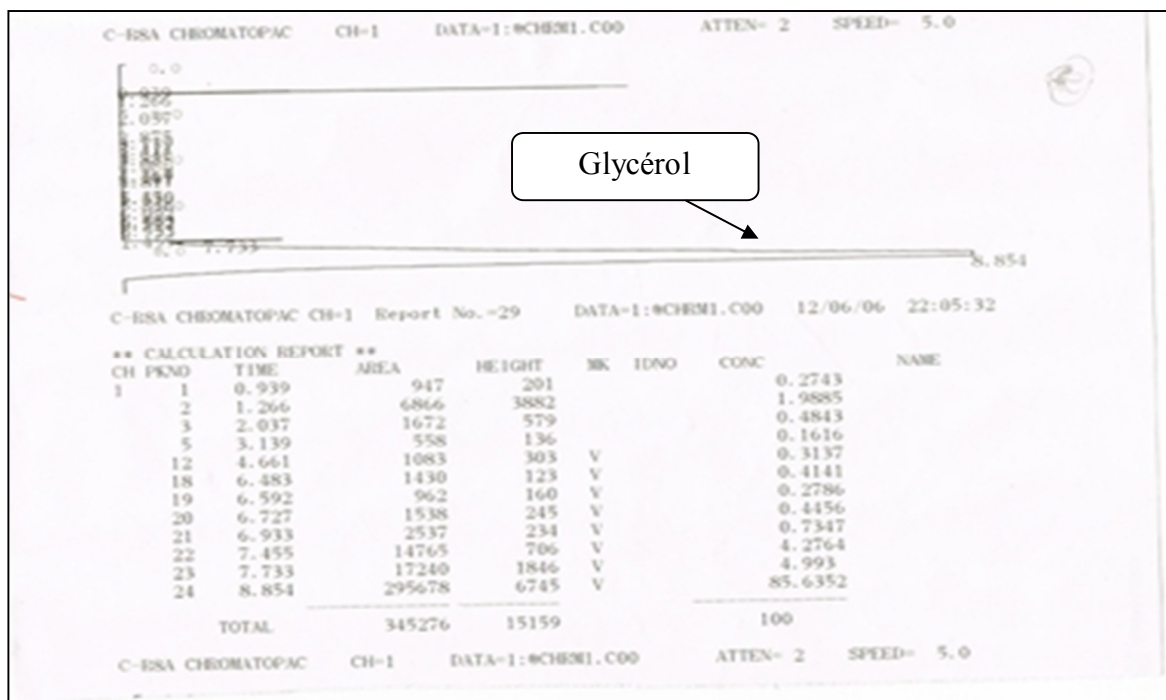


Figure II : Chromatographe du glycérol

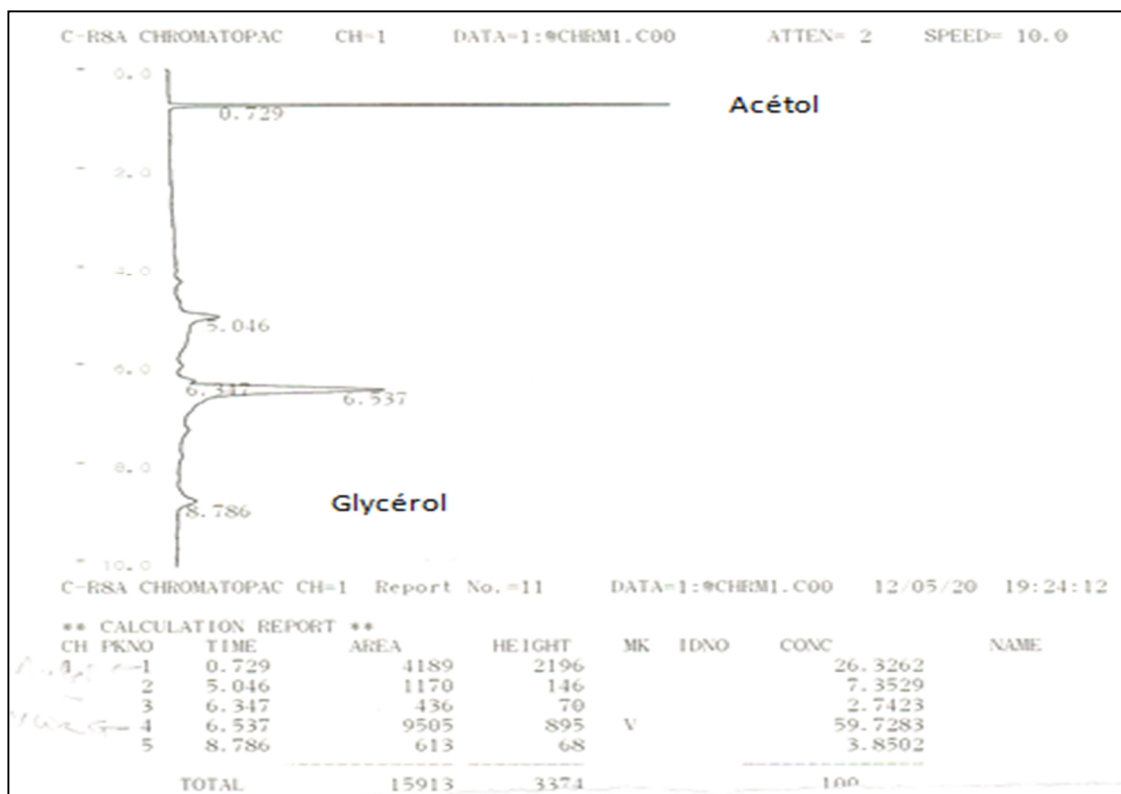


Figure III : Chromatogramme des produits obtenus par $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

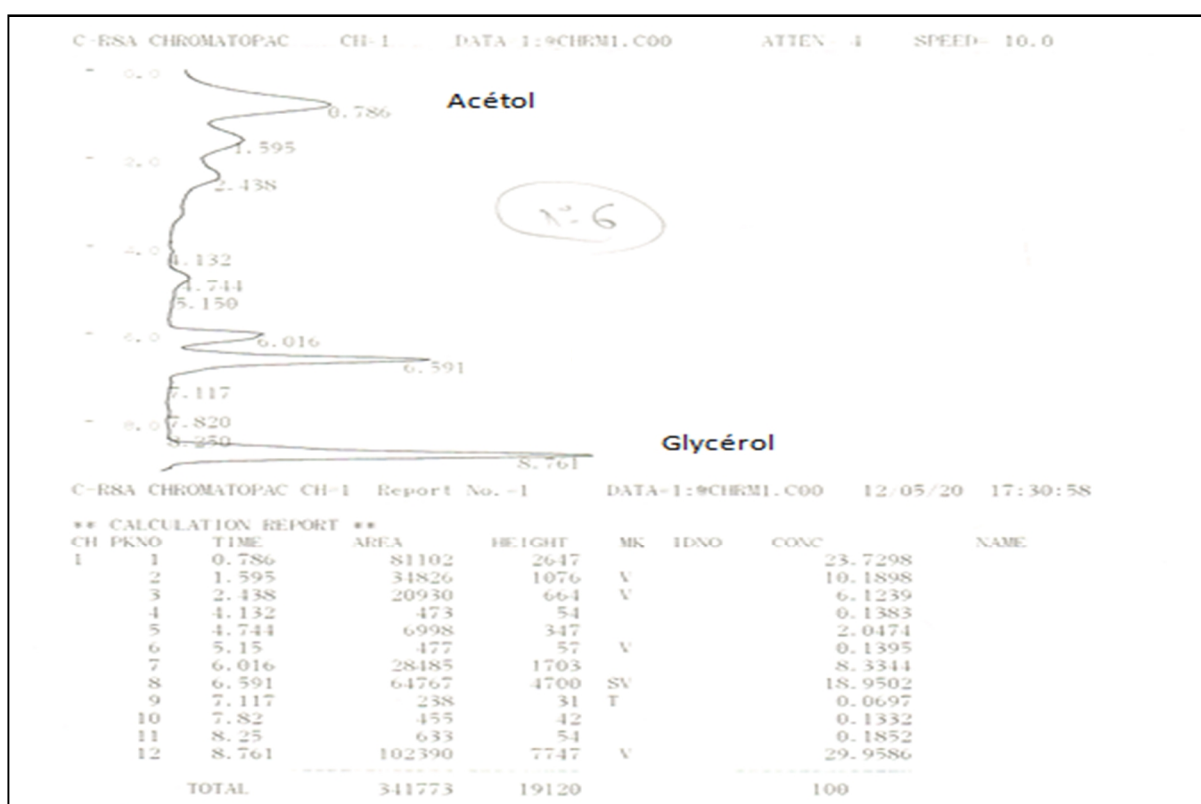


Figure IV: Chromatogramme des produits obtenus par $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

Annexe III:

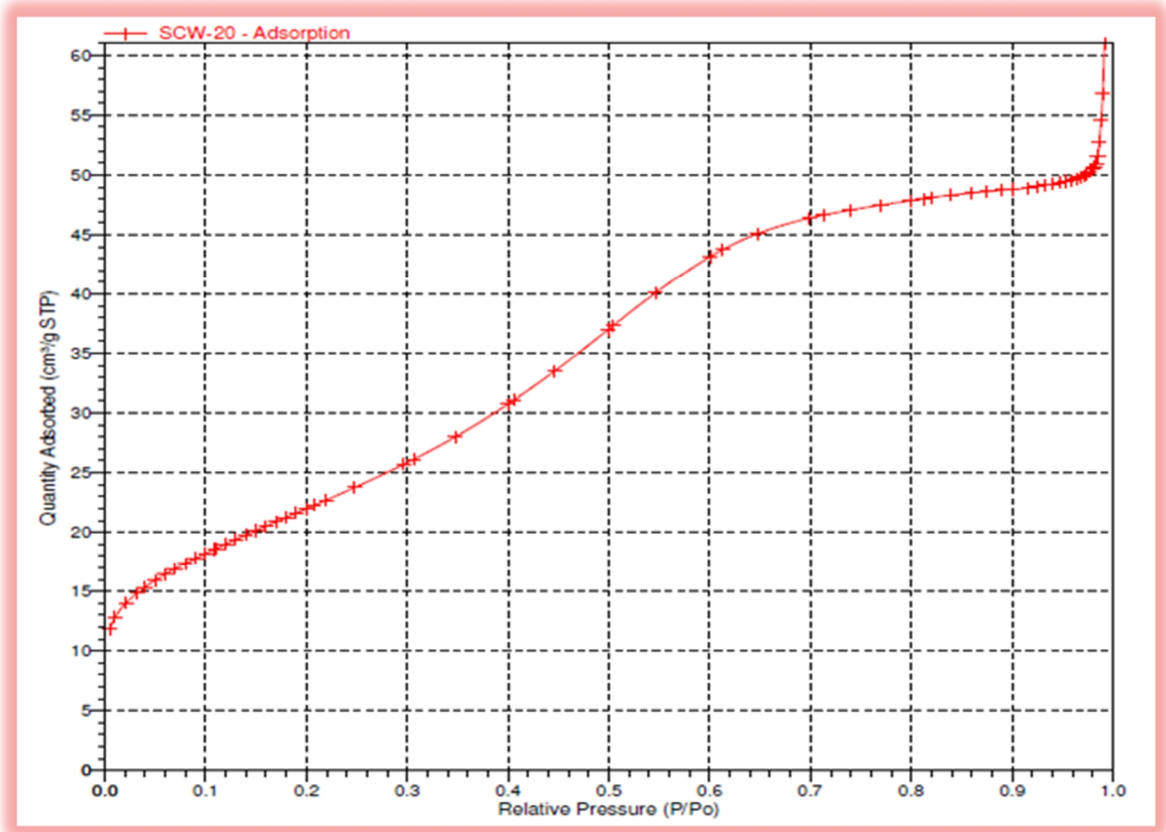


Figure I : Isotherme d'adsorption de N₂ sur SCW-20

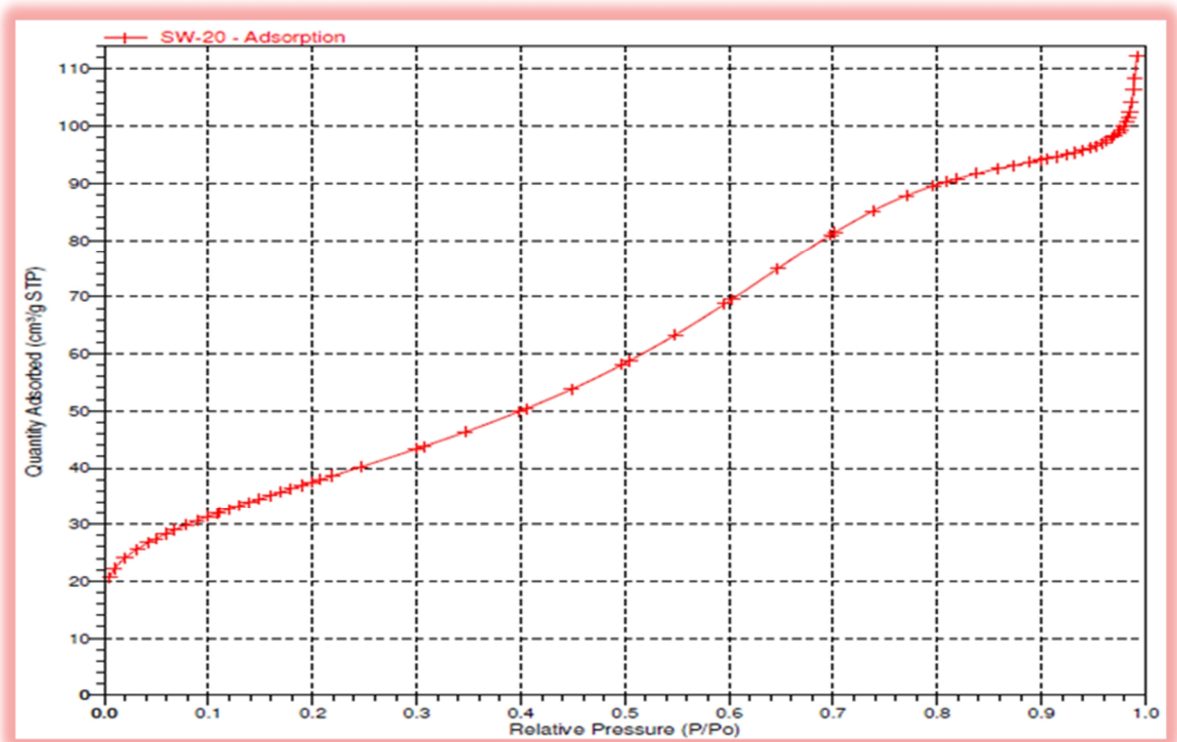
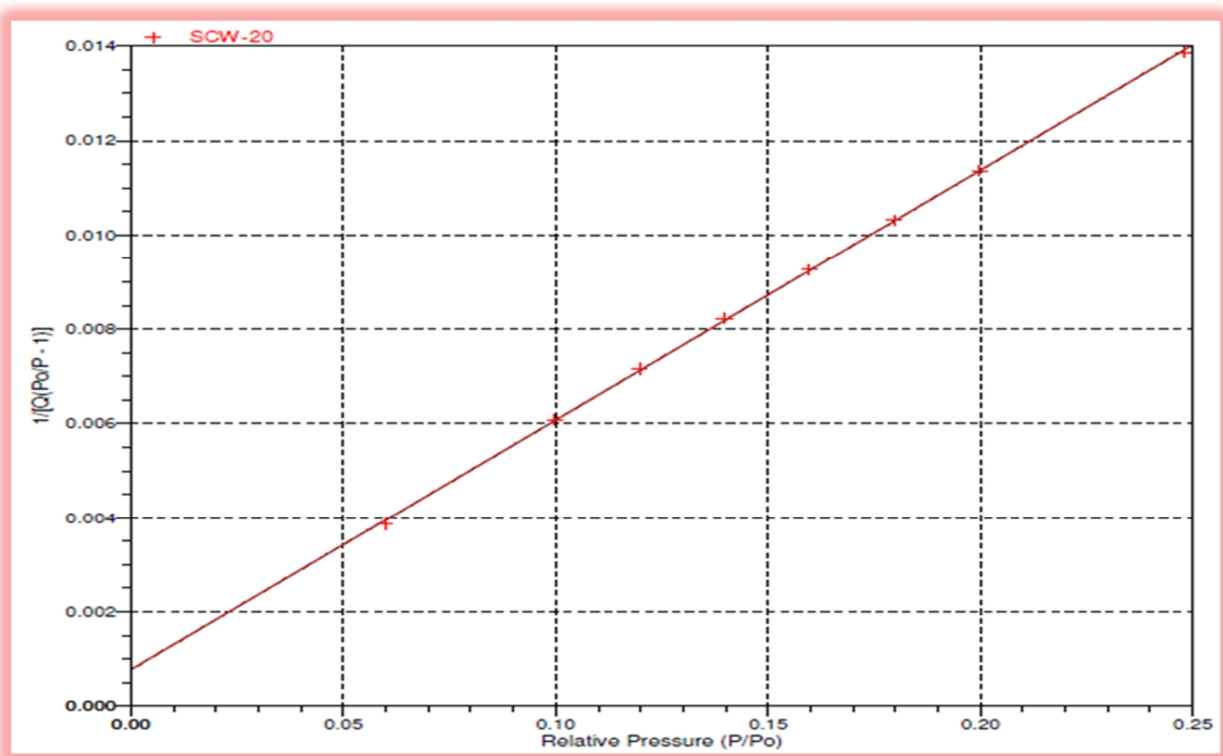
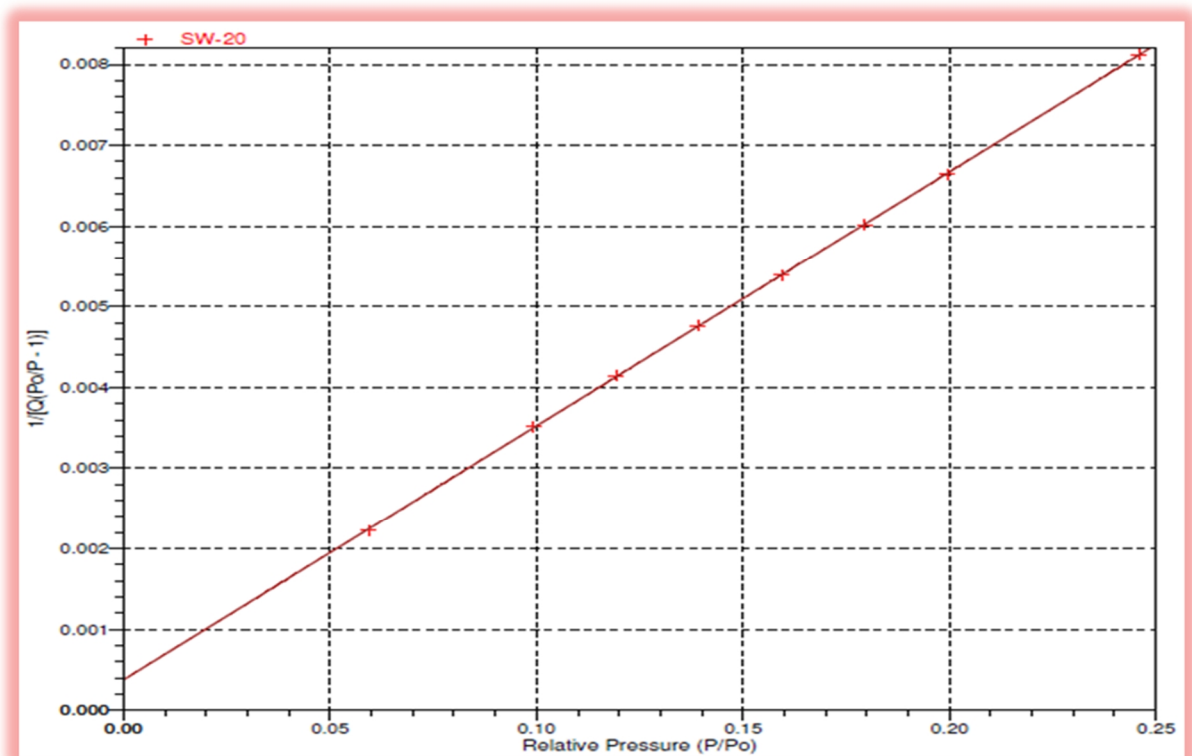


Figure II : Isotherme d'adsorption de N₂ sur SW-20



Linéarisation de l'équation du BET: Echantillon: SCW-20



Linéarisation l'équation du BET: Echantillon: SW-20

Méthode "t-Plot" de Harkins and Jura:

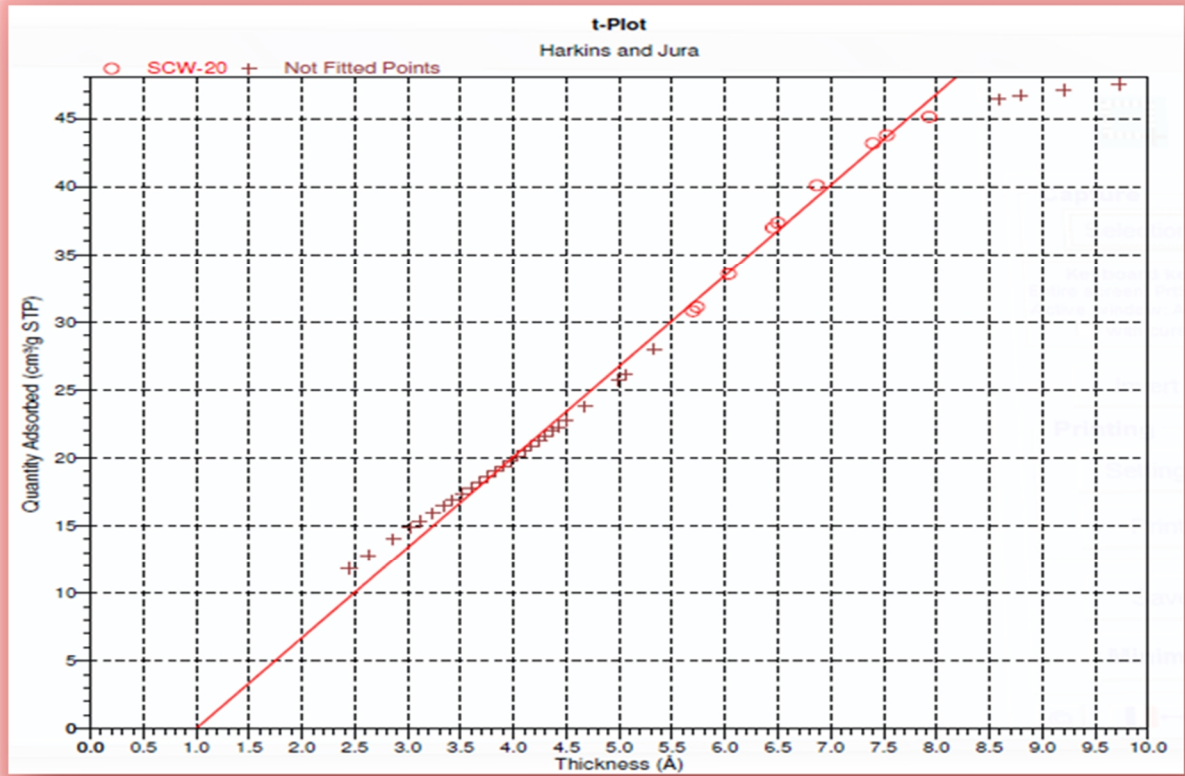


Figure III : Quantité adsorbée en fonction de l'épaisseur de la couche adsorbée sur SCW-20

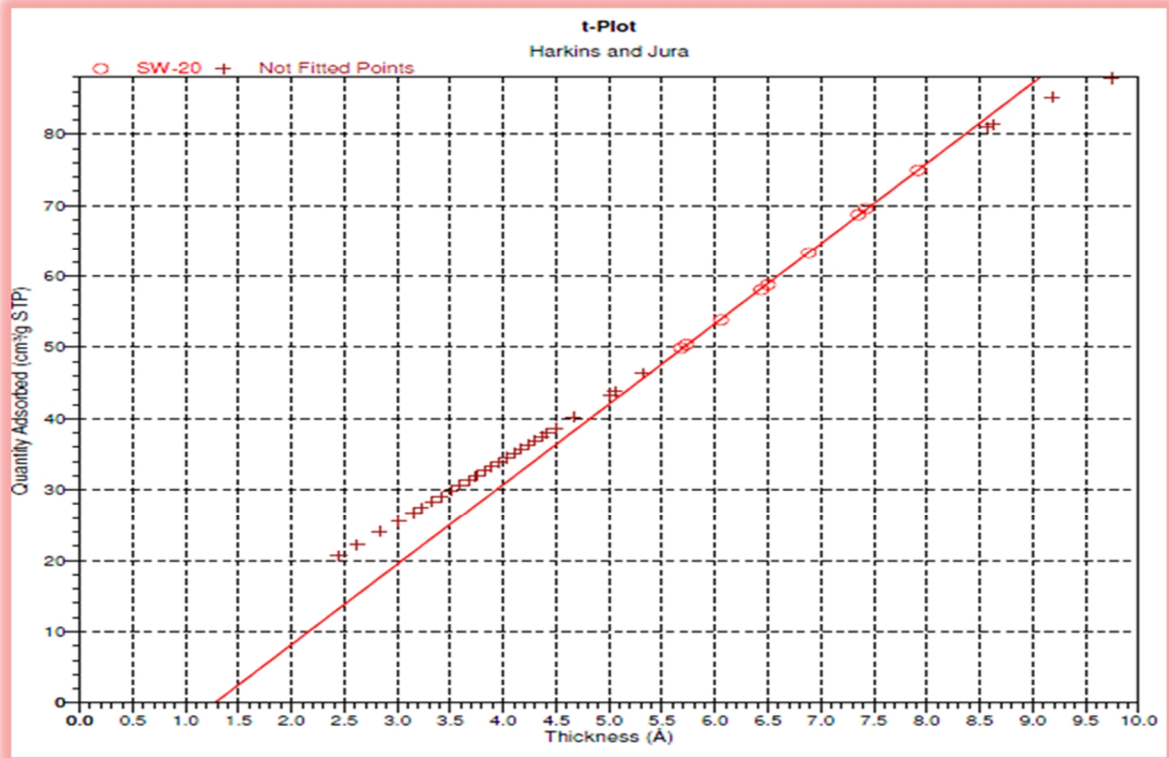


Figure IV: Quantité adsorbée en fonction de l'épaisseur de la couche adsorbée sur SW-20

Application de la Méthode BJH :

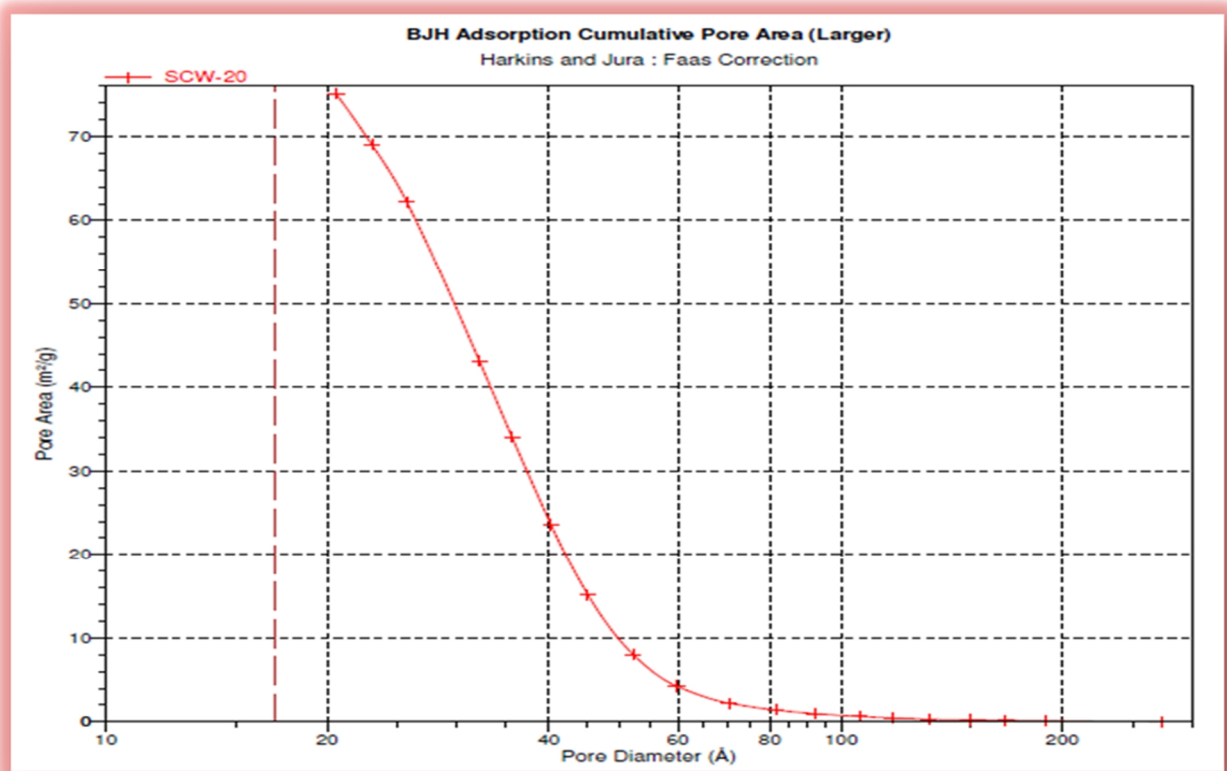


Figure V-a: Surface poreuse cumulée sur l'échantillon SCW-20

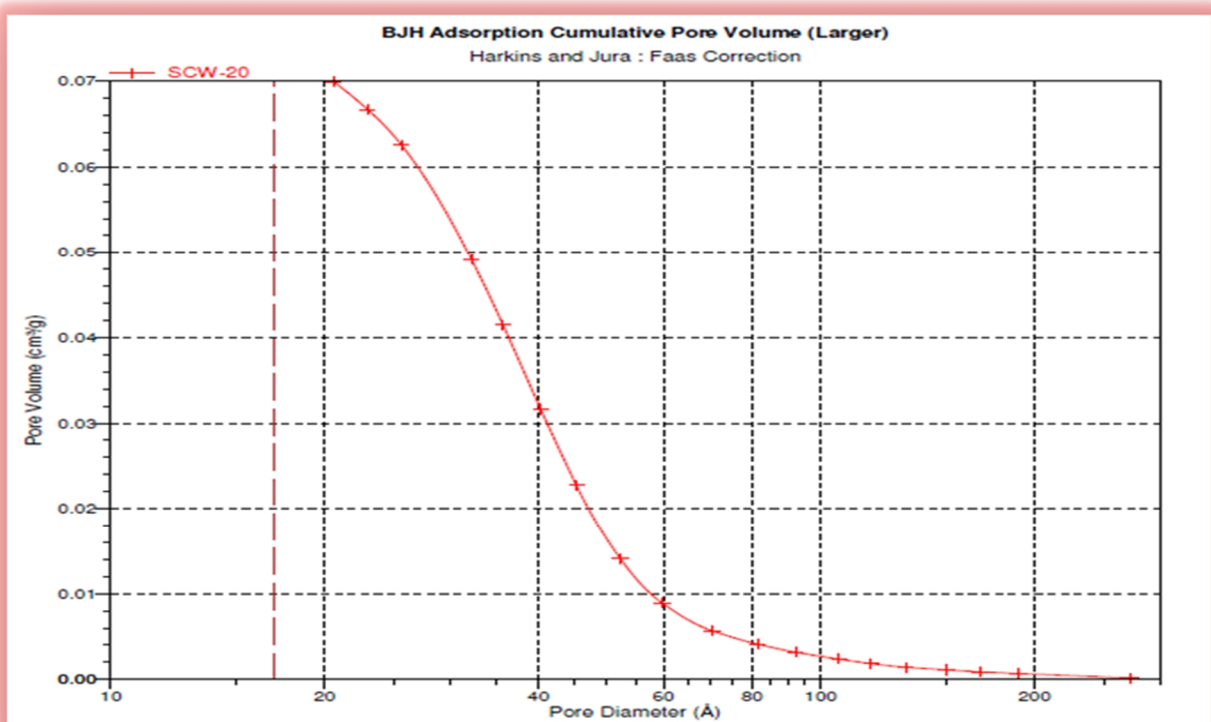


Figure V-b: Volume poreux cumulé sur l'échantillon SCW-20

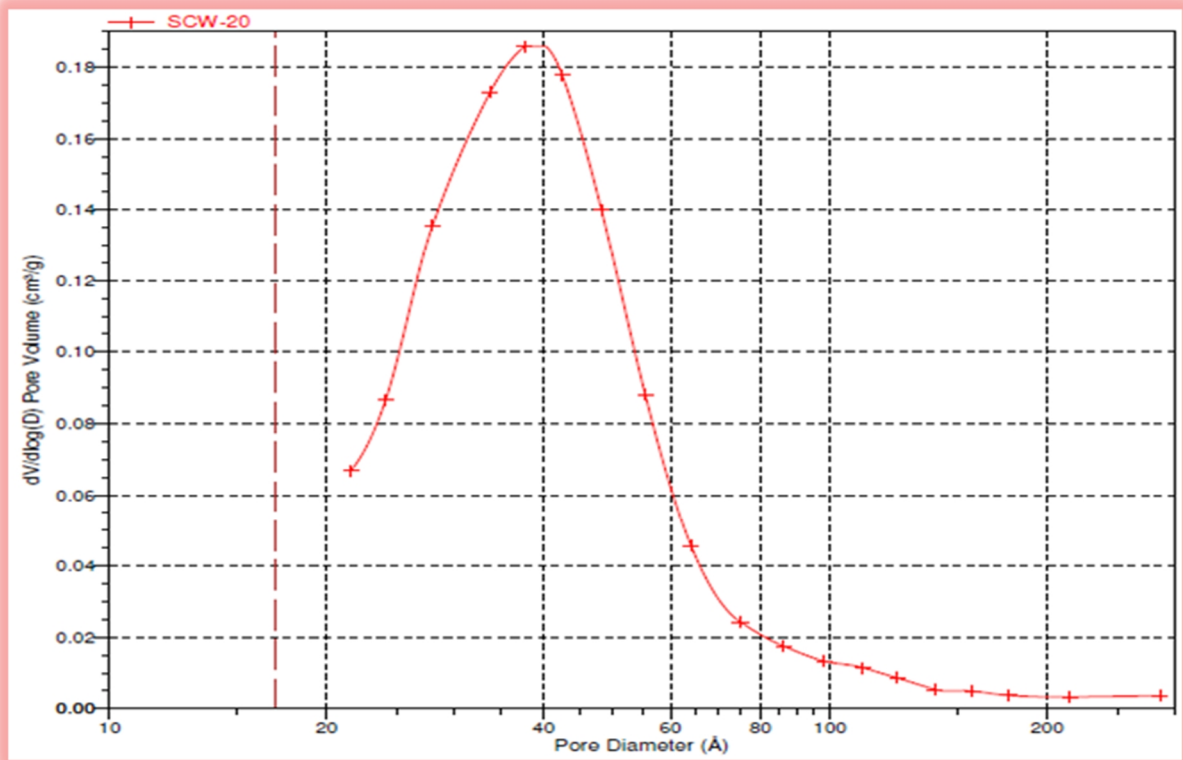


Figure V-c: Répartition de la taille des pores de l'échantillon SCW-20

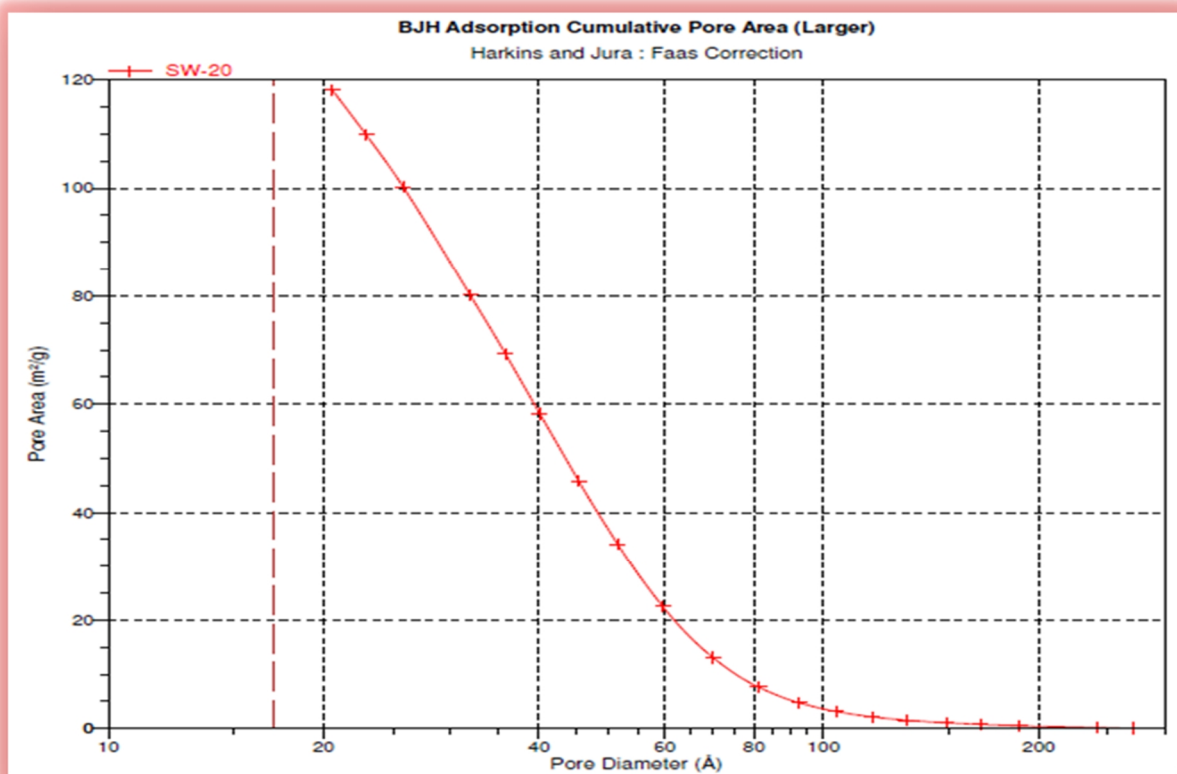


Figure VI-a: Surface poreuse cumulée sur l'échantillon SW-20

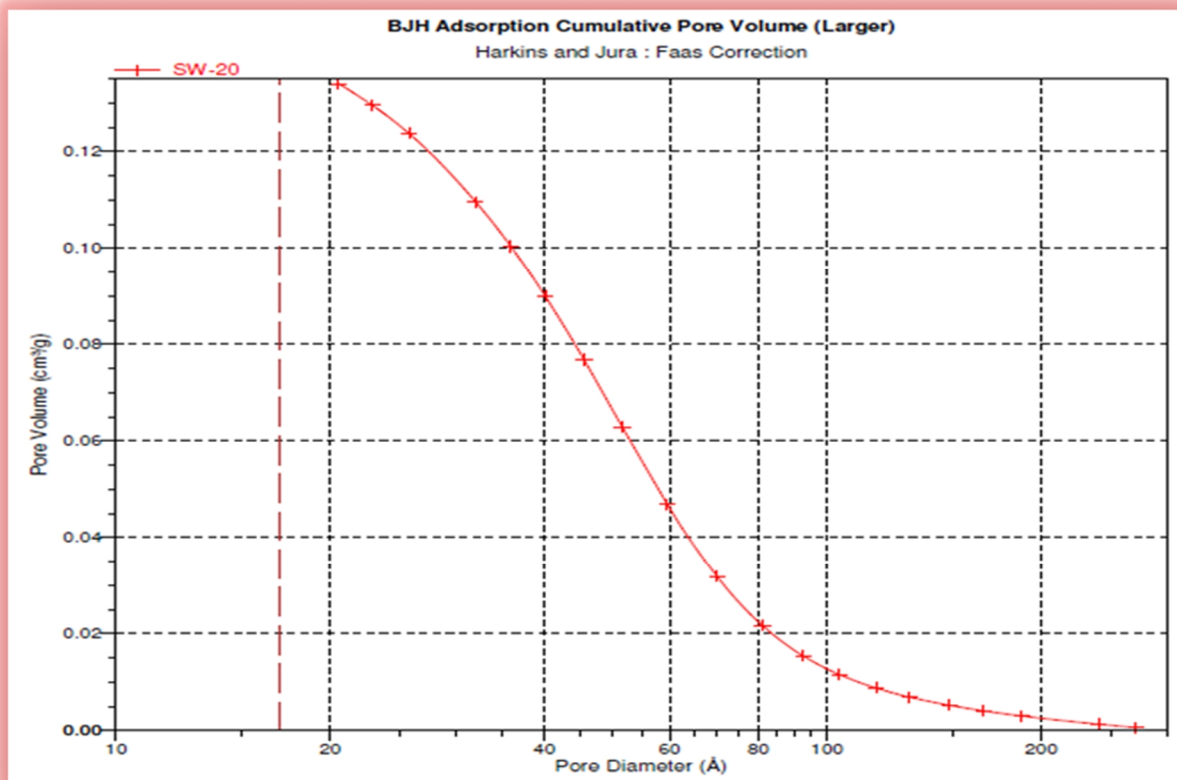


Figure VI-b: Volume poreux cumulé sur l'échantillon SW-20

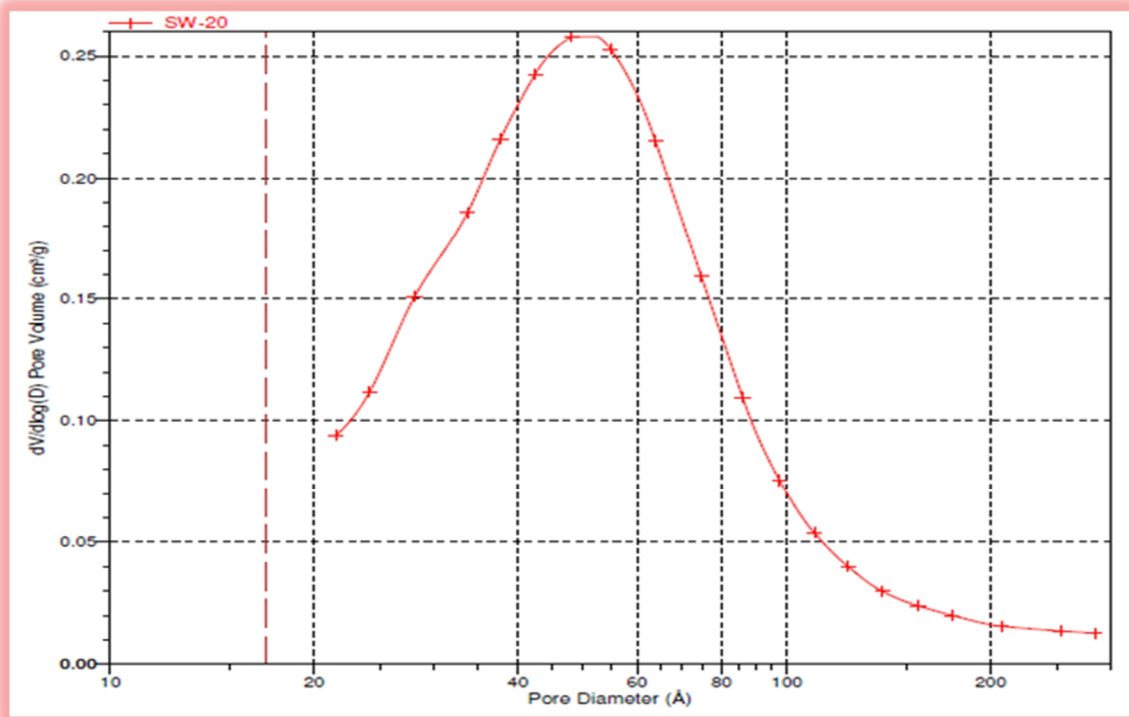


Figure VI-c: Répartition de la taille des pores de l'échantillon SW-20

Annexe IV :

Les spectres de DRX sont exploités à l'aide du logiciel **XPowder**. Les résultats obtenus sur SCW-20 par exemple sont affichés si dessous :

XPowder
Max. counts: 22015
Data file: C:\Users\user\Desktop\DR MNT.txt
K α 1... : 1.54051
K α 2... : 1.54051
K α ... : 0.00000
Ka2/Ka1... : 0.50000
Total/Average counts = 55327640/20507±20414 93.148±92.726(%)

Diffractogram : DR MNT
21:59:18 12/06/2012

N	2-theta	d-spacing	Counts	InT/100
1	3.42	25.8122	16876	76.7
2	6.24	14.1520	20169	91.6
3	7.50	11.7770	20271	92.1
4	8.70	10.1551	19160	87.0
5	9.24	9.5628	18890	85.8
6	9.96	8.8731	17783	80.8
7	13.32	6.6414	19401	88.1
8	14.09	6.0702	19410	88.2
9	15.06	5.8778	17196	78.1
10	17.44	5.0806	17477	79.4
11	17.80	4.9787	18194	82.6
12	19.14	4.6330	17531	79.6
13	20.44	4.3412	17929	81.4
14	20.98	4.2307	17585	79.9
15	21.80	4.0734	20329	92.3
16	22.90	3.9796	19568	88.9
17	23.14	3.8404	18753	85.2
18	24.36	3.7139	19377	88.0
19	26.92	3.3832	19029	86.4
20	27.22	3.2733	20974	95.3
21	28.30	3.1142	20197	91.7
22	28.96	3.0805	19281	87.6
23	30.50	2.8254	20572	93.4
24	32.60	2.7444	18647	84.7
25	33.44	2.6773	18838	85.6
26	34.56	2.5931	20480	93.0
27	36.00	2.5544	20532	93.3
28	36.64	2.4544	19046	86.5
29	41.04	2.0998	21748	98.8
30	43.08	2.0979	21815	99.1
31	46.01	1.9255	21299	96.7
32	48.90	1.8610	20683	93.9
33	50.02	1.7788	20548	93.3
