

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie chimique

Intitulé du mémoire

*Valorisation du glycérol sur
catalyseur à base de
montmorillonite*

Présenté par :

MUNYAI Brenda

TCHIKAOUI Fatiha

Encadré par :

Pr. R. ISSAADI

Année universitaire 2016/2017

RESUME

L'objet de notre travail est la déshydratation de glycérol pour la production d'acroléine avec un catalyseur monofonctionnelle (montmorillonite acidifiée) et l'hydrogénolyse du glycérol avec un catalyseur bifonctionnel (1%Pt /montmorillonite acidifiée).

Les catalyseurs monofonctionnel ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) sont préparés par l'acidification de montmorillonite brute avec l'acide sulfurique avec différentes pourcentages d'acidités (5%, 10%, 15%, 20%) et testés dans la déshydratation du glycérol. Le catalyseur bifonctionnel (1%Pt/mont) est préparé par la méthode d'imprégnation et testé dans l'hydrogénolyse du glycérol. Ces catalyseurs sont caractérisés par la fluorescence aux rayons X (FRX), diffraction aux rayons X (DRX) et par la spectroscopie IR à transformée de Fourier (IRTF).

On montre que sur les mêmes conditions de réaction, le taux de conversion du glycérol est presque constant pour tous les catalyseurs. La meilleure sélectivité en acroléine est 54% pour un taux de conversion de 82% avec le catalyseur à 15%. Ces résultats confirment le caractère acide de nos catalyseurs.

Mots clés : glycérol, acroléine, déshydratation, hydrogénolyse, montmorillonite

ABSTRACT

The purpose of our work is the dehydration of glycerol for the production of acrolein with a monofunctional catalyst (montmorillonite) and the hydrogenolysis of glycerol with a bifunctional catalyst (1%Pt /acidified montmorillonite).

The monofunctional catalysts ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) are prepared by the acidification of gross montmorillonite with sulfuric acid with different percentages of the acidities (5%, 10%, 15%, 20%) and tested in the dehydration of glycerol. The bifunctional catalyst (1%Pt/mont) is prepared by the impregnation method and tested in the hydrogenolysis glycerol. These catalysts are characterized by fluorescence X, X-ray diffraction and infrared spectroscopy methods.

It is shown that with the same reaction conditions, the rate of conversion of glycerol is almost constant for all catalysts. The best selectivity in acrolein is 54% for a conversion rate of 82% with the 15% catalyst. These results confirm the acid properties of the catalysts.

Key words: glycerol, acrolein, dehydration, hydrogenolysis, montmorillonite

REMERCIEMENTS

Le présent travail a été réalisé dans le laboratoire des applications énergétiques de l'hydrogène, Département de Génie des Procédés de l'Université de Blida 1.

Nous tenons à exprimer notre sincère gratitude à notre encadreur Professeur Rachid Issaadi pour sa formidable supervision, encouragement et soutien inconditionnel tout au long de nos études supérieures. Lorsque nous étions à la recherche d'un encadreur, on nous a conseillé de choisir un avec qui nous devrions apprendre. Maintenant, nous sommes fiers d'avoir choisi le Professeur Rachid Issaadi, qui nous a guidés tout en nous laissant l'initiative d'entreprendre et développer notre initiation à la recherche.

Nos remerciements vont également à Madame Nafissa pour son aide dans l'analyse par chromatographie en phase gazeuse. Nous tenons également à remercier le personnel de soutien du laboratoire de recherche de chimie physique moléculaire et macromoléculaire et du laboratoire de physique fondamentale et appliquée à l'Université de Blida 1 pour leur aide dans l'analyse physicochimique de nos catalyseurs réalisée dans leurs laboratoire.

Nous remercions s'adressent également à nos parents pour leur soutien inconditionnel et irremplaçable. Ils ont été présents pour enlever les doutes, soigner les blessures et partager les joies. Un grand merci aussi à nos frères, nos sœurs et nos amis.

TABLEAU DES MATIERES

RESUME

REMERCIEMENTS

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1 Introduction.....	1
1.2 Le glycérol.....	2
1.3 L'acroléine.....	5
1.4 Déshydratation catalytique de glycérol.....	7
1.5 L'hydrogénolyse du glycérol.....	8
1.5.1 Introduction.....	8
1.5.2 Réaction catalytique.....	9

CHAPITRE 2 : GENERALITES SUR LES ARGILES

2.1 Les argiles.....	11
2.1.1 Généralités.....	11
2.1.2 Les type d'argile.....	12
2.2 Classification des argiles.....	13
2.2.1 Les argiles phylliteuses ou phyllosilicates.....	13
2.2.2 Les minéraux interstatifiés.....	15
2.2.3 Les minéraux fibreux.....	15
2.3 Principales caractéristiques des minéraux argileux.....	16
2.3.1 La densité de charge spécifique.....	16
2.3.2 La capacité d'échange cationique (CEC).....	17
2.3.3 La surface spécifique.....	17
2.3.4 Phénomène de gonflement.....	17
2.4 La bentonite.....	18
2.5 Montmorillonite.....	18
2.5.1 Microstructure de la montmorillonite.....	19
2.5.2 Champs d'application de la montmorillonite.....	20

2.5.3 Modifications physico-chimiques de la montmorillonite.....	21
------------------------------------------------------------------	----

CHAPITRE 3 : METHODES DE PREPARATION DE CARACTERISATION DES CATALYSEURS ET TESTS CATALYTIQUES

3.1 Introduction	23
3.2 Préparation de la montmorillonite activée.....	23
3.2.1 Purification de la bentonite.....	23
3.2.2 Préparation d'une montmorillonite homoionique sodique.....	24
3.2.3 Activation par l'acide sulfurique.....	24
3.3 Préparation du catalyseur bifonctionnel 1%Pt /montmorillonite activée avec la méthode d'imprégnation.....	25
3.4 Techniques de caractérisation des catalyseurs	26
3.4.1 Mesure de la capacité d'échange cationique CEC.....	26
3.4.2 Spectrométrie de Fluorescence X.....	26
3.4.3 Diffraction des rayons X.....	27
3.4.4 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier(IRTf).....	28
3.5 Tests catalytiques.....	28
3.6 Exploitation des résultats catalytiques.....	31

CHAPITRE 4 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

4.1. Caractérisation des catalyseurs.....	32
4.2. Capacité d'échange cationique CEC.....	32
4.3. Composition chimique déterminée par Fluorescence X.....	34
4.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.....	35
4.5. Diffractions des Rayons X.....	37
4.6. Résultats des tests catalytiques.....	39
CONCLUSION.....	43
REFERENCES.....	44
APPENDICE	47

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : L'usage mondial de l'huile végétale pour la production de biocarburants.....	1
Figure 1.2 : Conversion de glycérol en produits chimiques à valeur ajoutée.....	4
Figure 1.3 : Secteurs d'activité utilisation de glycérol.....	4
Figure 1.4 : Mécanisme réactionnel de l'hydrogenolyse du glycérol sur catalyseurs bifonctionnels	9
Figure 2.1 : Structure de minérale argileuse (Kaolinite).....	13
Figure 2.2 : Structure de minérale argileuse (Illite).....	14
Figure 2.3 : Structure de minérale argileuse (Chlorite).....	14
Figure 2.4 : Structure de minérale argileuse(Smectite).....	15
Figure 2.5 : Structure cristallographique de la montmorillonite.....	18
Figure 2.6 : Structure multi-échelle de la montmorillonite.....	19
Figure 3.1 : Schéma du dispositif expérimental pour la déshydratation du glycérol.....	29
Figure 4.1 : Evolution de l'acidité de surface de l'échantillon en fonction du taux d'acidité de l'activation.	32
Figure 4.2 : Spectres FTIR des échantillons de mont brute, activée (5%,15%) et Pt/montmorillonite20%.....	36
Figure 4.3 : Diffractogrammes DRX des montmorillonites : mont brute, activée (5%, 15%), Pt/mont.20%.....	38
Figure 4.4 : Evolution de taux de conversion de glycérol et des sélectivités en produits en fonction de l'acidité du catalyseur.....	40
Figure 4.5 : Schéma du mécanisme réactionnel conduisant à la formation de l'acroléine et à de l'hydroxyacetone à partir du glycérol sur des catalyseurs acides [76].....	41
Figure 4.6 : Schéma du mécanisme réactionnel conduisant à la formation de l'acetone à partir de l'hydroxyacétone [77].....	41

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Liste d'applications de glycérol basées sur ses caractéristiques naturelles.....	5
Tableau 1.2 : Revue bibliographique sur la déshydratation du glycérol.....	8
Tableau 1.3 : Etat de l'art pour la conversion du glycérol en propanols.....	10
Tableau 2.1 : Classification de principaux groupes de minéraux argileux.....	16
Tableau 2.2 : Caractéristiques des argiles.....	17
Tableau 3.1 : Analyse chimique de l'argile brute.....	23
Tableau 3.2 : Préparation de la montmorillonite acide à différentes concentrations.....	25
Tableau 4.1 : Résultats des mesures de l'acidité de surface par titration acido-basique.....	32
Tableau 4.2 : Composition chimique de la montmorillonite (gisement de Maghnia).....	34
Tableau 4.3 : Attribution des modes de vibration de valence et de d'élongation des différents échantillons de montmorillonites.....	36
Tableau 4.4 : Conversion du glycérol et sélectivité des produits de la réaction sur montmorillonite activée à l'acide sulfurique à différentes concentrations. (Temp.:280°C, concentration du glycérol 10%, VVH : 6,25 ml/h/gramme de cat.).....	39

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 en particulier le biodiesel.

A l'heure actuelle, le biodiesel est produit à partir de plantes oléagineuses par une transestérification impliquant un alcool à chaîne courte (méthanol ou éthanol) et typiquement un catalyseur alcalin homogène. La production du biodiesel a considérablement augmenté au cours des dernières années ce qui a entraîné un surplus de glycérol sur le marché. Rappelons que le glycérol est le sous-produit principal du biodiesel et représente 10% en poids. Ceci qui rend possible un glycérol matière première pour la fabrication de produits chimiques à valeur ajoutée via des routes durables comprenant l'oxydation, la réduction ou la réaction avec d'autres espèces pour former de nouveaux produits [1].

Un produit intéressant que l'on peut produire à partir de la glycérine est l'acroléine, qui en ce moment est produit par oxydation du propylène sur catalyseurs à base de molybdate de bismuth [2]. L'acroléine est un intermédiaire important pour faire de l'acide acrylique à partir de laquelle les acrylates sont produits. La déshydratation intramoléculaire double du glycérol pour produire l'acroléine a largement été étudiée en phase gazeuse sur catalyseurs acides solides.

La production du 1,2-propanediol (PDO) et du 1,3-propanediol (PDO) par hydrogénolyse du bioglycerol sur des catalyseurs à base de métaux nobles est également une voie intéressante de valorisation qui connaît un intérêt croissant d'étude et de recherche ces dernières années.

D'un autre côté, les argiles de part leur abondance et leur coût bon marché ont toujours suscité un intérêt dans la catalyse en tant que support catalytique pouvant développer des propriétés de surface intéressantes selon un traitement et une activation appropriée.

Dans ce travail, nous nous intéressons à la valorisation du glycérol par catalyse hétérogène. Les catalyseurs préparés sont à base d'argile du type bentonite venant du

gisement de Maghnia activé par acidité à l'aide de solutions d'acide sulfurique. Dans un premier temps, ces supports acides sont testés dans la réaction de déshydratation du glycérol avec comme objectif la production de l'acroléine. Nous avons ensuite, dans un 2^{ème} temps préparé un catalyseur bifonctionnel par imprégnation d'une phase métallique (platine) sur le précédent support montmorillonite acidifiée avec 20% d'H₂SO₄. Ce dernier est testé dans la réaction de l'hydrogénolyse du glycérol.

Le présent mémoire de fin d'études a été structuré comme suit :

Dans un premier chapitre, nous présentons une introduction dans laquelle la problématique de notre travail est présentée, suivie d'une revue bibliographique sur la valorisation du glycérol par déshydratation catalytique et par l'hydrogénolyse.

Dans un deuxième chapitre, nous présentons une étude bibliographique regroupant des généralités sur les argiles ainsi que les différentes voies de leur activation en vue de leur utilisation en catalyse hétérogène

Le troisième chapitre et le quatrième chapitre représentent la partie expérimentale de notre mémoire dans lesquels sont présentés respectivement :

- les méthodes expérimentales de préparation, de caractérisation physico-chimique des catalyseurs préparés ainsi que le dispositif expérimental que nous avons réalisé pour effectuer les tests catalytiques,

- les résultats expérimentaux avec discussion des différentes caractérisations et des tests catalytiques de déshydratation et d'hydrogénolyse du glycérol.

Enfin, nous terminerons notre travail par une conclusion générale.

CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. Introduction

Au cours des dernières décennies, les variations dans les prix du pétrole et la prise de conscience croissante que les réservoirs de pétrole sont limités dans le monde entier, les nombreux problèmes liés à l'utilisation excessive de combustibles fossiles, ont conduit à mettre l'accent sur l'utilisation des ressources renouvelables pour la production de combustibles et de produits chimiques. Par exemple, l'huile de cuisson, le suif, graisse de volaille, graisse jaune, huile de coton, huile de colza, et l'huile de soja sont largement converti par trans-estérification en esters méthyliques d'acides gras (biodiesel). Le biodiesel pur ou mélangé peut être utilisé efficacement dans les moteurs à allumage par compression. De plus, l'utilisation du biodiesel réduit considérablement les émissions à l'atmosphère d'hydrocarbures imbrûlés, de monoxyde de carbone, de particules fines, de soufre, et de composés cancérogènes.

Comme illustré sur la figure 1.1, la capacité de production dans le monde de biodiesel a énormément augmenté, de 0,5 à 10 millions de tons par année pendant la période de 2001 à 2012. (million tons)

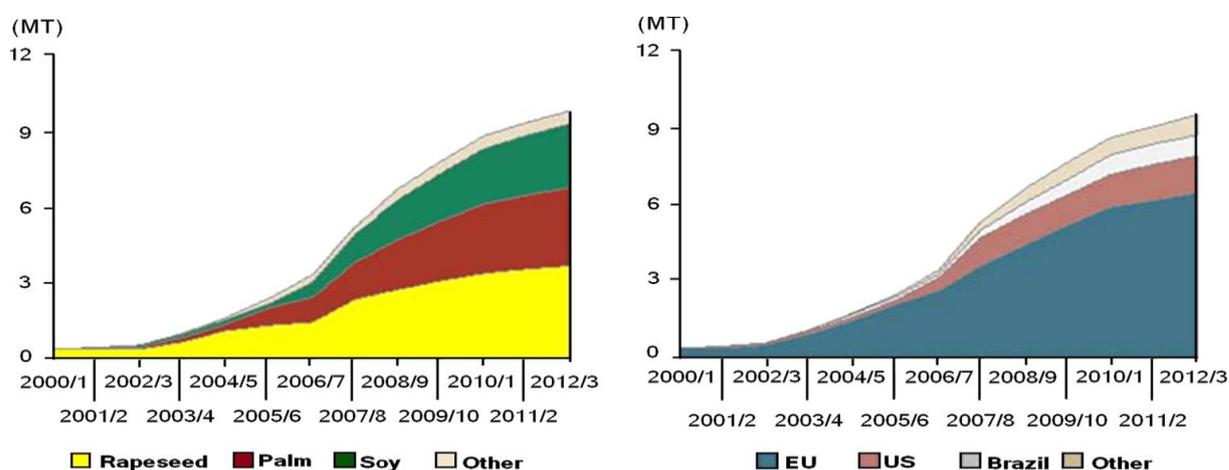


Figure 1.1 : L'usage mondial de l'huile végétale pour la production de biocarburants [3].

L'augmentation de la production de biodiesel a créé un surplus de glycérol sur le marché et le défi majeur du développement du biodiesel est de trouver des marchés potentiels pour ce glycérol brut formé en grande quantité comme sous-produit de la trans-estérification. Le glycérol est donc une matière première pour la fabrication de produits chimiques à valeur

ajoutée via des routes durables comprenant l'oxydation, la réduction, ou encore la réaction avec d'autres espèces pour former de nouveaux produits.

1.2. Le glycérol

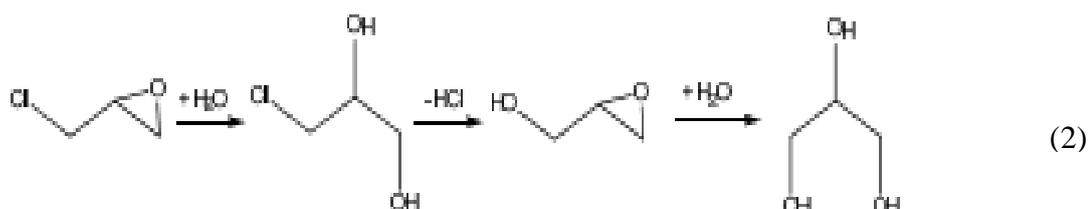
Le glycérol (1, 2,3-propane triol ou glycérine) est un triol C-3 avec la formule $C_3H_8O_3$. C'est un liquide non-toxique, incolore, au goût sucré et visqueux. En 1881 Chevreul déduit son nom du mot grec "glykos =doux" [4].

Le glycérol est un sous-produit de la production de biodiesel. Pour 1000 kg de biodiesel produit environ 100 kg de glycérol brut sont produits. L'augmentation de la production de biodiesel produit une accumulation de cette matière première renouvelable et bon marché. Par conséquent, il est impératif de trouver de nouvelles façons d'utiliser les matières bio-glycérol qui seront bénéfiques pour l'environnement.

Le glycérol est complètement miscible avec l'eau à n'importe quel ratio. Le point d'ébullition de glycérol pur est de $290^{\circ}C$, qui chute à $138^{\circ}C$ pour une solution à 80 % poids. Une solution aqueuse de 20% poids en glycérol a un point d'ébullition de $101,8^{\circ}C$ [5].

Initialement, le glycérol a été découvert comme un sous-produit de la réaction de saponification des matières grasses, réaction qui permet de produire du savon [6]. D'autres procédés de fabrication ont été par la suite développés [7].

Le premier est basé sur l'hydrolyse de l'épichlorhydrine. L'épichlorhydrine est obtenu par réaction du chlore avec le propène donnant le chlorure d'allyle, qui ensuite réagit avec l'acide hypochloreux suivie d'une réaction avec l'hydroxyde de calcium. L'hydrolyse de l'épichlorhydrine conduit ensuite au glycérol selon les équations chimiques suivantes :



nitroglycérine. Les figures 1.2 et 1.3 qui suivent donnent respectivement les potentialités de valorisation et d'utilisation par secteur d'activité du glycérol.

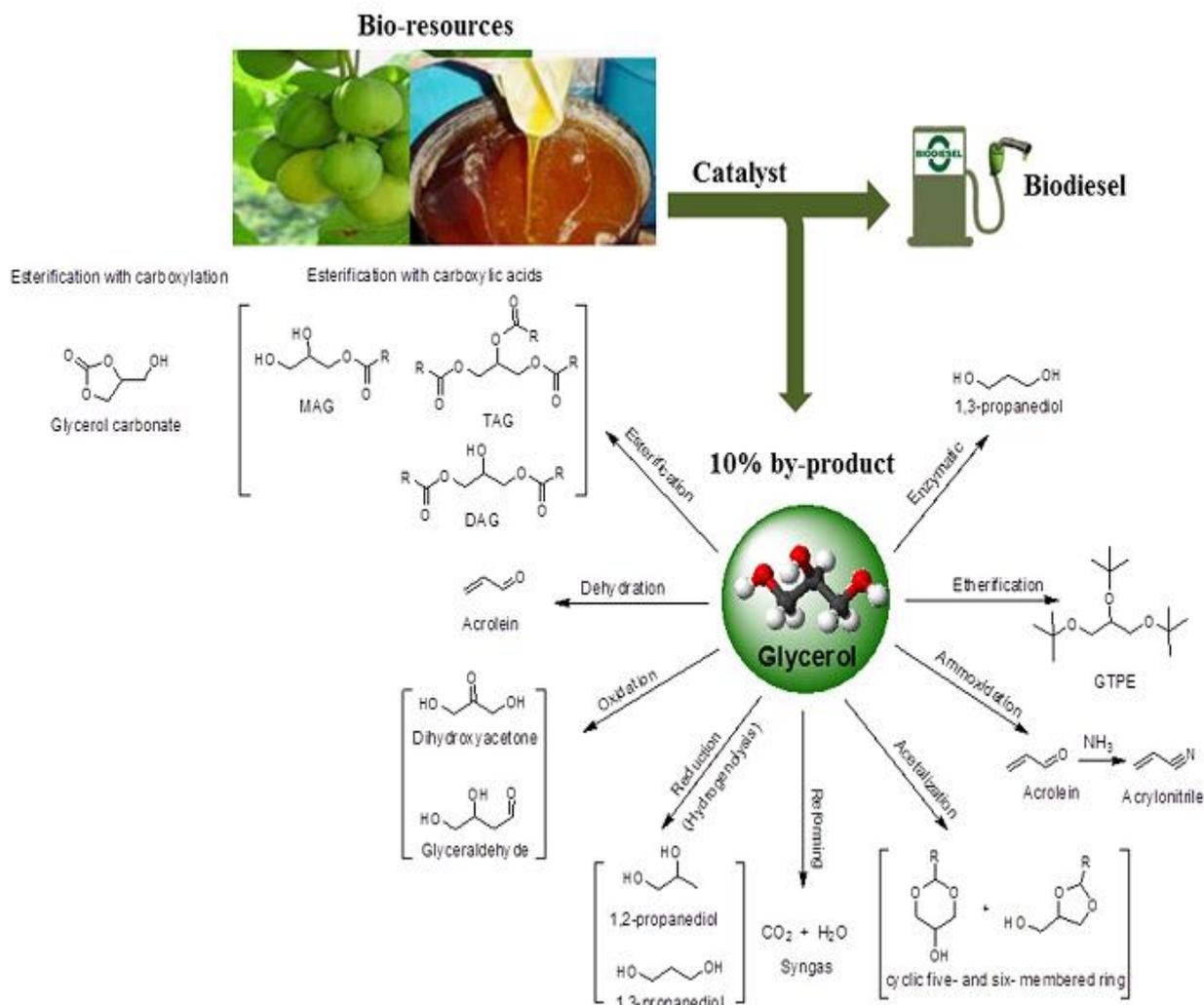


Figure 1.2 : Conversion de glycérol en produits chimiques à valeur ajoutée [10].

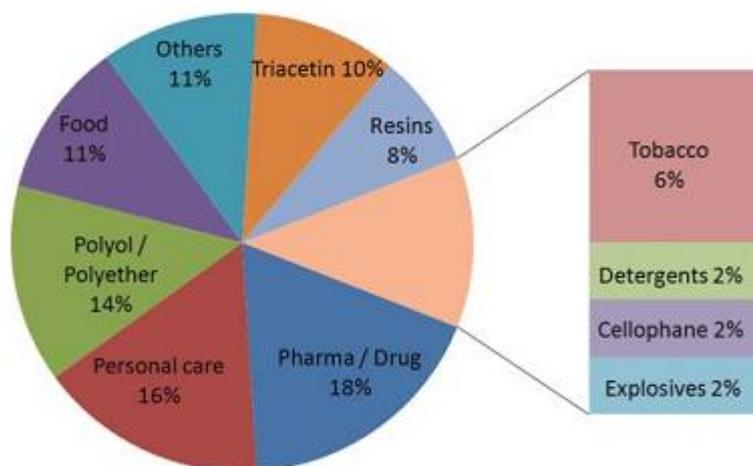


Figure 1.3 : Secteurs d'activité utilisant le glycérol [11].

Le tableau 1.1 donne un aperçu des caractéristiques du glycérol en fonction de son domaine d'application.

Table 1.1 : Liste d'applications de glycérol basées sur ses caractéristiques naturelles [11].

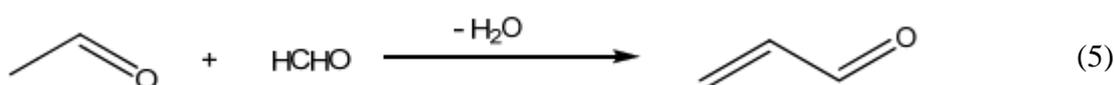
Applications	Caractéristiques de glycérol
<ul style="list-style-type: none"> • Agent mouillant • Dissolvant • Antioxydant • Édulcorant • Nourriture de conserve • Remplisseur • Agent d'épaississement • Produit de remplacement de sucre 	<ul style="list-style-type: none"> -Il n'alimente pas les bactéries qui forment des plaques et causent les cavités dentaires -Reconnu comme coffre-fort par l'administration de drogue d'alimentation et la nourriture des USA (FDA) -Hydrate de carbone considéré -Transestérifié avec de l'alcool pour produire l'ester (alkylique) méthylique
<p>Soin pharmaceutique et personnel médical</p> <ul style="list-style-type: none"> • Immunothérapies d'allergène • Sirops de toux • Pâte dentifrice • Collutoires • Soins de peau • Expectorants et élixirs • Produits • Soins de cheveux • Agents de possession de tableau • Ramollissant de fibre 	<ul style="list-style-type: none"> -Douceur -Fournir le lubrifiant -Propriétés de hydrater/hydratation -Permis comme additif d'alimentation -Peut causer une diminution rapide et provisoire de la pression intime -Hydrolysé ou saponifié pour produire l'acide gras -La saponification avec l'huile d'olive produit une substance sucrée
<p>Extraits botaniques</p> <ul style="list-style-type: none"> • Empêchement de tannins • Solutions de recharge sans alcool • Déplacement de nombreux et complexes • Préservation de l'agent • Agent cryoprotectif pour des micro-organismes 	<ul style="list-style-type: none"> -Basse charge glycémique -Lentement absorbé par le corps -Niveau important/degré de polyvalence extractive -Bonne propriété intrinsèque -La puissance extractive élevée suppose -Ne permet pas réduction-oxidation /inversant du constituant d'un extrait de finition. -Bactériostatique dans son action
<p>Antigel</p> <ul style="list-style-type: none"> • Applications des véhicules à moteur • Réactifs enzymatiques • Acryoprotectant (pour des bactéries, des nématodes, des embryons mammifères) 	<ul style="list-style-type: none"> -Kosmotrope non ionique -Capable former les liaisons hydrogène fortes avec des molécules de H₂O -Capable perturber la formation de réseau cristallin de la glace -Point de congélation = -37,8°C (glycérol 70°C dans l'eau) -Non-toxique -Formation des glace-cristaux dans la cellule -Stabilité et vitalité de maintien de la paroi

<p>Intermédiaires chimiques</p> <ul style="list-style-type: none"> • Nitroglycérine (ingrédient de divers explosifs) • Fabrication de savon (glycérine) • Synthèse de résine et d'ester • Comprimés sublinguaux • Iodure d'allylique (polymère en blocs, préservatifs, organométallique, catalyseurs et pharmaceutiques) 	<p>cellulaire pendant le procédé de congélation</p> <ul style="list-style-type: none"> - Groupes fonctionnels d'éthylène-glycol -Non-toxique
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

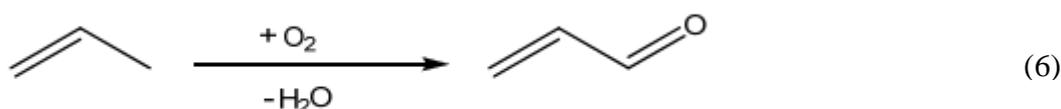
I.3. L'acroléine

L'acroléine est le plus simple aldéhyde non saturé. L'acroléine est un matériau hautement toxique. C'est un liquide jaunâtre avec une odeur piquante. Il s'agit d'une matière inflammable à fort potentiel de pollution de l'environnement [12]. L'acroléine est partiellement soluble dans l'eau. Bien qu'à 20° C les solutions aqueuses d'acroléine jusqu'à 21,4 % en poids sont réalisables, il chute légèrement à 20% à 0° C [13]. Son potentiel de dimérisation fait qu'il est principalement stocké avec 1 % en poids d'hydroquinone.

L'acroléine a été historiquement produite par la condensation de l'acétaldéhyde et du formaldéhyde selon la réaction :



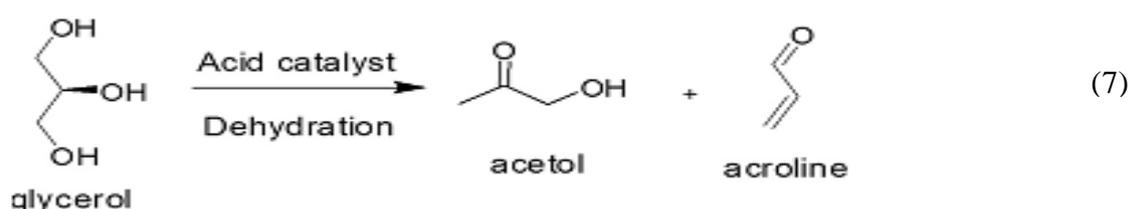
Ce processus a été développé dans les années 40 par DEGUSSA. Il a ensuite été remplacé dans les années 50, par l'oxydation catalytique et sélective du propylène en présence d'un catalyseur à base d'oxydes mixtes de bismuth et de molybdène (BiMoO_x) [13,14]. On obtient ainsi environ 85 % de sélectivité en acroléine et 95 % de conversion du propène. La réaction s'écrit :



En raison de la conjugaison du groupe carbonyle avec un groupe vinyle, l'acroléine est un composé très réactif et constitue un intermédiaire polyvalent pour l'industrie chimique (production des esters de l'acide acrylique, de la méthionine, des parfums, des polymères ou des détergents) [15].

I.4. Déshydratation catalytique de glycérol

La déshydratation de glycérol n'est pas facile, car la formation de la liaison C=C est thermodynamiquement plus favorable que la liaison C=O (l'enthalpie libre de la réaction de 35 kJ mol⁻¹ plus faible) [16]. La réaction de déshydratation s'écrit :



Beaucoup des travaux scientifiques ont été consacré à cette réaction. L'objectif était de mettre au point un catalyseur susceptible de produire l'acroléine avec un rendement élevé et une conversion du glycérol maximal. Nous résumons dans le tableau 1.2 qui suit l'essentiel de ces études.

Il ressort de ce tableau que la déshydratation idéale du glycérol devrait se produire à 250-340°C sur des catalyseurs hétérogènes possédant des propriétés acides de surface tels que les zéolites (modernite), la montmorillonite acidifiée, les oxydes mixtes, et les hétéropolyacides.

La liaison C=C étant cinétiquement plus active que C=O et le point d'ébullition de glycérol de 290°C, la désactivation du catalyseur qui se produit pendant le processus de déshydratation est due à la formation de sous-produits du glycérol, au dépôt de coke. La durée de vie du catalyseur a été améliorée par l'utilisation de glycérol dilué en phase aqueuse. En outre, la sélectivité de la déshydratation du glycérol dans la production d'acroléine est optimisée avec une température suffisante et des conditions partielles de vide.

La réaction était surtout accompagnée par de réactions secondaires conduisant à l'hydroxypropanone, au propanaldehyde, à l'acétaldéhyde, à l'acétone et d'adduits aromatiques volatils [31] ce qui a pour conséquence de former du coke sur le catalyseur. Ces sous-produits qui accompagnent l'acroléine nécessitent une purification par séparation ce qui entraîne des frais supplémentaires et augmente le prix de revient de l'acroléine par ce procédé [32].

Tableau 1.2 : Revue bibliographique sur la déshydratation du glycérol [17-30].

Année	Par	Pays	Meilleur catalyseur	Taux de Conversion du Glycérol(%)	Rendement Acroléine (%)	Sélectivité Acroléine (%)	T (°C)	HHV
1930	Schering Co.	L'Allemagne	Terre/PO ₄ ³⁻	-	80	-	420	-
1948	Hoyt	Les Etats-Unis	Terre/PO ₄ ³⁻	-	72,3	-	286	0,55
1993	Degussa Co.	L'Allemagne	Al ₂ O ₃ /PO ₄ 3-H-ZSM5	100	70,5	70,5	300	0,08
1996	Kao Co.	Le Japon	KHSO ₄	97	79,54	82	280	0,4
2005	Hölderich et al.	L'Allemagne/la France	WO ₃ /ZrO ₂	100	73	73	280	0,14
2005	Hölderich et al.	L'Allemagne/la France	WO ₃ /ZrO ₂	100	73	73	280	0,14
2005	Hölderich et al.	L'Allemagne/la France	WO ₃ /ZrO ₂	100	73-80	73-80	280	0,14
2005	Vogel	L'Allemagne	ZnSO ₄	32	12,16	38	500	-
2006	Sato	Le Japon	H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ /SiO ₂	89,3	84,7	98,3	275	0,56
2007	Kijenski	La Pologne	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	30	30	100	300	0,7
2007	Xu	La Chine	WO ₃ /ZrO ₂	100	65	70	315	-
2007	Xu	La Chine	Nb ₂ O ₅	88	44,8	51	315	-
2007	Martin	L'Allemagne	H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	100	63	63	275	-
2007	N.Shok. Co	Japon	Zr(HPO ₄) ₂	100	63	63	230	-
2007	Shang, Acr. Co	La Chine	ZSM-11	100	82,1	82,1	320	0,34
2008	Ding	La Chine	H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ /C	92,6	69,54	75	330	1
2009	Arda Ülgen	La Turquie	WO ₃ /ZrO ₂	100	74	-	280	-
2013	Busca J et al	la Suède/ l'Italie	NbWAl / Al ₂ O ₃	100	-	71,9	305	0,94
2014	Urbano FJ, et al.		met/ZnO	84	66,8	-		

I.5. L'Hydrogénolyse du glycérol

I.5.1. Introduction

L'hydrogénolyse du glycérol est une réaction chimique permettant de substituer un groupe hydroxyle par un atome d'hydrogène.

Dans le cas du glycérol, son hydrogénolyse en 1,2- et 1,3- propanediol représente un enjeu industriel important. En effet, ces deux diols représentent deux intermédiaires importants que ce soit pour remplacer l'éthylène glycol dans le cas du 1,2-propanediol ou bien dans l'industrie des polymères pour le 1,3-propanediol. Le 1,3-propanediol est particulièrement recherché et est utilisé dans la synthèse des fibres SORONA® de DuPont ou CORTERRA® de Shell, comme un copolymère avec l'acide téréphtalique (PTT =

polytriméthylène téréphtalate) pour des polyesters possédant des propriétés particulièrement remarquables et qui sont d'ores et déjà considérés comme le «nouveau nylon» [33]. La production de propane-1,2-diol est attrayant en raison de son utilisation dans la fabrication de résines de polyester non saturé. Ces deux diols sont également utilisés dans d'autres applications comme fluides fonctionnels (eg. agent antigel), solvant, agent de conservation, additif de peinture,... [34].

I.5.2. Réaction catalytique

L'hydrogénolyse du glycérol implique la dissociation des liaisons C-C et C-O avec addition simultanée de l'hydrogène. Comme le glycérol est riche en oxygène, l'hydrogénolyse C-O est la méthode la plus prometteuse en point de vue valorisation de cette biomasse.

L'étude bibliographique réalisée montre que le mécanisme réactionnel le plus probable de l'hydrogénolyse du glycérol est le mécanisme "déshydratation-hydrogénation" [35,36]. Selon ce mécanisme, les catalyseurs bifonctionnels "acide-métal" sont les plus efficaces et où les sites acides sont responsables de l'étape de déshydratation et les sites métalliques sont responsables de l'étape d'hydrogénation, respectivement comme le montre la figure 1.11 qui suit :

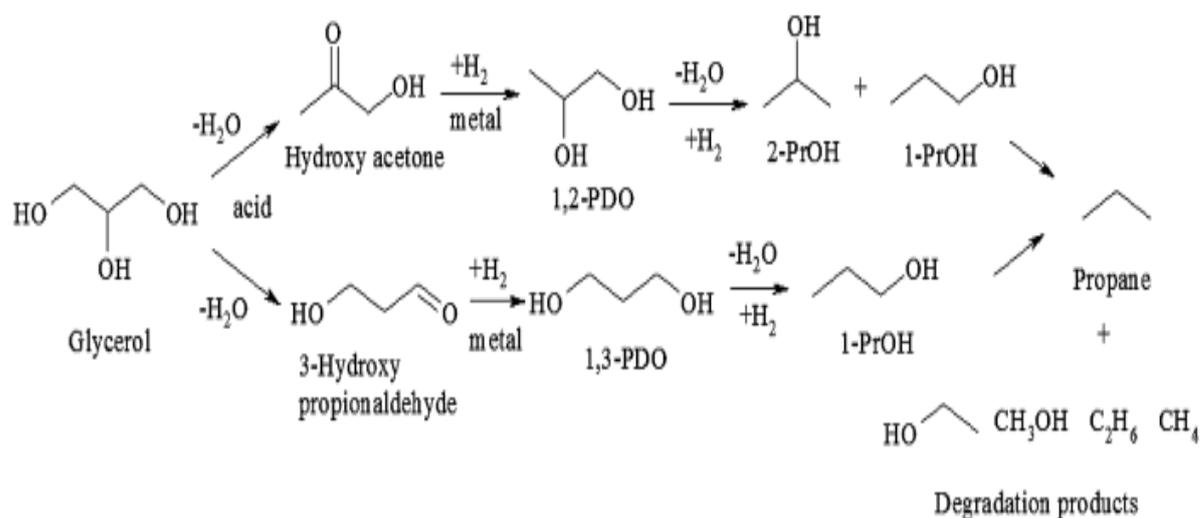


Figure 1.4 : Mécanisme réactionnel de l'hydrogénolyse du glycérol sur catalyseurs bifonctionnel [37].

Le tableau 1.3 suivant résume les principales études réalisées sur l'hydrogénolyse du glycérol en propanediols conduisant à des rendements élevés. Ce tableau montre que les 1,2- et 1,3-propanediol peuvent être obtenus par hydrogénolyse sélective du glycérol en présence

de catalyseurs métalliques supportés. La sélectivité est ici la clé de cette réaction. En effet, en plus du 1,2-et 1,3-propanediol, de l'éthylène glycol ainsi que de l'acide lactique peuvent également être formés. Les paramètres influant sur la sélectivité de la réaction sont essentiellement la nature du catalyseur métallique ainsi que le pH du milieu réactionnel. Les défis scientifiques futurs pour cette réaction sont donc de maximiser l'activité et la sélectivité en diol et réduire la formation des produits gazeux [43].

Tableau 1.3 : Etat de l'art pour la conversion du glycérol en propanols [38-42].

Année	Auteur	Catalyseur	Taux de Conversion du Glycérol (%)	Sélectivité total en Propanols (%)
2010	S-L Hao et al.	Cu-STA/Al ₂ O ₃	90.1	89.7
2010	Esti Van Ryneveld	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	96.2	92.2
2012	Y . Li et al	Pt-HSiW/ZrO ₂	-	90.9
2015	S.S. Priya et al	Pt-HPA/ZrO ₂	99,9	88
2016	Jian Feng et al.	Ru-Co/ZrO ₂	56,2	70,3

CHAPITRE 2 : GENERALITES SUR LES ARGILES

2.1. Les argiles

2.1.1. Généralités

L'argile est une matière première utilisée depuis longtemps dans les différentes activités de la vie humaine. Le mot argile provient du mot grec (Argos) ou de latin (argilo) qui veut dire blanc.

Les argiles sont des roches constituées d'une variété de minéraux très fins, plus ou moins bien définis, et dont la forme est généralement aplatie. Ils sont constitués par des minéraux spécifiques dits argileux. Les espèces les plus fréquentes sont la silice, les silicates non phylliteux, les oxydes, les hydroxydes cristallisés ou amorphes et les carbonatés [44].

Les minéraux argileux sont surtout des silicates d'alumine, dont la forme cristallographique se traduit par l'existence d'empilements de feuillets ou agrégats fibreux, dont la dimension moyenne est de 2 μ m environ [45].

Ils possèdent certaines caractéristiques qui les distinguent en tant que groupe. L'analyse chimique montre que l'argile est composée essentiellement de silice, d'alumine, d'eau et souvent de quantités non négligeables de fer (Fe), magnésium (Mg), et de faibles quantités de sodium (Na), et de potassium (K). D'autres caractéristiques peuvent être citées comme la grande superficie et la réactivité chimique à la surface [46].

Les argiles proviennent toutes de la décomposition de minéraux silicatés qui forment les roches. Cette décomposition appelée aussi altération est réalisée par les agents atmosphériques et principalement l'eau. Les acides organiques produits par l'activité biologique accentuent ce phénomène d'altération. Certains silicates d'alumine donnent des argiles par simple transformation : par exemple les micas en s'hydratant peuvent donner des illites. On les appelle argiles transformées. Ces argiles participent à un cycle pédologique à la fin duquel elles sont entraînées par l'érosion et vont rejoindre des zones de sédimentation. Elles peuvent alors être piégées dans des roches sédimentaires comme les marnes (argiles calcaires) ou des grès (psammites). Lorsque ces roches reviennent à la surface des continents, elles se décomposent en donnant des argiles appelées alors argiles héritées.

Lorsque l'altération continentale est puissante, les minéraux silicatés sont totalement décomposés et l'eau entraîne la silice, l'alumine, le fer et d'autres éléments comme les bases ou les métaux. Ces éléments en solution peuvent se recombinaison et donner naissance à des

argiles dites de néoformation (exemple : smectites, kaolinite...). Cela peut se produire dans le sol, dans le sous-sol ou dans l'eau stagnante. Il y a environ quinze cents variétés d'argiles sur la planète [47].

2.1.2. Les types d'argile

Toutes les argiles sont des silicates hydratés d'alumine à structure en feuillet. On distingue :

- **La Kaolinite** : appelée souvent "argile blanche" tire son nom de la région de Chine où elle fut découverte (Kao-Ling) pour la fabrication de la porcelaine. C'est une argile phylliteuse à deux couches contenant principalement de la silice 48 % et de l'alumine 36,5 %. Elle dispose d'un fort pouvoir couvrant. Elle neutralise les excès d'acidité ou d'alcalinité par régularisation du pH. Elle active les mécanismes de la cicatrisation. Ses capacités d'absorption (passage de substances nutritives depuis l'extérieur dans une cellule) et d'adsorption (pénétration superficielle d'un gaz ou d'un liquide dans un solide) sont bonnes. C'est une argile surfine. En France, elle est extraite en Bretagne et dans la région de Limoges [47].

- **L'illite** : (nom qui vient de "l'Illinois") est une argile assez commune notamment dans les sols. C'est une argile à trois couches. Dérivant des micas blancs, elle est potassique et alumineuse. Son pouvoir d'adsorption est moyen car sa surface développée est "moyenne". Sa couleur varie du gris blanc au brun clair selon la teneur en impuretés métalliques. Elle est composée essentiellement de silice (36,5 %), faiblement dosée en alumine (environ 9 %), à tendance calcique (près de 14 %) et riche en fer (près de 9 %) [47].

Elle est de toutes les argiles celle dont le pouvoir d'adsorption est le plus faible. Elle doit donc être distinguée de la Montmorillonite, argile verte également.

- **La chlorite** : est proche de l'illite dont elle est issue.
- **La Montmorillonite** : ou "Argile verte de Provence", est extraite de la mine de Mormoiron dans le Vaucluse (d'où son nom). Les montmorillonites sont des argiles gonflantes : constituées de trois couches, elles ont la possibilité de modifier l'espace entre les couches par absorption d'eau. Elles ont le plus haut pouvoir fixateur connu chez les argiles. Il en existe des variétés assez nombreuses de couleurs différentes en raison de la présence de métaux. Les smectites sont utilisées pour absorber des graisses ou des liquides qu'elles inhibent. La montmorillonite est une argile phylliteuse à trois couches à forte concentration en silice (48,25 %), bien équilibrée dans sa composition minérale (alumine 11,17 %, magnésium 9,66 %, fer 3,90 %, potassium 3,03 %... calcium, phosphore, sodium, cuivre, zinc, sélénium,

cobalt, manganèse) [47]. C'est l'argile la plus complète quant à ses propriétés thérapeutiques grâce à un très fort pouvoir adsorbant.

Sa région d'extraction et son séchage au soleil provençal lui confèrent certainement une valeur énergétique supérieure à celle des autres argiles en raison de la capacité des minéraux argileux à capter l'énergie pour la restituer. On la trouve sous plusieurs formes, en morceaux, concassée ou en fine poudre.

2.2. Classification des argiles

La classification est basée sur des notions structurales : le nombre de couches octaédriques et tétraédriques. Il existe différentes classifications des argiles, la plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet, on distingue ainsi 3 groupes:

2.2.1. Les argiles phylliteuses ou phyllosilicates

i. Minéraux à 7 Å : Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique il est qualifié de T:O ou 1:1, son épaisseur est d'environ 7Å. C'est l'exemple de la Kaolinite et de l'Halloysite [48] (voir figure 2.1).

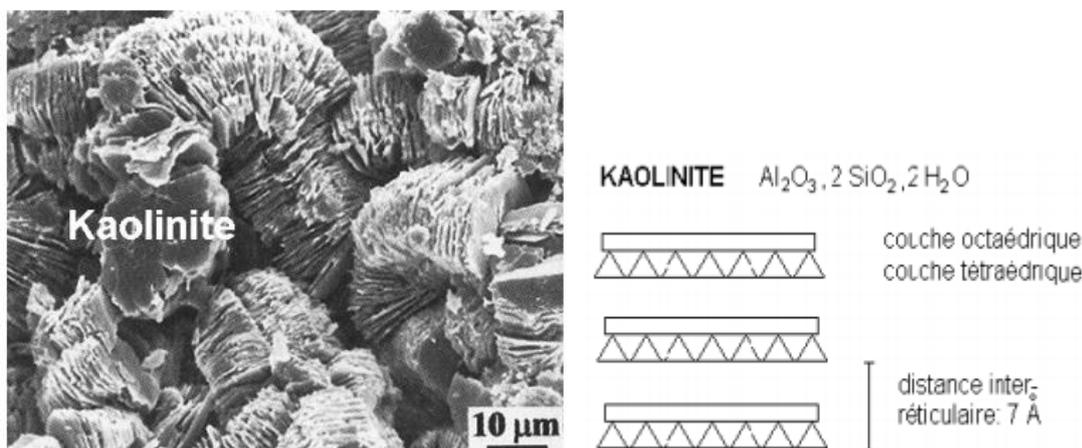


Figure 2.1 : Structure de minérale argileuse (Kaolinite) [49].

ii. Minéraux à 10 Å : Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique, il est qualifié de T:O:T ou de type 2 :1, son épaisseur est d'environ 10Å [48]. C'est l'exemple de la Montmorillonite, de l'Illite et de la Pyrophyllite. (voir figure 2.2).

ILLITE $K Al_2(OH)_2 (Al Si_3(O, OH)_{10})$

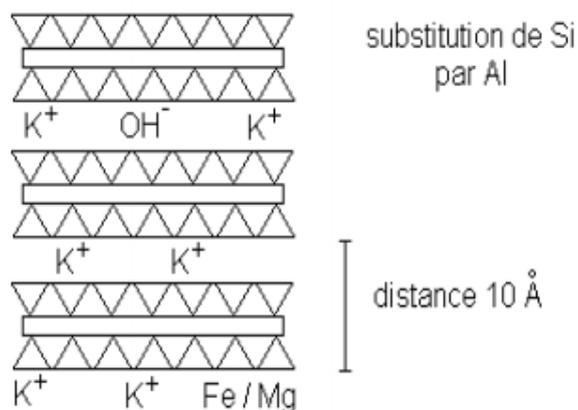


Figure 2.2 : Structure de minérale argileuse (Illite) [49].

iii. Minéraux à 14 Å : Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaire. C'est l'exemple de la Chlorite et de la Smectite. (voir figures 2.3 et 2.4).

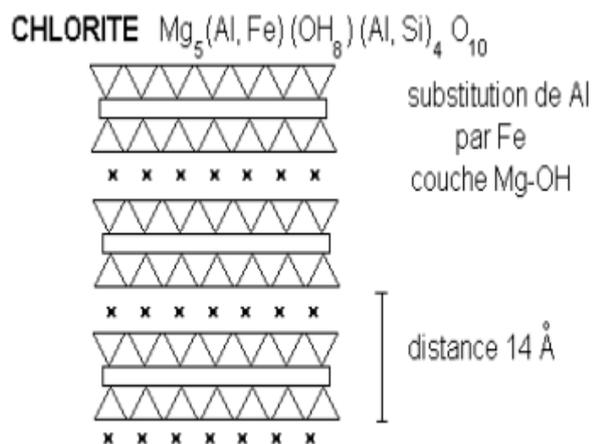
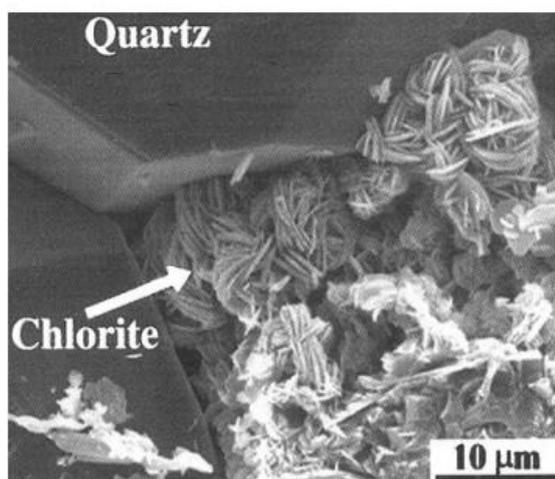


Figure 2.3 : Structure de minérale argileuse (Chlorite) [49].

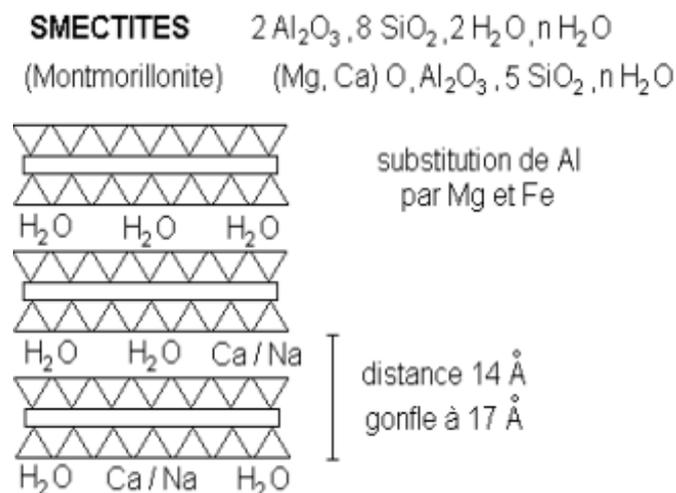


Figure 2.4 : Structure de minérale argileuse(Smectite) [49].

2.2.2. Les minéraux interstratifiés

L'épaisseur du feuillet est variable, ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argile. Trois types d'inter stratification peuvent exister :

i. Structure ordonnée ou régulière : deux types d'argiles A et B se suivent selon une loi simple : AB. AB. AB....C'est le cas de la Réctorite (Pyrophyte, Vermiculite) et de la Coroniste (Chlorite, Chlorite gonflante).

ii. Structure irrégulière : Cette structure ne suit aucun ordre régulier, elle est complètement désordonnée. C'est le cas de la Bravaisite (Illite, Montmorillonite) et de l'Hyrobiote (vermiculite, Biolite).

iii. Structure à couche ségrégé : La structure de ces minéraux est très complexe : c'est l'assemblage de plusieurs paquets de phyllosilicates alternants [50].

2.2.3. Les minéraux fibreux

Les argiles fibreuses regroupent les Sépiolites, l'attapulгите et les Pallagorskites dont la structure est en ruban ou mono dimensionnelle. On les trouve dans les milieux confinés. Le tableau 2.1 suivant résume la classification des principaux groupes minéraux argileux. Cette classification est déduite des travaux de MCKENZIE (1975) et de BRINDLEY (1996) rapportés par la référence [51].

Tableau 2.1 : Classification de principaux groupes de minéraux argileux [51].

Groupe de Minéraux argileux	Espèce minéral	Structure : T-couche tétraèdre O-couche octaèdre
Kaolinites	Kaolinite, Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches T-O T-O
Smectites	Montmorillonite Saponite, Beidellite Nontronite	Minéraux à 3 couches T-O-T T-O-T ↑
Illites Vermiculites Micas	Illite, Vermiculite Muscovite Biotite	H ₂ O Cations
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 4 couches T-O-T-O T-O-T-O
Sipiolites Palygorskites	Sipiolites, (écume de mer) Attapulgite	Minéraux en lattes T-O-T T-O-T T-O-T

Les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite, la beidellite, l'héctorite et la saponite. La charge élevée de ces argiles est due pour l'essentiel à des structures isomorphiques, cette charge est donc permanente, négative et indépendante du pH [51].

2.3. Principales caractéristiques des minéraux argileux

Les principales caractéristiques des minéraux argileux qui influencent le gonflement sont les suivantes :

2.3.1. La densité de charge spécifique

C'est le rapport entre la capacité d'échange cationique CEC et la surface spécifique S de la particule argileuse.

$$\sigma \text{ (meq/m}^2\text{)} = \frac{CEC}{S} \dots\dots\dots (1)$$

La densité de charge spécifique renseigne sur le pouvoir de la particule à repousser les autres particules, cette répulsion étant la capacité de gonflement des minéraux argileux.

L'augmentation de la densité de charge spécifique réduit le gonflement ou la pression de gonflement des matériaux argileux. Cette augmentation entraîne l'attraction des ions, ce qui va provoquer une condensation de la double couche. Donc une diminution de son épaisseur, aussi plus cette concentration est élevée, plus la couche est mince ou comprimée donc induit une diminution de gonflement [50].

2.3.2. La capacité d'échange cationique (CEC)

C'est la capacité d'une argile à échanger des cations. Elle est exprimée en milliéquivalent par 100 grammes d'argile et varie dans le même sens que la densité de charge surfacique. Les caractéristiques de ces argiles sont résumées dans le tableau 2.2.

Tableau 2.2 : Caractéristiques des argiles [52].

Nom	Type	Nombre de feuillets par particule	Diamètre d'une particule μm	Epaisseur d'une particule μm	Surface spécifique en m^2/g	CEC en meq/100g
Kaolinite	1 : 1	100-200	0,1-4	1-10	10-20	3-15
Illite	2 : 1	1-10	0,1-1	0,003-0,01	65-100	10-40
Montmorillonite (smectite)	2 : 1	1	0,1	0,001	700-840	80-150
Chlorite	2 : 1 : 1	1	0,1	0,005	800	10-40

2.3.3. La surface spécifique

Les argiles sont composées d'une surface externe comprise entre les particules et d'une surface interne correspondant à l'espace interfoliaire. L'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel de gonflement plus élevé.

2.3.4. Phénomène de gonflement

Mise en suspension aqueuse, l'argile et plus particulièrement la montmorillonite, fixe une quantité notable d'eau sous différentes formes :

- Sous forme d'eau libre : c'est l'eau qui n'a aucun lien avec l'argile elle s'élimine par évaporation aux conditions atmosphériques normales.
- Sous forme d'eau liée : elle comprend l'eau d'imbition (eau d'humidité) et l'eau interfeuillelet qui augmente ainsi la distance réticulaire [53].

2.4. La bentonite

La bentonite est une argile colloïdale naturelle découverte aux Etats Unis en 1888 à Fort Benton dans le Wyoming, connue aussi sous le terme de terre à foulon. Les gisements de bentonites sont d'origines volcanique et hydrothermale [53].

Elle peut être considérée comme une smectite, étant essentiellement type de phyllosilicate constituée de montmorillonite $(\text{SiO}_2)_m (\text{Al}_2\text{O}_3)_n (\text{H}_2\text{O})_p$ qui contient principalement les cations échangeables suivants : calcium, sodium, magnésium, potassium. Les propriétés de gonflement et de perméabilité des bentonites dépendent étroitement de la nature du cation compensateur [54]. On trouve également d'autres minéraux comme le quartz, le mica, le feldspath, la pyrite ou la calcite.

Par rapport aux autres argiles, la bentonite a la propriété de gonfler au contact de l'eau en donnant un gel plus ou moins épais. Selon leur origine les bentonites présentent des propriétés différentes.

2.5. La Montmorillonite

Les montmorillonites sont des argiles gonflantes : constituées de trois couches, elles ont la possibilité de modifier l'espace entre les couches par absorption d'eau.

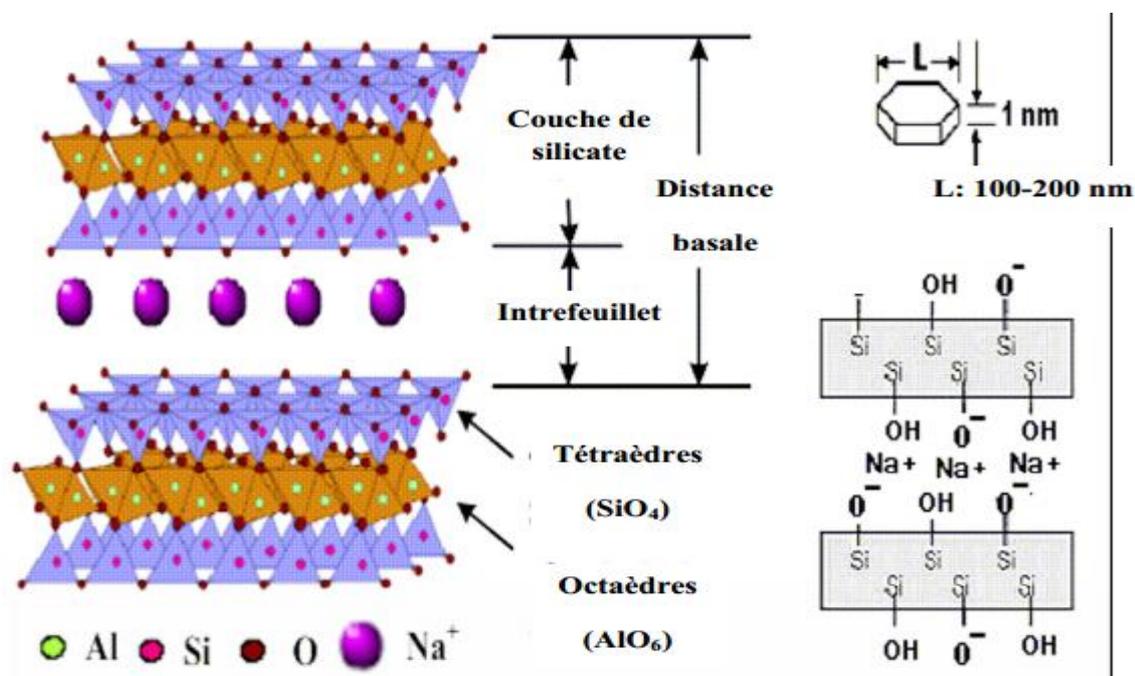


Figure 2.5 : Structure cristallographique de la montmorillonite [55,56].

La couche octaédrique : Cette structure est composée de deux feuillets d'oxygènes ou hydroxyles compacts dans lesquelles des ions d'aluminium, de fer et de magnésium sont incrustés.

La couche tétraédrique : Dans chaque couche tétraédrique, un atome de silice se trouve au centre d'un tétraèdre à équidistance des quatre atomes d'oxygènes ou d'hydroxyles.

Les groupes tétraèdres de silice sont disposés en réseau hexagonal qui se répète à l'infini pour former une feuille de composition $\text{Si}(\text{OH})_4$ [49].

Les montmorillonites possèdent, en plus de leur facteur de forme exceptionnel Longueur / Epaisseur, des feuilles qui sont comprises entre cent et mille dont les propriétés de gonflement sont les plus intéressantes de tous les minéraux de la famille des phyllosilicates. Cette aptitude au gonflement permet leur emploi dans la réalisation de composites. En effet, leur gonflement en milieu aqueux facilite énormément leur modification en matériaux inorganiques organophiles.

2.5.1. Microstructure de la montmorillonite

Les montmorillonites ont la particularité de présenter différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation [57]. Nous présentons dans cette partie les différents "objets" caractéristiques de cette structure multi-échelle. Ces différentes unités structurales sont représentées schématiquement sur la figure 2.7 suivante :

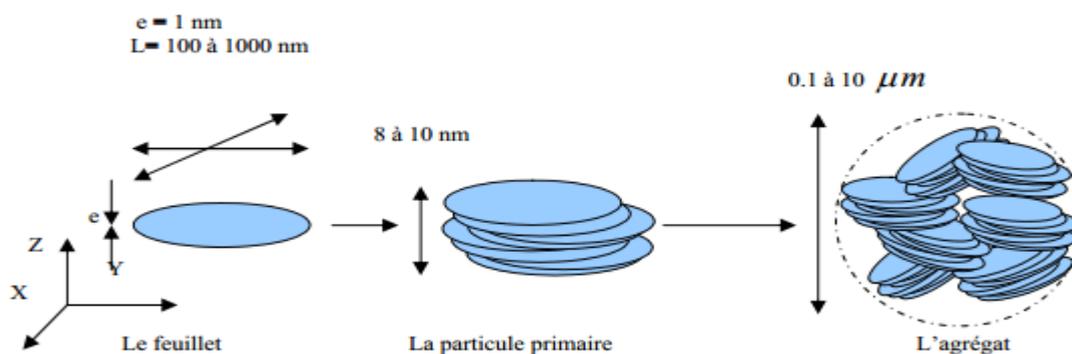


Figure 2.6: Structure multi-échelle de la montmorillonite [53].

a. Le feuillet

Les feuillets sont les unités structurales de base définissant la nature minéralogique, l'appartenance au type d'argile, les propriétés physico-chimiques ainsi que le comportement macroscopique. La charge d'un feuillet varie de 0,2 à 0,6 électron par maille, selon la localisation des substitutions et le taux d'occupation des couches octaédriques. La montmorillonite possède environ 0,3 à 0,4 électron par maille. On emploie généralement les termes de montmorillonite "calcique" et de montmorillonite "sodique" pour faire référence à la nature de ces cations [53].

b. La particule primaire

Les particules constituent le premier niveau d'organisation elles sont caractérisées par un empilement de feuillets identiques parallèlement à leur plan de base. Les forces de cohésion entre feuillets sont plus faibles que celles existant au sein du feuillet. Si on considère les principales espèces minéralogiques la structure de la particule observée dans un plan perpendiculaire au plan des feuillets peut se présenter suivant trois grands types d'empilements: Empilement ordonné, empilement semi-ordonné (ou désordre translationnel) et empilement désordonné (ou désordre turbostatique) [53].

c. L'agrégat

C'est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont une taille qui varie de 0,1 à 10 microns.

Cette structure multi-échelle développe différents niveaux de porosité, qui expliquent l'aptitude de la montmorillonite au gonflement. L'adsorption d'eau se fait à plusieurs niveaux : par l'hydratation des cations au sein des galeries et des porosités interarticulaires et interagrégats.

2.5.2. Champ d'application de la montmorillonite:

La montmorillonite possède des propriétés importantes telles que le gonflement et la capacité d'échange cationique. Pour cela, elle connaît un champ d'application très varié :

- Dans l'industrie chimique, elles amorcent certaines réactions (Alkylation de phénols [54], dimérisation et oligomérisation d'alcènes [55], synthèse d'aldéhydes [56], formation d'esters [57].
- Les montmorillonites possèdent des capacités d'adsorption très poussées : elles servent à clarifier les eaux souillées, dégraisser les laines par piégeage des impuretés.

- Utilisées comme source de silice et d'alumine, les montmorillonites forment les minéraux de base de l'industrie des matériaux de construction, des réfractaires, des isolants.
- Les montmorillonites sodiques servent à épaissir un grand nombre de liquides : eau douce, eau salée, solvants alipha+tiques, huiles végétales, glycols.
- Exploitée comme charge minérale, l'argile joue un rôle important dans la papeterie et l'industrie du caoutchouc [57].
- Dans les industries pharmaceutiques et médicales, elle constitue la base des pansements stomacaux et intestinaux. Leurs propriétés absorbantes permettent la fabrication de médicaments à effets retardés. Les smectites en particulier interviennent dans la fabrication de nombreux cosmétiques : savons et shampoings, pommades, crèmes dentifrice où elles remplacent les matières grasses.
- Dans le forage comme fluide de forage.
- Dans le domaine de la dépollution, la bentonite connaît un vaste champ d'application visant soit la dégradation des composés organiques polluants soit leur transformation en des produits moins nocifs [58, 59].
- En chromatographie comme phase stationnaire [60].
- En travaux publics dans l'aménagement des barrages et des routes [61].

2.5.3 Modifications physico-chimiques de la montmorillonite

- Traitement acide :

L'effet de l'attaque par l'acide sulfurique sur les caractéristiques physicochimiques des argiles dépend fortement des conditions du traitement (concentration de l'acide, température, temps de contact...). L'utilisation de solution d'acide concentré à des températures relativement élevées pendant de longues durées conduit généralement à une destruction profonde du réseau cristallin de l'argile avec la formation de quantité importante de silice amorphe. L'attaque de l'argile par l'acide se déroule selon un mécanisme bien déterminé qui commence par l'adsorption de l'acide sulfurique sur la surface du solide pour conduire à la substitution des ions échangeables par les protons. Les protons échangés diffusent ensuite vers les sites actifs du solide activé où les réactions chimiques se produisent (coupure de liaisons chimiques existantes et formation d'autres liaisons). Les produits solubles de ces réactions chimiques sont par la suite désorbés dans la phase liquide [62-63]. L'attaque chimique

s'accompagne d'une dissolution progressive du solide qui peut conduire ensuite à la dislocation, voir l'effondrement, sous des conditions sévères d'attaque, du réseau cristallin et la formation de la silice amorphe [64-67]. Les cations structuraux de l'argile (Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+}) sont remplacés, au cours de l'attaque acide, par des protons H^+ pour conduire à une augmentation substantielle de l'acidité de surface de l'argile.

Tavani et al [68], ont étudié l'adsorption de l'acide sulfurique sur les argiles du type smectite dans le but de préparer des adsorbants pour la dépollution des effluents industriels liquides.

Concernant l'emploi des argiles activées comme catalyseurs acides, il a été montré que l'activité catalytique de ces argiles dépend de la nature de l'acide utilisé dans l'étape d'attaque. Les argiles activées à l'acide sulfurique sont dotées d'une activité catalytique plus importante que celles qui sont traitées par les acides nitrique et chlorhydrique. Cette activité plus importante a été attribuée à l'acide sulfurique restant adsorbé à la surface de l'argile au moment de l'activation [69].

➤ Intercalation et pontage

Le terme intercalation décrit l'insertion réversible d'une espèce chimique entre les feuillets de la montmorillonite. Dans ce processus, les cations Na^+ de la montmorillonite seront échangés par des polycations métalliques simples ou mixtes, ces derniers s'insèrent entre les feuillets en formant des ponts afin d'obtenir une argile intercalée microporeuse à structure rigide avec un grand espacement interfoliaire. L'espacement basal d_{001} dépend de la taille des molécules du polycation métallique impliqué. Cette intercalation entraîne une perturbation des propriétés géométriques, chimiques, électroniques et optiques de la montmorillonite. Les liaisons entre polycation et montmorillonite varient largement du type dipolaire Van der Waals (pseudophysorption), au type métallique et ionique.

Dans l'étape de pontage, les molécules du polycation seront transformées, par calcination, en piliers oxydes. L'argile intercalée et calcinée est une argile pontée.

S. Barama [70] dans ces travaux de thèse, a réalisé une étude bibliographique à ce sujet. Elle rapporte que c'est G.W. Brindley et col. et D.E.W. Vaughan et col. qui ont été les premiers auteurs ayant réalisé le pontage de la montmorillonite avec un polycation d'aluminium. elle rapporte également de différents cations, autres que l'aluminium, ont servi aux pontages de la montmorillonite, parmi lesquels : Zr, Ti, Fe, Cr, Ga, V, Si, Bi, Ni, Mg, La, Pb.

CHAPITRE 3 : METHODES DE PREPARATION DE CARACTERISATION DES CATALYSEURS ET TESTS CATALYTIQUES

3.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons, en premier lieu, les différentes méthodes suivies pour la préparation des catalyseurs à partir de la bentonite et la modification des matériaux argileux utilisés dans le présent travail. Ensuite nous allons décrire les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de nos matériaux: mesure de la capacité d'échange cationique (CEC), la diffraction aux rayons X (DRX), la fluorescence aux rayons X (FRX) et la spectroscopie IR à transformée de Fourier (IRTF). Enfin nous terminons ce chapitre par la description du dispositif expérimental qui nous a servi à la mesure de l'activité catalytique des catalyseurs préparés dans la conversion du glycérol.

3.2. Préparation de la montmorillonite activée

Pour la préparation de la montmorillonite activée nous avons suivi deux étapes :

- Purification de la bentonite et récupération de la fraction montmorillonite,
- Préparation de la montmorillonite activée par l'acide sulfurique H_2SO_4

L'argile brute utilisée pour la préparation des catalyseurs provienne du gisement de bentonite de Roussel (Maghnia). L'analyse chimique de cette argile est donnée dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1: Analyse chimique de l'argile brute

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	MnO	ZnO ₂	ZrO ₂	PAF
%	56,92	15,30	4,90	2,15	1,67	1,25	0,23	0,08	0,06	0,02	17,42

PAF : perte au feu à 1000°C

3.2.1. Purification de la bentonite

La purification de la bentonite se fait par sédimentation et consiste à éliminer les impuretés cristallines (quartz, feldspath.....) et les grosses particules mais aussi à obtenir une faible taille de particules.

Pour la sédimentation, une masse d'argile naturelle (environ 100 grammes) est mise dans un volume de l'eau distillée puis soumis à une agitation vigoureuse jusqu'à l'homogénéisation complète de la suspension, puis laisser décanter pendant 3 jours dans une éprouvette de 2 litres. La fraction correspondant au 2/3 de la partie supérieure des particules en suspension est séparée et filtré avec une pompe à vide suivi par séchage à 100°C dans une étuve pendant 5 jours. Le résidu sec et finalement broyé. La taille des particules obtenues devrait être inférieur à 2 μm d'après des travaux précédents par utilisation de cette même méthode de purification. Cette fraction est la fraction montmorillonite présente dans l'argile initiale.

3.2.2 Préparation d'une montmorillonite homoionique sodique :

Le traitement préliminaire de la montmorillonite naturelle par homoionisation sodique consiste à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium tous identiques. Les échantillons de montmorillonites sont donc traités pendant 78 h par une solution de NaCl 1M sous agitation, après centrifugation les impuretés cristalline et des sels résiduels sont éliminés ensuite par un lavage à l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un test négatif en présence de nitrate d'argent. Le produit résultant est ensuite séché à l'étuve à 100°C pendant 24 heures.

3.2.3. Activation par l'acide sulfurique

L'activation acide comprend le traitement de la montmorillonite sodique avec une solution d'acide (H_2SO_4) dans le but d'augmenter la surface spécifique, la porosité et l'acidité de la surface.

Elle fait augmenter la surface spécifique par la désagrégation des particules de l'argile, l'élimination de plusieurs impuretés minérales et l'enlèvement des cations de la couche octaédrique. Le processus d'activation acide détruit une partie de la structure d'argile, il enlève le fer, l'aluminium et le magnésium de la couche octaédrique. La vitesse de dissolution de la feuille octaédrique est un processus de premier ordre qui augmente non seulement avec l'augmentation de la concentration d'acide, la température et le temps de contact, mais aussi l'augmentation de la teneur en Mg feuille octaédrique .

Un volume donné d'une solution aqueuse d'acide sulfurique 1M est ajouté à 7g de montmorillonite préalablement séchée. Ce volume est calculé de façon à obtenir des concentrations de 5% ; 10% ; 15% ; 20% en masse d'acide par rapport à la masse de

montmorillonite. On ajoute au mélange de l'eau distillé jusqu'à avoir un rapport solide/liquide =1/4.

Le mélange est agité pour 03 heures à 60°C, filtré et lavé plusieurs fois avec l'eau distillée puis séché à l'étuve à 100°C durant toute la nuit. Le produit est ensuite broyé modérément dans un mortier en agate.

La calcination de la montmorillonite acidifiée a été fait à une température de 400 °C pendant 3h dans un four avec une vitesse de chauffage de 5°C / min.

Le tableau 3.2 résume le mode opératoire quantitatif de la préparation de la montmorillonite acide calculé par gramme de montmorillonite

Tableau 3.2 : Préparation de la montmorillonite acide à différentes concentrations massiques.

Concentration (%)	5	10	15	20
Volume de H ₂ SO ₄ à 1M (ml)	0,51	1,02	1,53	2,04
Volume de H ₂ O ajoute (ml) par gramme de montmorillonite	3,49	2,98	2,47	1,96
mole H ⁺ / g de mont.	1,02 10 ⁻³	2,04 10 ⁻³	3,06 10 ⁻³	4,08 10 ⁻³

3.3. Préparation du catalyseur bifonctionnel 1%Pt/montmorillonite activée avec la méthode d'imprégnation

L'imprégnation est la plus simple technique de préparation, elle est extensivement utilisée pour préparer des catalyseurs à base de platine supporté.

Le terme imprégnation dénote un procédé par lequel un certain volume d'une solution aqueuse ou non aqueuse contenant un composé de platine est adsorbé dans les pores d'un oxyde inorganique.

Pour la préparation des catalyseur avec 1% de platine, 0,106 g du sel précurseur, H₂(PtCl₆) 6H₂O (produit Merck) sont dissous dans 5ml d'eau distillé. On ajoute à ce volume, 4g de montmorillonite activé à l'acide 20% et calciné.

L'imprégnation sous agitation dure environ 2h. L'excès de solvant est ensuite évaporé très lentement sur un bain de sable puis séché dans une étuve durant une nuit à 100°C.

Le catalyseur résultant est ensuite calciné dans un four programmable à 400°C pendant 3 heures avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min.

3.4. Techniques de caractérisation des catalyseurs

3.4.1. Mesure de la capacité d'échange cationique CEC:

La mesure de la capacité d'échange cationique est réalisée par titration acido-basique. Pour ce faire, une masse d'échantillon donnée (généralement 0,05 g) est traitée à l'aide d'un volume donné d'une solution de NaOH à 0,01M (20 ml) pendant un temps suffisant pour que l'échange cationique se fasse complètement entre les cations présents à la surface de l'échantillon et les anions OH⁻ de la solution de soude. Après filtration et lavage, l'excès d'anions OH⁻ en solution est ensuite dosé à l'aide d'une solution acide HCl à 0,01M en présence de quelques gouttes de phénolphthaléine. L'acidité de surface de l'échantillon est calculée alors selon l'équation :

$$\text{Acidité de surface (mmole de H}^+/\text{gramme)} = \frac{20 \text{ ml} - V_{\text{HCl}} \text{ (ml)}}{\text{Masse de l'échantillon (g)}} * 10^{-2} \dots\dots\dots(2)$$

3.4.2. Spectrométrie de Fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence aux rayons X est utilisée pour déterminer la composition chimique des différents échantillons de la montmorillonite. Cette technique d'analyse est réalisée dans le laboratoire de physique fondamentale et appliquée (Université de Blida 1). L'appareil utilisé est de marque PANalytical Epsilon3-XL.

La spectrométrie de fluorescence X est une technique permettant l'analyse élémentaire, c.-à-d. que l'on peut savoir quelle quantité on a de tel ou tel atome. Globalement, on place l'échantillon à analyser sous un faisceau de rayons X. Sous l'effet des rayons X, l'échantillon «entre en résonance» et réémet lui-même des rayons X qui lui sont propres - c'est la fluorescence. Si l'on regarde le spectre en énergie des rayons X fluorescents, on voit des pics caractéristiques des éléments présents, on sait donc quels éléments on a, et la hauteur des pics permet de déterminer en quelle quantité.

3.4.3. Diffraction des rayons X

La diffraction de rayons X (XRD) est souvent utilisée pour caractériser la dispersion ou l'exfoliation des feuillets d'aluminosilicate. Cette technique permet de mesurer l'espacement entre les feuillets. Les spectres de diffraction aux grands angles sont souvent acquis sur une fenêtre de 1 à 30° ($d_{001} = 0,3 \text{ nm à } 8,8 \text{ nm}$), et de la position des pics peuvent être déduites les caractéristiques d'espacement. Lorsqu' aucun pic n'est observé, cela n'est pas nécessairement caractéristique d'une structure exfoliée. Une absence de pic peut aussi indiquer une structure désordonnée, et donc la perte de la structure en couches. L'absence de pic peut aussi être due à une trop grande distance d'espacement des feuillets.

Cette technique est utilisée afin de caractériser les différentes parties cristallines présentes dans certaines familles de polymères étudiés. La diffraction se produit lorsque la condition de Bragg est réalisée.

En vue d'évaluer quantitativement les minéraux contenus dans notre échantillon de la montmorillonite activée analyse faire par pareil.

Le protocole opératoire est le suivant : les échantillons ont été finement broyés.

Le remplissage des portes échantillons a été réalisé du côté arrière de l'évidement. Cette précaution a été dans le but de permettre une répartition statique des grains et d'éviter une orientation préférentielle des plans de diffraction.

Le principe de la DRX est basé sur la loi de **Bragg** :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \dots\dots\dots(3)$$

Où

λ : longueur d'onde (cm^{-1}).

n : nombre de plan.

d : distance réticulaire.

θ : angle de diffraction.

Les rayons X ont permis des progrès essentiels dans le domaine de la cristallographie des argiles et, on conséquence, dans celui de leur détermination minéralogique.

3.4.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Les bandes d'absorption infrarouges correspondent à des transitions d'énergie de rotation de vibration moléculaire.

Dans les conditions normales de température et de pression, les atomes et les groupements fonctionnels sont soumis en permanence à des mouvements de vibration correspondants à des élongations ou des déformations de liaisons.

La matière irradiée par une radiation Infrarouge absorbera de l'énergie à chaque fois que la fréquence de l'onde incidente et de celle de l'un des mouvements de vibration rentrent en résonance. Ces mouvements de vibration sont décomposés en modes normaux. Chaque mode normal est considéré par une fréquence de vibration. Pour que ces modes soient actifs en IR, il faut qu'il y ait variation du moment dipolaire du système ou de la molécule. Le moment dipolaire est lié à un déplacement du barycentre des charges positives et négatives.

Quand la fréquence du rayonnement correspond à une fréquence de vibration des molécules exposées, il se produit un phénomène d'absorption. Ceci se traduit par un pic d'absorption sur le spectre en absorbance.

Le spectre infrarouge est donc porteur d'information sur la nature des liaisons chimiques caractéristiques du matériau, il permet d'identifier des composés organiques, d'analyser la présence d'espèces adsorbées ou greffées, ou encore d'étudier l'évolution d'un matériau en fonction d'un paramètre expérimental.

L'analyse par spectroscopie infrarouge de notre argile a été faite dans le laboratoire de recherche chimique physique moléculaire et macromoléculaire (LCPMM). L'appareil utilisé est un spectrophotomètre de marque Jasco FTIR-410 piloté par un microordinateur, les spectres ont été réalisés entre 4000 et 500 cm^{-1} . La méthode de préparation consiste à obtenir des pastilles par compression des échantillons avec du bromure de potassium (KBr).

3.5. Tests catalytiques

Réactions de déshydratation du glycérol

Les performances catalytiques des catalyseurs préparés sont testées dans la réaction de déshydratation du glycérol. Il s'agit ici de la montmorillonite activée par acidification à différents concentrations d'acides. Les tests sont effectués en phase gazeuse et à pression atmosphérique. La figure 3.3 présente un schéma du dispositif expérimental.

Le réacteur est constitué d'un tube en acier de 30 cm et de 1,5 cm de diamètre. La masse catalytique est placée dans le réacteur « en sandwich » entre deux lits de matériaux inertes (anneaux en céramiques). Le réacteur est placé dans un four tubulaire. La température du four est réglée à l'aide d'un régulateur de température et un thermocouple placé à proximité du catalyseur. Le réacteur est alimenté d'une solution de glycérol à 10% via une pompe doseuse. À la sortie du réacteur, les produits de la réaction sont condensés à travers un réfrigérant à eau.

Le dispositif expérimental permet de traiter le lit catalytique avec un gaz inerte pendant le préchauffage. Le glycérol 99,5% a été fourni par la société ITW AppliChem (Darmstadt) Allemagne.

Les conditions opératoires sont :

Température de réaction : 280°C,

Masse de catalyseur : 400 mg,

Débit de la solution aqueuse à 10% de glycérol : 2,5 ml / heure.

La réaction est arrêtée après un temps moyen de 30 minutes ce qui correspond à 1ml de produits condensés récupérés environ.

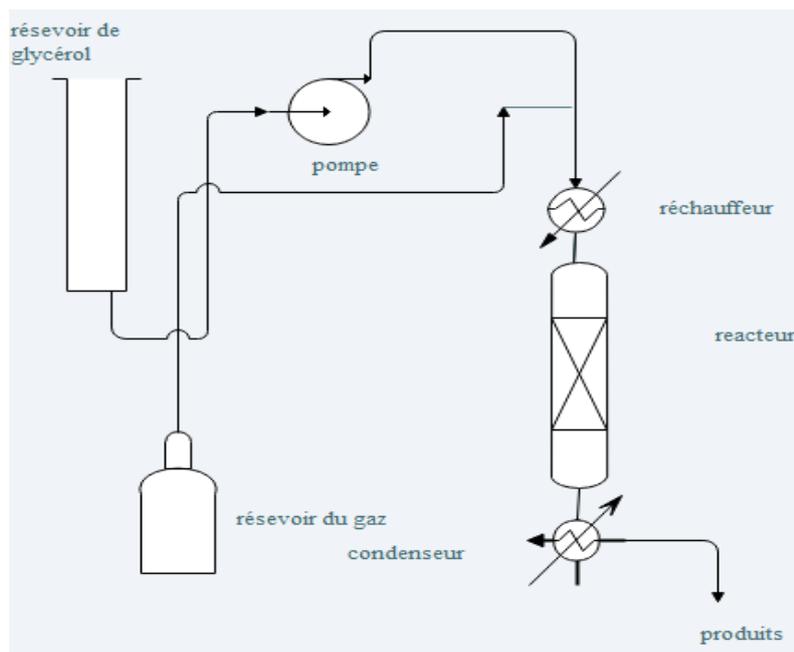


Figure 3.1 : Schéma du dispositif expérimental pour la déshydratation du glycérol.

Réactions de hydrogénolyse du glycérol

Cette réaction est réalisée dans les mêmes conditions opératoires de la réaction de déshydratation mais sur le catalyseur bifonctionnel Pt/montmorillonite activée. Avant la réaction de hydrogénolyse de glycérol, le catalyseur subit in situ une réduction sous flux d'hydrogène (débit : 2 l/h) à 300°C durant 2 heures.

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 intérieure 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 (hélium) de 20ml/min et une pression de 120kPascal
- Programmation du four :

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

La durée d'une analyse chromatographique est d'environ 15 minutes. Un exemple de chromatogramme est donné dans l'annexe. L'identification de tous les produits de la réaction étant impossible, nous nous sommes limités aux produits majoritaires et dont l'étalon est disponible au niveau du laboratoire. Il s'agit principalement des produits suivants :

Produits :	Temps de rétention
2-propanol :	1,77
Acétone :	1,85
1-propanol :	1,98
1-2-propanediol :	3,661
Ethylène glycol :	8,18
Acroléine :	8,58
Glycérol :	8,85

3.6. 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 :

$$(T.C)_t = \frac{\text{nombre de mole du glycérol (finale-initial)}}{\text{nombre de mole du glycérol initiale}} * 100$$

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 :

$$(S_i) = \frac{\text{nombre de moles du produit}}{\text{nombre de mole du glycérol converti}} * 100$$

CHAPITRE 4 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

4.1. Caractérisation des catalyseurs

4.2. Capacité d'échange cationique CEC

La titration acido-basique de la montmorillonite activée avec les différentes concentrations d'acide sulfurique a conduit aux résultats présentés dans le tableau 4.1 et la figure 4.1 qui suivent :

Tableau 4.1 : Résultats des mesures de l'acidité de surface par titration acido-basique

Echantillon	Mont.5%	Mont.10%	Mont.15%	Mont.20%
Vol HCl (ml)	16,7	16,5	16,4	16,2
Acidité (mmole/g)	0,66	0,70	0,72	0,76

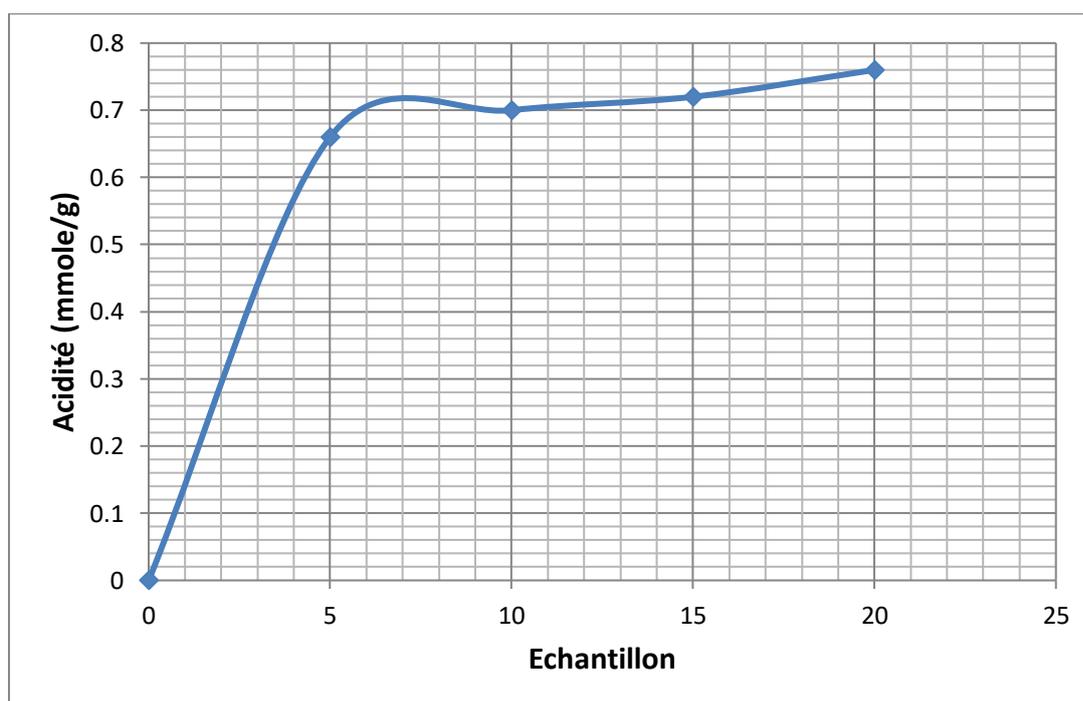


Figure 4.1 : Evolution de l'acidité de surface de l'échantillon en fonction du taux d'acidité de l'activation.

Ces résultats montrent qu'avec seulement une concentration de 5% (correspond à 102 meq/100 g d'argile), 66 meq de H^+ /100 grammes de montmorillonite ont été échangés avec les actions échangeables de l'argile soit un taux d'échange d'environ 65%. Lorsqu'on

augmente la concentration de l'acide jusqu'à 20%, le taux d'échange augmente jusqu'à 75% environ. Afin de limiter la destruction du réseau cristallin de l'argile, nous avons adopté des conditions douces d'activation (température ambiante, concentration de l'acide faible) et par conséquent ne permettent pas d'atteindre la capacité maximale d'échange que l'on pourrait atteindre.

En effet, l'effet de l'attaque par l'acide sulfurique sur les caractéristiques physicochimiques (acidité, surface spécifique, porosité,...) des argiles dépend fortement des conditions du traitement (concentration de l'acide, température, temps de contact...). L'utilisation de solution d'acide concentré à des températures relativement élevées pendant de longues durées conduit généralement à une destruction profonde du réseau cristallin de l'argile avec la formation de quantité importante de silice amorphe. L'attaque de l'argile par l'acide se déroule selon un mécanisme bien déterminé qui commence par l'adsorption de l'acide sulfurique sur la surface du solide pour conduire à la substitution des ions échangeables par les protons. Les protons échangés diffusent ensuite vers les sites actifs du solide activé où les réactions chimiques se produisent (coupure de liaisons chimiques existantes et formation d'autres liaisons).

Les argiles ont la propriété de fixer de façon réversible (échangeable) des cations contenus dans les solutions environnantes. La capacité d'échange cationique de la montmorillonite est sa capacité à échanger des cations susceptibles d'être substitués (Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , ou Mg^{2+}) par d'autres présents dans une solution. Dans notre cas, la montmorillonite a été traitée pour la rendre monoionique (Na^+). La capacité d'adsorption de la surface de la montmorillonite dépend largement des dimensions des particules, des liaisons rompues et des défauts présents. Cette capacité augmente avec la diminution de la grandeur des particules. Cette capacité d'échange cationique est considérée de manière globale et concerne à la fois les cations de l'espace interfoliaire, les cations de surface et de bordure de feuillets. Les mesures expérimentales de cette capacité d'échange effectuées pour la montmorillonite et pour la kaolinite mettent en évidence l'influence du pH de la solution et de la température. Cette capacité se trouve typiquement dans un intervalle de 80 à 150 meq/100 g.

Cette quantité augmente avec la concentration de la solution d'attaque. Compte tenu du mécanisme d'attaque [71] une partie de l'acide sulfurique, adsorbé à la surface du solide, assure l'échange des cations métalliques de l'argile contre les protons H^+ avec la formation de sulfates métalliques qui sont solubles dans la solution d'attaque. Pour valider ce mécanisme nous avons déterminé les compositions chimiques des argiles après leur activation acide.

4.3. Composition chimique déterminée par Fluorescence X

L'analyse élémentaire présentée dans le tableau 4.2 montre que l'argile locale brute est relativement riche en silice et en calcium. La présence du potassium (K) peut être attribuée à l'existence de la minérale illite dans l'argile.

Les résultats du tableau justifient l'attribution "aluminosilicates" aux argiles par les proportions élevées de SiO_2 et Al_2O_3 .

La valeur du rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la bentonite brute est égale à 3,72. Cela peut s'expliquer par la forte teneur en SiO_2 . Certains auteurs présentent ce rapport comme étant l'indice caractéristique de la montmorillonite lorsque sa valeur varie entre 2 et 5,5. L'activation d'une manière générale entraîne :

- une augmentation de la teneur en SiO_2 et de l'aluminium.
- une diminution de la teneur en P_2O_5 et en CaO .
- pas de changement de la teneur en TiO_2 , MnO et de ZrO_2 .

L'augmentation du pourcentage de silice est due à la disparition relative des autres composés de l'argile considérée

Tableau 4.2 : Composition chimique de la montmorillonite (gisement de Maghnia).

Désignation	Mont brute	Mont. 5%	Mont.10%	Mont.15%	Pt /mont.20%
SiO_2	56,92	59,94	58,07	59,42	59,85
Al_2O_3	15,30	16,54	15,57	16,03	16,45
Fe_2O_3	4,90	4,82	4,85	4,90	5,00
CaO	2,15	1,04	1,00	1,26	1,21
K_2O	1,67	1,69	1,59	1,69	1,69
Na_2O	1,29	1,2	0,97	0,65	-
MgO	2,31	2,18	1,50	1,86	1,33
P_2O_5	1,25	0,59	0,57	0,63	0,24
TiO_2	0,23	0,24	0,23	0,23	0,24
MnO	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
ZnO_2	0,06	0,04	0,05	0,05	0,04
ZrO_2	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
PtO	-	-	-	-	1,68
Perte au feu à 1000°C	13,82	11,62	15,32	13,18	12,17

La perte au feu indiqué sur le tableau 4.2 est déduite par différence centésimale.

4.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge, appliquée aux matériaux argileux, permet de différencier entre les molécules d'eau d'hydratation et les hydroxyles de constitution et de suivre les changements structuraux au cours de l'activation acide. Le spectre IR de l'argile locale brute est pris comme référence pour essayer d'interpréter toutes éventuelles modifications structurales au niveau des argiles activées par l'acide sulfurique.

Les spectres IRTF obtenus sur les échantillons de l'argile brute, l'argile activée avec 5% et 15% d' H_2SO_4 et l'échantillon 1%Pt/montmorillonite.20% sont représentés sur la figure 4.2.

Les bandes de vibration à $3626,47\text{ cm}^{-1}$ et à $917,90\text{ cm}^{-1}$ correspondent respectivement aux modes d'élongation et de déformation de [Al-OH-Al] et sont caractéristiques d'une argile dioctaédrique [71]. Le massif d'absorption vers 3400 cm^{-1} et la bande de déformation à 1630 cm^{-1} sont caractéristiques des vibrations de l'eau d'hydratation de l'argile.

La bande la plus intense à $1045,63\text{ cm}^{-1}$ est attribuée au mode d'élongation des liaisons [Si-O] des couches tétraédriques de la montmorillonite et celles à $538,11$ et $474,4\text{ cm}^{-1}$ sont caractéristiques respectivement aux modes de déformation des liaisons [Si-O-Al] et [Si-O-Si] [72,73].

On ne note pas de différences entre les spectres de l'argile brute et ceux de l'argile traitée à l'acide. Ce résultat suppose que l'activation effectuée dans des conditions très douces n'a pas affecté la structure du réseau du matériau argileux. On note par contre un léger épaulement vers 2500 cm^{-1} caractéristique du groupement S-OH et qui apparaît dans les échantillons traités à l'acide. Cette bande ne figure pas sur le spectre de l'argile brute.

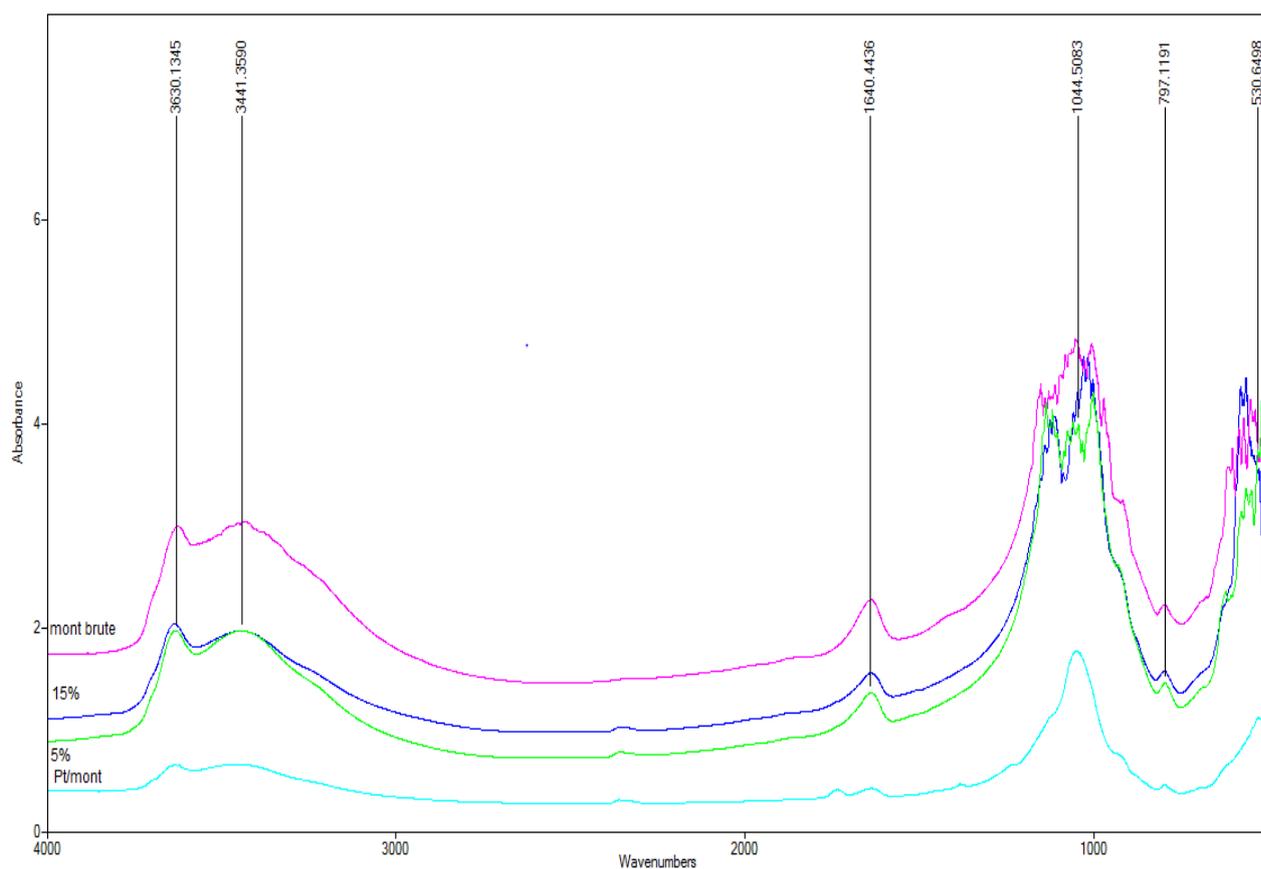


Figure 4.2 : Spectres FTIR des échantillons de montmorillonite brute, activée (5%,15%) et Pt/montmorillonite.20%

Le tableau 4.3 suivant résume les principales bandes spectrales obtenues sur nos échantillons ainsi que leur attribution [72,73].

Tableau 4.3 : Attribution des modes de vibration de valence et de d'élongation des différents échantillons de montmorillonite

Groupements probables	Mont brute	Mont. 5%	Mont.15%	Pt/Mont.20%
Al-OH-Al	3626,47	3630,13	3636,69	3627,44
Fe3+-OH	3451,94	3451,14	3448,28	3449,13
H-O-H	1638,30	1640,44	1638,53	1637,36
Si-O	1152,29	1137,63	1140,10	
Si-O	1045,63	1044,51	1046,59	1050,37
Al-OH-Al	917,90	931,14	986,65	
Cristoballite	795,60	797,11	798,41	798,02
Si-O-Mg/Mg-OH	603,23	605,92	580,22	
Si-O(Al)	538,11	530,64	531,29	529,23

Ce tableau montre qu'il y a les mêmes groupements dans la montmorillonite brute et la montmorillonite acidifiée (5%,15%). L'argile principalement montre des bandes vibration d'Al-OH et de Si-O-Si à 3594 et 1034 cm^{-1} respectivement et des bandes d'étirement et de flexion d'H-O-H à 3416 et 1636 cm^{-1} . Les bandes d'absorption à 878, 525 et 464 cm^{-1} appartiennent aux vibrations de Si-O-Si (Al), Si-O-Fe et Si-O-Mg respectivement.

Toutefois, les bandes attribuées aux groupements Si-O, Al-OH-Al et SiO-Mg et Mg-OH dans l'échantillon Pt/montmorillonite sont près atténuées.

4.5. Diffractions des Rayons X

Les résultats de réflexion obtenus pour les échantillons d'argile brute, activée à l'acide (5% et 15%) et l'échantillon Pt/mont.20% sont donnés dans la figure 4.3 dans un domaine en 2θ compris entre 10 et 55°. Nous n'avons malheureusement pas pu avoir les réflexions pour 2θ inférieur à 10° et ce à cause de la limite de l'appareil utilisé. Cette limite de l'appareillage nous empêche d'observer la réflexion du plan d_{001} caractéristique de la montmorillonite purifiée généralement observée vers $2\theta = 7^\circ$ à 8° correspondant à une distance interlamellaire de l'ordre de 12 à 13Å [74].

D'autres raies de diffraction sont observées qui révèlent la présence de quartz comme principale impureté [75]. Nous remarquons que l'intensité de ce pic caractéristique du quartz situé à 2θ de $26,6^\circ$ diminue nettement après le traitement d'acidification de la montmorillonite. Le pic de kaolinite à $2\theta=27^\circ$ est plus intense pour l'échantillon Pt/mont.20% par rapport les autres échantillons. On note également sur cette échantillon un pic à $2\theta=54^\circ$ attribué à la présence de PtO_2 .

Le traitement d'acidification n'affecte pas donc la structure cristalline de la montmorillonite, ceci est en accord avec les résultats d'analyse par IRTF, les cations échangeable de la structure de la montmorillonite sont donc remplacées par les ions H^+ suite au traitement d'acidification.

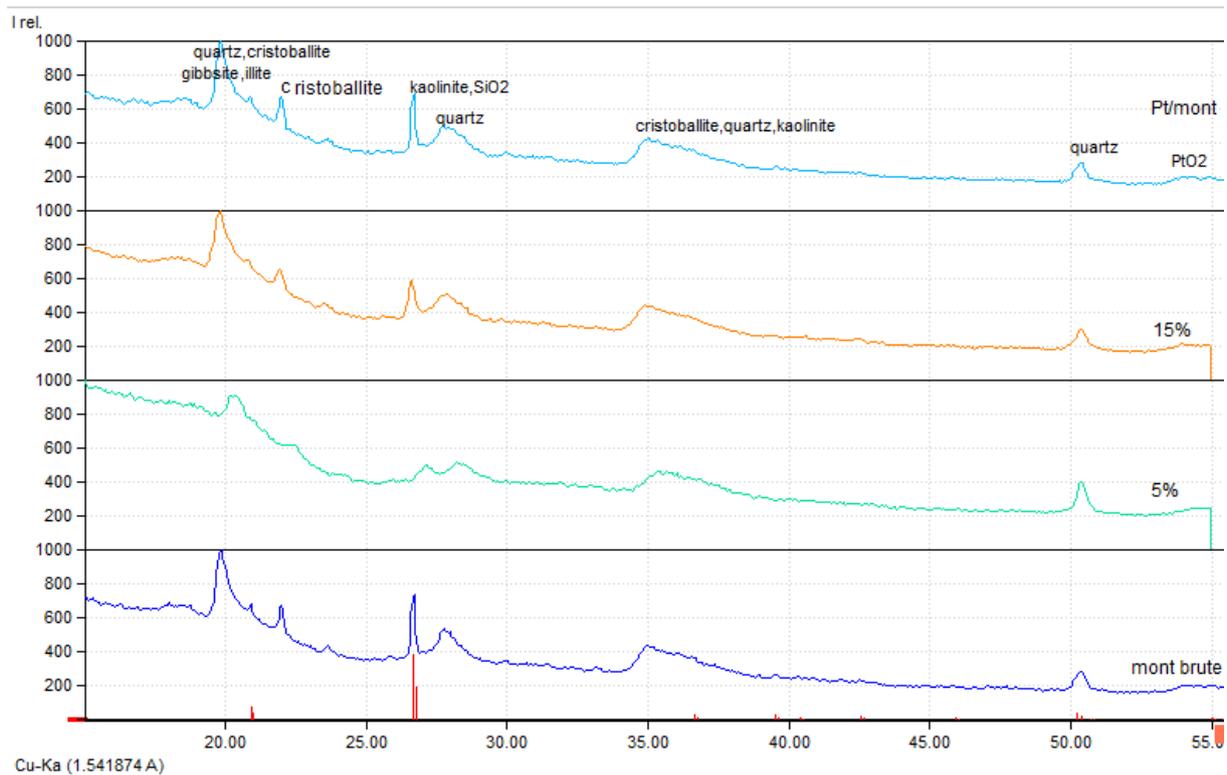


Figure 4.3: Diffractogrammes DRX des montmorillonites : mont brute, activée (5%, 15%), Pt/mont.20%.

4.6. Résultats des tests catalytiques:

Les tests catalytiques de conversion du glycérol ont été effectués à 280°C à pression atmosphérique avec une vitesse spatiale de 6,25 ml/h/g de catalyseur. Les résultats de ces tests sont regroupés dans le tableau 4.4 et la figure 4.4.

Le taux de conversion est très important et augmente légèrement lorsque la concentration en acide lors de l'activation augmente. Les produits de la réaction que nous avons pu identifier majoritairement sont l'éthylène glycol et l'acroléine. L'acétone et le propanol 1 et 2 sont également présents mais avec des sélectivités faibles.

Tableau 4.4 : Conversion du glycérol et sélectivité des produits de la réaction sur montmorillonite activée à l'acide sulfurique à différentes concentrations. (Temp.:280°C, concentration du glycérol 10%, VVH : 6,25 ml/h/gramme de cat.)

Catalyseur	Conversion (%)	Sélectivité (%)					
		Propanol-2	Acétone	Propanol-1	Ethylène Glycol	Acroléine	Autres
5%	75,9	3,9	5,2	5,7	51,4	18,9	14,9
10%	77,3	4,5	4,5	7,1	27,4	24,9	23,4
15%	82,5	6,8	3,2	5,6	23,7	54,2	6,7
20%	86,7	6,5	7,0	9,8	19,9	22,9	29,2
Pt/mont.20%	81,5	3,5	2,8	4,4	36,5	19,9	29,2

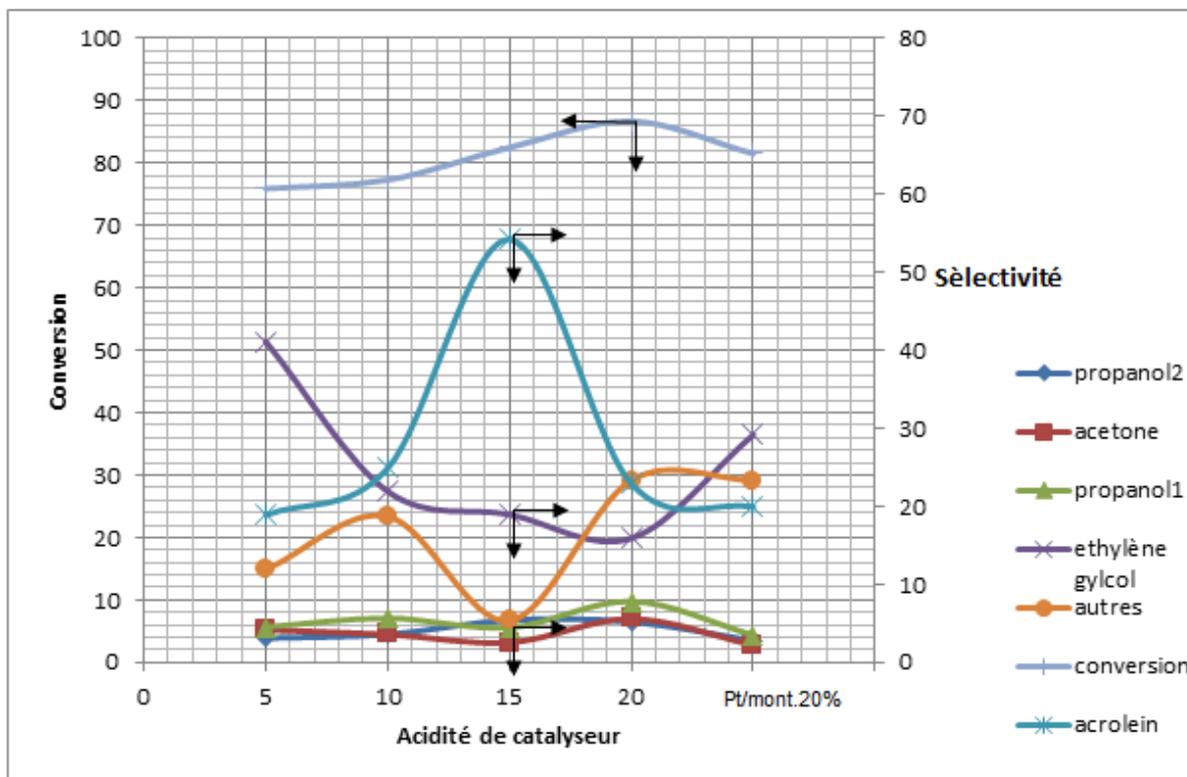


Figure 4.4 : Evolution de taux de conversion de glycérol et des sélectivités en produits en fonction de l'acidité du catalyseur.

La formation de l'acroléine et de l'hydroxyacetone s'explique par l'utilisation d'un catalyseur à caractère acide selon le mécanisme réactionnel schématisé par la figure 4.4 qui suit [76]. Lorsque le groupe hydroxyle secondaire du glycérol est protoné, une molécule d'eau est éliminée du glycérol conduisant à la formation du 3-hydroxypropanal. Ce dernier, hautement instable, subit une deuxième réaction de déshydratation pour conduire à l'acroléine. En revanche, lorsqu'un des groupes hydroxyles primaires du glycérol est protoné, l'acétol ou l'hydroxyacetone est majoritairement formé. Le contrôle de la sélectivité de la réaction repose donc ici sur la capacité du catalyseur à protoner soit l'hydroxyle primaire soit l'hydroxyle secondaire du glycérol. Le schéma suivant résume ce mécanisme possible de la conversion primaire du glycérol.

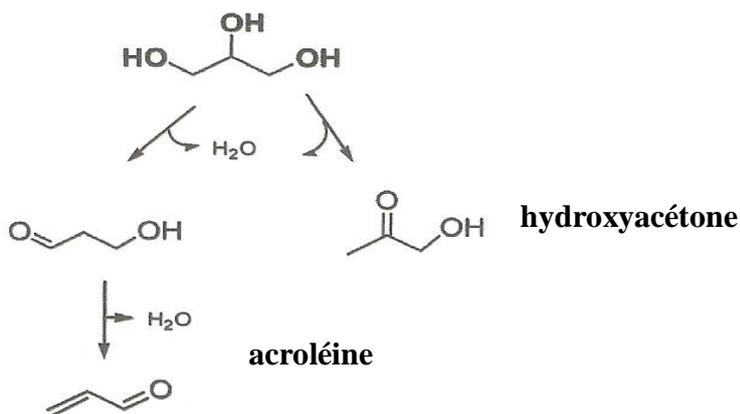


Figure 4.5: Schéma du mécanisme réactionnel conduisant à la formation de l'acroléine et à de l'hydroxyacétone à partir du glycérol sur des catalyseurs acides [76].

Dans notre cas, on note la formation d'acétone qui pourrait provenir de la conversion secondaire de l'hydroxyacétone selon le schéma présenté sur la figure 4.5 qui suit [77] :

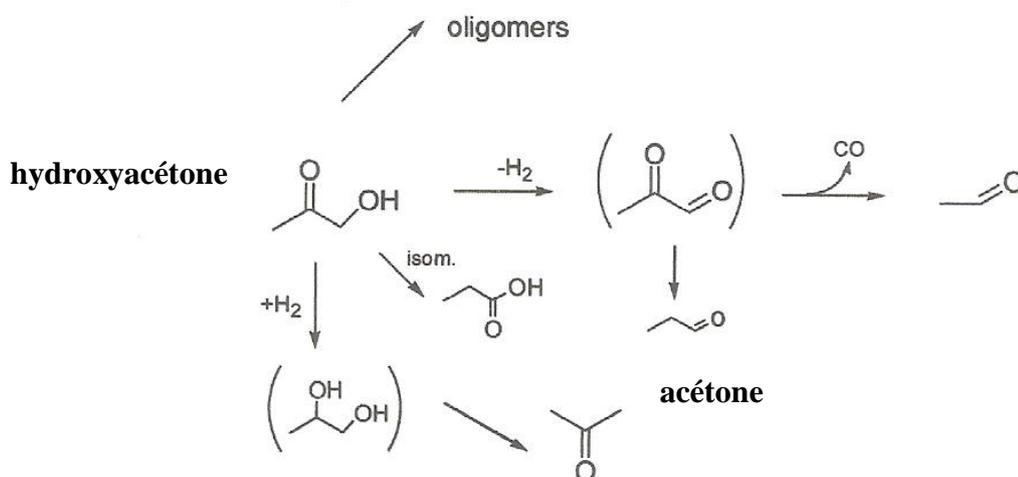


Figure 4.6 : Schéma du mécanisme réactionnel conduisant à la formation de l'acétone à partir de l'hydroxyacétone [77].

Pour expliquer la formation de l'éthylène glycol (éthane-1,2-diol) et du propanol 1 et 2 , il faut admettre que sur des catalyseurs acides et en phase gazeuse glycérol/eau, le glycérol peut être converti à travers une série de réactions incluant la déshydratation, le cracking et le transfert d'hydrogène le tout catalysé par les sites acides du catalyseurs. Ainsi, l'éthylène glycol peut se former suite à la coupure de la liaison C-C primaire du glycérol alors que la

formation du propanol 1 et 2 peut provenir d'une double déshydratation du glycérol suivie d'une hydrogénation par de l'hydrogène issu in situ du reformage du glycérol.

Beaucoup d'autres produits de la réaction n'ont pas pu être identifiés comme les produits issus de la polymérisation, d'aromatisation et d'isomérisation. Ces réactions peuvent dans nos conditions expérimentales avoir lieu sur des catalyseurs acides avec présence d'une phase métallique tel que démontré par A.Corma et al. [77].

CONCLUSION

Cette étude avait pour objectif l'étude de la déshydratation catalytique du glycérol sur des catalyseurs à base de montmorillonite activée à l'acide sulfurique à différentes concentrations et dans des conditions opératoires douces (pression atmosphérique, température ambiante). Des essais d'hydrogénolyse du glycérol avec pour objectif la production de diol, sur un catalyseur 1%Pt/montmorillonite activée ont été également entrepris.

Les résultats des mesures de la CEC montrent qu'avec les conditions opératoires d'activation adoptées, l'équilibre de l'échange cationique est rapidement atteint avec des concentrations faibles en acide sulfurique. Cette équilibre se situe autour de 70 à 75 meq/100 grammes d'argile et concerne essentiellement les cations de surface facilement échangeables. Des conditions plus sévères permettraient d'atteindre la capacité d'échange maximal mais contribuera à la destruction du réseau de l'argile (échange entre les cations Al^{3+} octaédriques).

Les résultats de la CEC sont renforcés par les résultats de CPG qui montrent une conversion presque constante de glycérol pour tous les catalyseurs.

Les caractérisations réalisées par IRTF et diffraction aux rayons X réconfortent les résultats obtenus avec une activation acide douce.

Ces montmorillonites activées ont montré une grande activité catalytique dans la conversion du glycérol. L'acroléine et l'éthylène glycol sont les produits majoritairement obtenus avec des sélectivités respectives de 54 et 23% sur le catalyseur montmorillonite activé avec 15% d'acide sulfurique. Des produits comme l'acétone et les propanols sont également produits avec des rendements plus faibles.

Ces résultats nous conduisent à conclure que beaucoup de réactions secondaires ont lieu en même temps que la réaction principale recherchée à savoir la déshydratation primaire du glycérol qui devrait conduire majoritairement à l'acroléine.

D'un autre côté, et avec le catalyseur 1%Pt/montmorillonite activée, les mêmes résultats catalytiques sont obtenus alors que c'est l'hydrogénolyse du glycérol qui est recherchée pour produire les diols par substitution d'un groupement OH par un proton. Nous tenterons dans le futur d'approfondir cette partie de l'étude en travaillant en milieu hydrogéné tout en essayant de minimiser d'étudier l'effet de la dilution aqueuse du glycérol qui certainement doit également jouer un rôle important dans les mécanismes d'oxydation conduisant à des produits oxygénés.

REFERENCES

- [1] Y. Zheng, X. Chen, Y. Shen, *Chem. Rev.* 108 (2008) 5253–5277.
- [2] D. Arntz, A. Fischer, M. Höpp, S. Jacobi, J. Sauer, T. Ohara, T. Sato, N. Shimizu, H. Schwind, *Acrolein and Methacrolein*, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH (2007) 329–346.
- [3] César A.G. Quispe, Christian J.R. Coronado, João A. Carvalho Jr. *Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 27 (2013) 475–493.
- [4] A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski, F. Lindner, *Green Chemistry* 10, vol 1 (2008) 13.
- [5] C. S. Miner, N. N. Dalton, *Glycerol*, Reinhold Pub. Corp. (1953) 6.
- [6] M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi, C. Pina, *Ang. Chemie* 119 (2007) 4516.
- [7] K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrielleorganische Chemie*, VCH Verlag Weinheim, 4th edition (1994) 325.
- [8] K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrielleorganische Chemie*, VCH Verlag Weinheim, 4th edition (1994) 224.
- [9] M. A. Paisley, *Kirk-Othmer, Enc. Ch. Tech.* 3 (2003) 68.
- [10] M. Pagliaro, M. Rossi, *The Future of Glycerol*, RSC Green Chemistry Book Series, 2nd edition (2010).
- [11] S. Bagheri et al., *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 41 (2015) 113–127.
- [12] W. G. Etzkorn, S. E. Pedersen, T. E. Snead, *Kirk-Othmer, Enc. Ch. Tech.* 1 (2002) 265.
- [13] C. W. Smith, *Acrolein*, John Wiley New York (1962) 46.
- [14] K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrielleorganische Chemie*, VCH Verlag Weinheim, 4th edition (1994) 310.
- [15] L. Liu, X. P. Ye, et J. J. Bozell, *A comparative review of petroleum-based and bio-based acrolein production*, *ChemSusChem*, vol. 5, no. 7 (2012) 1162–1180.
- [16] S. Bagheri et al., *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 41 (2015) 117–119.
- [17] French Patent 695 931 to Schering-Kahlbaum A.G (1930).
- [17] E. Hoyt, T. H. Manninen, US Patent 2 558 520 to US Industrial Chemicals Inc (1948).
- [19] A. Neher, T. Haas, D. Arntz, H. Klenk, W. Girke, US Patent 5 387 720 to Degussa A.G (1995).
- [20] J. L. Dubois, C. Duquenne, W. H. Hoelderich, F Patent 2882052 to Arkema S.A (2005).
- [21] J. L. Dubois, C. Duquenne, W. H. Hoelderich, J. Kervennal, F Patent 2882053 to Arkema S.A (2005).
- [22] J. L. Dubois, C. Duquenne, W. H. Hoelderich, F Patent 2884818 to Arkema S.A (2006).
- [23] C. Duquenne, A. Ulgen, S. Sabater, W. F. Hölderich, J.-L. Dubois, J. Kervennal, *Symposium presentation, 1st IUPAC Conference on Green-Sustainable Chemistry in Dresden, September 10-15 (2006)*.
- [24] A. Ulgen, W. F. Hoelderich, *Proceedings of ICC-14 Pre-Symposium in Kyoto, July 8-12 (2008)*.
- [25] X.Z. Li, CN Patent 101 070 276 A to Shanghai Huayi Acrylic Acid Co (2007).
- [26] E. Tsukuda, S. Sato, R. Tajahashi, T. Sodesewa, *Cat. Comm.* 8 (2007) 1349.
- [27] S.H. Chai, H.P. Wang, Y. Liang, B.Q. Xu, *Green Chem.* 9 (2007) 1130.

- [28] S. H Chai, H.P Wang, Y. Liang, B.Q Xu, J. Catal. 250 (2007) 342.
- [29] L. Ning, Y. Ding, W. Chen, L. Gong, R. Lin, Y. Lu, Q. Xin, Chin. J. Catal. 29 (2008) 212.
- [30] M. Massa et al., Journal of Catalysis 307 (2013) 176.
- [31] Miranda BC, Chimentão RJ, Santos JBO, Gispert-Guirado F, Llorca J, Medina F, et al., Conversion of glycerol over 10% Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst, ApplCatal B vol 147 (2014) 464–480.
- [32] Haider MH, D'Agostino C, Dummer NF, et al., The effect of grafting zirconia and Ceria onto alumina as a support for silicotungstic acid for the catalytic dehydration of glycerol to acrolein, Chemi.–a Eur J ,vol20(6) (2014) 1743–1752.
- [33] Daniela Zanchet, Catalysts for glycerol hydrogenolysis: production of glycols from biomass derivatives, Workshop BIOEN de Pesquisa FAPESP-Sao Paulo, 6-7 November 2012.
- [34] Gabriele Centi, Rutger A. van Santen, Catalysis for Renewables: From Feedstock to Energy Production (2007) 241.
- [35] M. Tamura, Y. Amada, S. Liu, Z. Yuan, Y. Nakagawa, K. Tomishige, J. Mol. Catal. A: Chem. 388–399 (2014) 177–187.
- [36] Y. Amada, Y. Shinmi, S. Koso, T. Kubota, Y. Nakagawa, K. Tomishige, Appl. Catal. B 105 (2011) 117–127.
- [37] Y. Amada, H. Watanabe, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Okumura, K. Tomishige, J. Phys. Chem. C 116 (2012) 23503–23514.
- [38] S.S. Priya, V.P. Kumar, M.L. Kantam, S.K. Bhargava, K.V.R. Chary, RSC Adv.4 (2014) 51893–51903.
- [39] Samudrala Shanthi Priya, Vanama Pavan Kumar, et al., Applied Catalysis A: General 498 (2015) 88–98.
- [40] Esti Van Ryneveld, The hydrogenolysis of glycerol to lower alcohols, 2010.
- [41] Shun-Li Hao, Wei-Cai Peng, Ning Zhao, Fu-Kui Xiao, Wei Weia, Yu-Han Sun, Hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol catalyzed by Cu-H₄SiW₁₂O₄₀/Al₂O₃ in liquid phase, J Chem Technol Biotechnol 85 (2010) 1499–1503.
- [42] Jian Feng, Youquan Zhang, Wei Xiong, Hao Ding, Bai He, Hydrogenolysis of Glycerol to 1,2-Propanediol and Ethylene Glycol over Ru-Co/ZrO₂ Catalysts, Catalysts 2016 vol 6, 51 (2016).
- [43] Daniela Zanchet, Catalysts for glycerol hydrogenolysis: production of glycols from biomass derivatives, Workshop BIOEN de Pesquisa FAPESP-Sao Paulo, 6-7 November 2012.
- [44] S. Caillere, S. Henin, Minéralogie des argiles, Masson et Cie (1963).
- [45] G. Millot, Géologie des argiles, Tomel Masson (1954).
- [46] G. M. Hernandez, Etude Expérimentale de la sorption d'eau et du gonflement des argiles par Microscopie à Balayage Environnementale (ESEM) et l'analyse digitale d'images, Thèse de doctorat (2002) 17.
- [47] Jean-Luc Petit et al., L'argile, son utilisation en arboriculture, Arbo Bio Infos.
- [48] A. DECAREAU, Matériaux argileux structure, propriété et application, ouvrage collectif Société français de minéralogie des argiles, PARIS (1990).
- [49] Feng J, Xu B, Jiang W.D, Xiong W, Wang J.B, Hydrogenolysis of glycerol on supported Ru-Co bimetallic catalysts, Adv. Mater. Res. 549 (2012) 297–300.

- [50] BOUTARFA Mustapha, Caractérisation physique et rhéologique de la bentonite de Maghnia, Mémoire de Magister, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed BOUDIAF(2012).
- [51] Adel BENCHABANE, Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles polymères. Effets de l'ajout de polymères, Thèse de Doctorat.
- [52] Belhalfaoui Belkacem Fayçal, Etude de l'élimination des métaux lourds en solution aqueuse par une bentonite et une cellulose modifiées, thèse de doctorat (2010).
- [53] J. Fripiat, Chimie physique des phénomènes de surface, Edition Masson et Cie(1990).
- [54] J. M. Watts, L. M. Schenk, , U.S. Patent US23,360,573(1967).
- [55] J. M Adams., A. Bylina., S. H. Graham, Clay Minerals, 16 (1981)315.
- [56] J.A. Ballantine., J.H. Purnell., J. M. Thomas, European Patent Appl. EP0,0031,252 (1981)
- [57] R. Gregory., D. J. H. Smith., D. J. Westlake, , Clay Minerals, 18, (1983)431.
- [58] Y.H. Shen., Water Research, 36 (2002) 1107.
- [59] J. Ojiang, C. Cooper, S. Ouki., Chemosphère, 47 (2002) 711.
- [60] P. Meunier, Vineta., Bull. Soc. Chim. Biol, 25 (1943) 327.
- [61] J. Ambroise, these de doctorat, Université de Lyon (1984).
- [62] H. L. Bohn, B. L. McNeal, G. A. O'Connor, Quimica del suelo, Editorial Limusa, México, 1993.
- [63] S. Yariv, H. Cross, Geochemistry of colloid systems, Springer-Verlag, Berlin, 1979.
- [64] A. Gannouni, A. Bellagi, J. Soc. Chim. Tunisie, 2001, 4, 1357.
- [65] G.J. Ross, Can. Mineral, 1968, 9, 522.
- [66] A. Numan, E. W. Charles, Clays Clay Miner., 1969, 17, 169.
- [67] D. R. Taylor, D. B. Jenkins, Transactions, 1988, 282, 1901.
- [68] E. L. Tavani, C. Volzone, Ceramica, 1999, 45, 133.
- [69] U. Rodseanglung, S. Laosooksathit, 31st Congress on Science and Technology of Thailand, 2005.
- [70] S. Barama, these de doctorat 2011, USTHB, Alger.
- [71] J.M. ADAMS, Synthetic Organic Chemistry Using Pillared, Cation-Exchanged and Acid-Treated Montmorillonite, Catalysts-A Review, Applied Clay Science 2 (1987) 309-342.
- [72] Alexane C., Morel P., Bouffant L., Sur les spectres d'adsorption infrarouge des minéraux naturels, Bull. Soc. Fr. Céram., 71 (1966) 3-38.
- [73] DERAFA Garmia, Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques, Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas-Setif-1-, Algerie (2014).
- [74] E. L. Tavani, C. Volzone, Ceramica, 1999, 45, 133.
- [75] P. Pushpaleta, S. Rugmini, M. Lalithambika, Appl. Clay Sci., 2005, 30, 141
- [76] E. Tsukuda, S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, Catalysis Communications, 8, (2007) 134.
- [77] A. Corma, G.W. Huber, L. Sauvanaud, P. O'Connor, J. of catalysis, 257,(2008) 163-171.

APPENDICE A

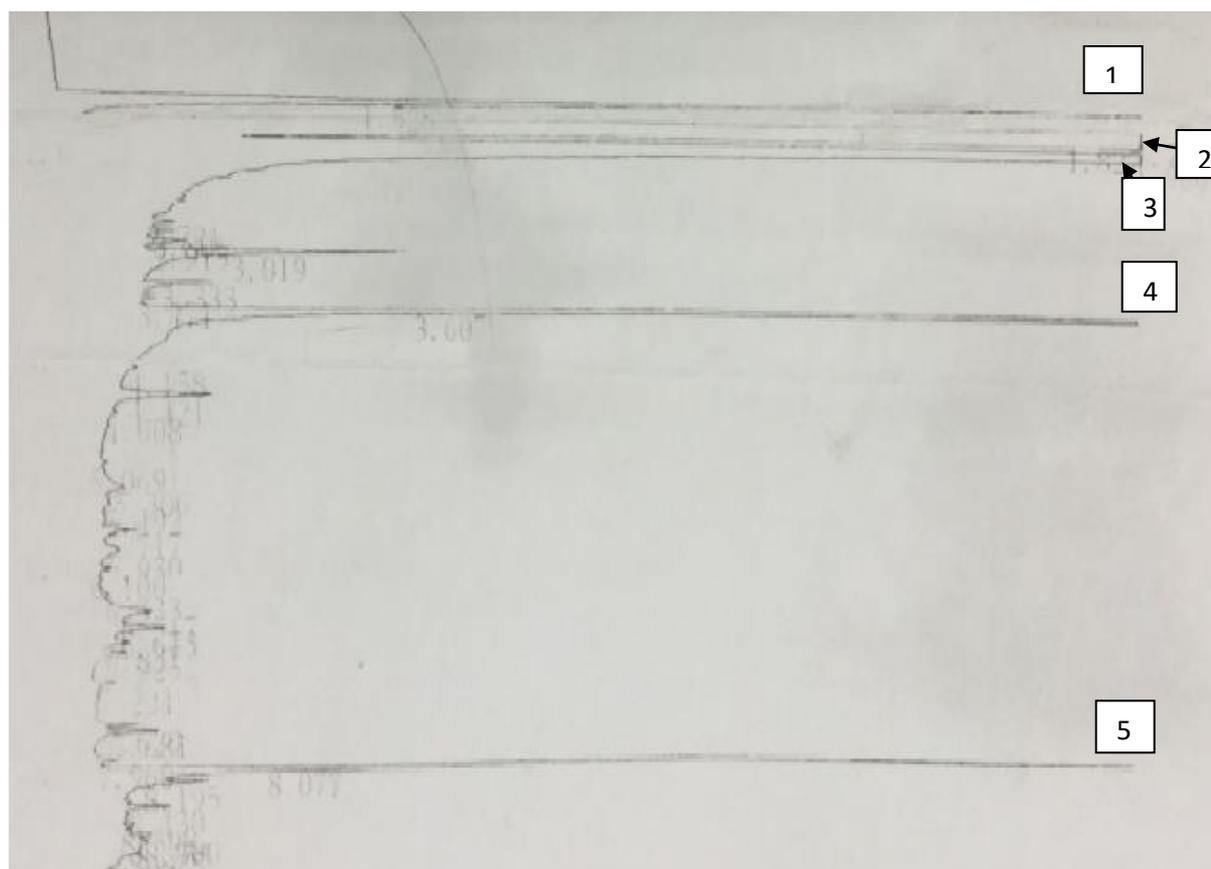


Figure A1 : Résultats de CPG du mélange des produits

Tableau A1 : Résultats des produits.

No.	Temps de retention	Concentration	Produit
1	1,76	26,5	2-propanol
2	1,82	33,6	Acétone
3	1,96	35,5	1-propanol
4	3,61	1,71	1-2-propanediol
5	8,07	1,06	Ethylène glycol

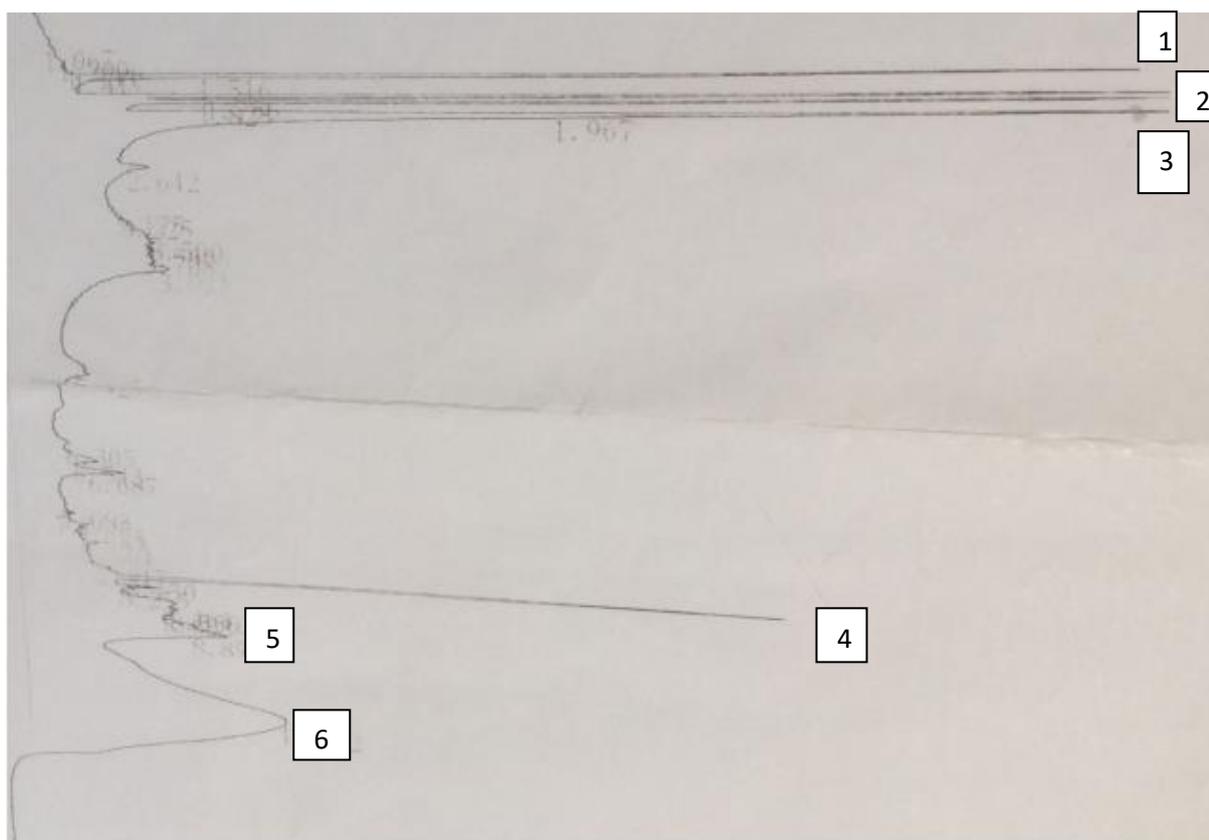


Figure A2 : Résultats de CPG du mélange des produits

Tableau A2 : Résultats des produits.

No.	Temps de retention	Concentration	Produit
1	1,78	5,63	2-propanol
2	1,86	6,08	Acétone
3	1,99	8,47	1-propanol
4	8,19	17,28	Ethylène glycol
5	8,61	19,90	Acroléine
6	8,78	13,29	Glycérol