

SCIENCES ET TECHNOLOGIES

Ecole doctorale « Sciences de la matière, du Rayonnement et de l'Environnement »

Unité de catalyse et chimie du solide (UCCS) U.M.R.-C.N.R.S. 8181

Thèse de doctorat

Spécialité : « Molécules et Matière Condensée »

Valorisation du glycérol vers l'acide glycolique *via* le glycéraldéhyde

Par **Ayman EL ROZ**

Soutenue le vendredi 14 décembre 2018 devant le jury composé de :

Mme. Karine VIGIER	Professeur des Universités, Université de Poitiers	Rapporteurs
Mme. Nadine ESSAYEM	Directeur de recherches CNRS, IRCELYON	
M. Pascal FONGARLAND	Professeur des Universités, Université Claude Bernard Lyon 1	Examineurs
M. Rénato FROIDEVAUX	Professeur des Universités, Université de Lille	
Mme. Anne GRIBOVAL	Maître de Conférences Université de Lille	
M. Jérôme LE NOTRE	Chef de Projet, SAS PIVERT	Directeur de thèse
M. Mickael CAPRON	Maître de Conférences Université de Lille	
M. Franck DUMEIGNIL	Professeur des Universités, Université de Lille	

Remerciements

Ce travail a été réalisé, en partenariat avec la SAS PIVERT, dans le cadre de l'Institut française pour la Transition Energétique (ITE) P.I.V.E.R.T. (www.institut-pivert.com) retenu parmi les Investissements d'Avenir. Ce travail a bénéficié d'une aide de l'Etat au titre du programme d'Investissements d'avenir sous la référence ANR-001-01.

Mon travail de thèse a été effectué à l'unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS) de l'Université de Lille au sein de l'équipe valorisation des alcanes et de la biomasse (VAALBIO).

Je tiens à remercier le SAS-PIVERT d'avoir financé ma thèse, de m'avoir fait confiance et d'avoir cru en moi, en particulier Monsieur Jérôme Le Nôtre, responsable du projet « GLYCYBRIDE ».

Je tiens également à remercier le professeur Franck Dumeignil, directeur de l'UCCS pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

Je remercie également le professeur Carole Lamonier, directeur de l'axe catalyse hétérogène.

J'adresse un grand merci à mon directeur de thèse le Docteur Mickaël Capron, pour ses remarques, conseils toujours pertinents, ses réunions très instructives, son aide précieuse pour la rédaction de ce mémoire et pour son soutien moral aussi.

Je n'oublie pas de remercier mon co-directeur de thèse, le Professeur Franck Dumeignil, pour son aide, sa patience, ses remarques, ses conseils.

Je remercie les personnes de LGPC de Lyon : le professeur Pascal Fongarland, Helena Ocana, Jonathan Kratz, pour la partie modélisation et élaboration du mécanisme réactionnelle.

J'adresse mes remerciements à tous les membres du laboratoire pour leurs aides et leurs écoutes au cours de ces années. Parmi ceux-ci, je remercie Olivier Gardol pour les analyses thermiques et texturales, Martine Trentesaux et Pardis Simon pour l'analyse SPX et pour sa disponibilité pour le traitement des données.

Je remercie aussi les personnes qui travaillent dans l'ENCL, en particulier, Madame Laurence Burylo pour les analyses DRX et Madame Véronique Alaimo pour l'analyses ICP.

Les études en microscopie électronique en transmission n'auraient pas été possibles sans l'aide précieuse du docteur Ahmed Addad et aussi je le remercie pour sa disponibilité.

Les trois années de thèse m'ont permis de côtoyer de nombreuses personnes, tels que : Sarah, Grece, Nour, Balsam, Mohamed, Soraya, Houssam, Shreya, Guillaume, Alexandra, Juliana, Bachar, Thomas, Zeineb, Mélanie, Stéphane, créant une ambiance conviviale et agréable au sein du laboratoire UCCS.

Je tiens à remercier vivement le personnel du secrétariat : David Poirier, Barbara Declerck-Boulanger, Sandrine Berton et Virginie Buchet pour leur gentillesse et leur disponibilité.

Je remercie d'avance les rapporteurs et membres du Jury pour leur disponibilité et d'avoir accepté d'évaluer mes travaux de thèse.

Je remercie mes amis (Ayman Krayem, Daoud Ounaissi, Hassan Hamoud, Mohamed Abdalla, Ali Srouf, Rachad Abi chahine, Houssam Hijazi, Boutros El Hayek, Marwan Atab) pour les agréables moments passés ensemble.

Un remerciement sincère à mes parents, ma sœur Nour, mes frères Mohamed et Ali et ma femme Rime pour leurs soutiens. Ma famille compte énormément pour moi et tout particulièrement un grand merci à ma mère et mon père, pour son soutien moral et de m'avoir encouragé tout au long de mon parcours.

Mes remerciements les plus sincères à tous ceux et celles qui ont crus en moi.

Liste des abréviations

GLY	Glycérol
GLYA	Acide glycérique
GLYAD	Glycéraldéhyde
GLYCO	Acide glycolique
GLYO	Acide glyoxylique
MESO	Acide mésoxalique
TART	Acide tartronique
AF	Acide formique
DHA	Dihydroxyacétone
GLYCOAD	Glycolaldéhyde
GLYOX	Glyoxal
LACT	Acide lactique
OXA	Acide oxalique
Cat.	Catalyseur
pds. %	Pourcentage massique
Pt	Platine
Cu	Cuivre
T	Température
P	Pression
Ag	Argent
Ac.	Acide

Conv	Conversion
Sel	Sélectivité
BC	Bilan carbone
rpm	Rotation par minute
HPLC	Chromatographie en phase liquide à haute pression
RID	Détecteur réfractométrie
XRD	Diffraction des rayon X
MET	Microscopie électronique en transmission
SPX	Spectroscopie des photoélectrons induits par rayon X
BET	Brauner-Emmett-Teller
BJH	Méthode Barrett-Joyner-Halenda
SiO ₂ (37)	Silice commerciale
SiO ₂ (38)	Silice commerciale
DTP	Désorption en Température Programmée
ICP	Plasma à couplage Inductif
C	Concentration
V	Volume

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre1. Étude bibliographique	7
I.1 Introduction.....	9
I.2 Glycérol	9
I.2.1 Propriétés physico-chimiques du glycérol	9
I.3 Sources de glycérol	11
I.4 Valorisation du glycérol pour la production de molécules à haute valeur ajoutée.....	14
I.5 Glycéraldéhyde : une molécule cible de choix.....	18
I.5.1 Propriétés physico-chimiques	18
I.5.2 Modes d'obtention.....	19
I.6 Oxydation catalytique du glycérol	20
I.7 Influence des différents paramètres réactionnels sur l'oxydation du glycérol	21
I.7.1 Nature du catalyseur (métal et support)	22
I.7.2 Effet du pH.....	26
I.7.3 Effet de l'oxydant.....	27
I.7.4 Effet de la température sur la réaction d'oxydation	28
I.8 Conclusions.....	28
Références	31
Chapitre 2. Techniques de caractérisation et protocoles expérimentaux	35
II.1 Introduction.....	37
II.2 Synthèse des catalyseurs.....	37
II.2.1 Protocole de synthèse.....	37
II.3 Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs	39
II.3.1 La diffraction des rayons X (DRX).....	39
II.3.2 Mesures de surface spécifique et de porosité par physisorption d'azote	40
II.4 Microscopie électronique en transmission (MET)	42
II.5 Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (SPX)	43
II.6 Analyse élémentaire : Plasma à couplage inductif (ICP)	45

II.7	Test catalytique : Mesures des performances catalytiques	46
II.7.1	Description du réacteur batch	46
II.7.2	Mise en œuvre de la réaction.....	46
II.7.3	Analyse des produits de réaction	48
II.7.4	Reproductibilité du test catalytique.....	49
	Références	51

Chapitre 3 : Effet du support sur la réaction d'oxydation du glycérol en glycolaldéhyde en phase liquide. 55

III.1	Introduction.....	57
III.2	Résultats des analyses et caractérisations des catalyseurs.....	58
III.2.1	Analyse texturale des catalyseurs.....	58
III.2.2	Diffraction des rayons X.....	59
III.3	Caractérisation de la phase active.....	61
III.3.1	Analyse élémentaire.....	61
III.3.2	Dispersion du platine.....	62
III.3.3	Microscopie électronique à transmission	63
III.3.4	SPX	66
III.1	Tests catalytiques : résultats et discussion.....	71
III.1.1	Évolution de la sélectivité en fonction du temps.....	71
III.1.2	Influence du support.....	73
III.1.3	Effet de la surface spécifique du support SiO ₂	77
III.2	Conclusion.....	79
	Références.....	81

Chapitre 4 : optimisation des conditions de la réaction d'oxydation du glycérol en glycéraldéhyde 83

IV.1	Introduction.....	85
IV.2	Optimisation des paramètres de la réaction	85
IV.2.1	Effet de la température sur la réaction	85
IV.3	Effet de la pression d'oxygène.....	90
IV.4	Effet de la concentration.....	91
IV.5	Effet du pH	93
IV.6	Recyclabilité du catalyseur	96
IV.7	Catalyseur bimétallique	99

IV.7.1 Effet du rapport Pt : Cu	99
IV.7.1 Effet de la température.....	101
IV.8 Conclusion.....	102
IV.9 Introduction.....	104
IV.10 Étude du mécanisme réactionnel	105
IV.11 Modèle cinétique	107
IV.12 Conclusion :	108
Références.....	109

Chapitre 5 : Oxydation du glycolaldéhyde en glyoxal et acide glycolique..... 111

V.1 Introduction.....	113
V.2 Optimisation des paramètres de la réaction	114
V.2.1 Évolution des produits de réaction en appliquant les conditions optimales de la première étape.....	114
V.2.2 Effet de la température sur la réaction	115
V.2.3 Effet de la pression d'oxygène	116
V.2.4 Effet de la teneur en platine	117
V.3 Conclusion.....	122
Références.....	125

Conclusion générale et perspectives 127

Conclusion générale	129
Perspectives	132

Annexe.....133

Introduction générale

Contexte

Depuis quelques années, la valorisation de la biomasse est devenue un enjeu important pour assurer une viabilité de nos différentes filières industrielles. En effet, la demande en énergie est de plus en plus grande et les problèmes environnementaux, liés au réchauffement climatique inquiètent et remettent en question l'utilisation des ressources fossiles. De plus, la raréfaction du pétrole s'accroissant, le prix du baril est toujours plus élevé. Un des enjeux majeurs des prochaines décennies sera donc de trouver des alternatives au pétrole pour la production d'énergie et la fabrication de produits chimiques de manière pérenne. En effet, la biomasse étant renouvelable à court terme, son utilisation correspond à une politique développement durable.

Le glycérol est un coproduit obtenu lors de la synthèse de biodiesel à partir des huiles végétales par transestérification : il s'agit d'un « building-block » potentiel, à transformer dans les bioraffineries. La valorisation de cette molécule plateforme abondante (1 kg de glycérol pour 9 kg de biodiesel) a été intensément mise en œuvre expérimentalement selon plusieurs voies. Sa transformation par catalyse hétérogène en produits à haute valeur ajoutée a été particulièrement ciblée, en ester ou éthers de glycérol par estérification ou éthérification, en 1,2-propanediol ou 1,3-propanediol par hydrogénolyse, et l'oxydation ménagée du glycérol peut conduire à des produits divers tels que des aldéhydes (glyceraldéhyde), des cétones (dihydroxyacétone) et des acides carboxyliques (acide glycérique, tartronique, glycolique, oxalique....).

La principale difficulté de ces réactions catalysées repose sur le contrôle de la sélectivité des catalyseurs qui lors de réactions consécutives peuvent mener à des produits à faible valeur, tels que l'acide oxalique ou le dioxyde de carbone. Jusqu'alors, la plupart des catalyseurs hétérogènes utilisés pour l'oxydation du glycérol sont à base de métaux nobles [1] tels que le platine, le palladium ou l'or, ce dernier nécessitant des conditions basiques pour fonctionner. Ces phases métalliques sont connues pour leur haute sélectivité en acide glycérique en milieu alcalin [2]. L'utilisation de ces conditions basiques favorise la conversion du glycérol[3] mais implique une neutralisation des produits formés afin de récupérer les molécules cibles. Cette neutralisation peut

engendrer un frein aux applications industrielles. De plus, les aldéhydes ne sont pas stables en milieu basique

Objectif

Mes travaux de thèse s'inscrivent dans le cadre du projet Glychybride, qui a comme principal objectif de mettre au point une nouvelle voie de conversion du glycérol en glyoxal et acide glycolique (Figure 1) en l'absence de base. Pour cela, nous envisageons de développer une approche de type catalyse hybride (i.e. couplage de la catalyse enzymatique et de la catalyse chimique) soit par cascade (chaque étape est distincte), soit en « one-pot » (toutes les étapes réalisées simultanément dans un seul réacteur). Le glycéraldéhyde peut être obtenu, en milieu neutre par catalyse chimique. Celui-ci peut ensuite être transformé via l'utilisation d'une enzyme de type aldose en glycolaldéhyde. L'oxydation de cette dernière molécule permettra l'obtention de glyoxal et d'acide glycolique.

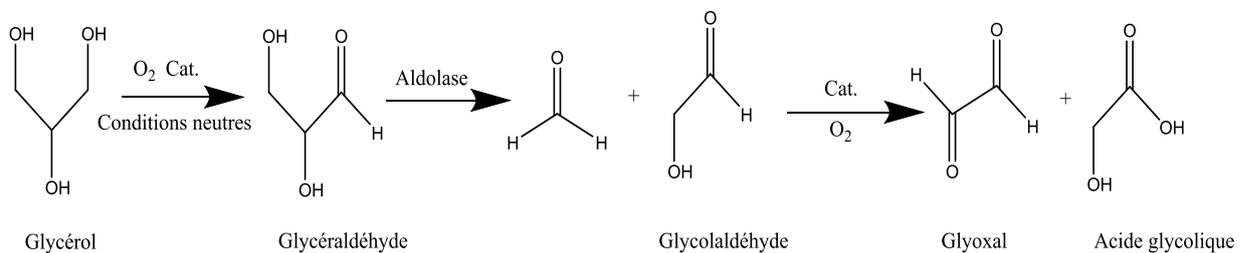


Figure 1. Schéma réactionnel proposé dans le projet Glychybride.

Approche

Mon travail est divisé en deux parties, la première partie est focalisée sur l'étude bibliographique et des techniques expérimentales que nous emploierons. Dans la seconde partie, nous trouverons la présentation des résultats, leur traitement et leur analyse.

Dans le chapitre 1, nous verrons au travers de l'étude bibliographique, les différentes voies de valorisation du glycérol, principalement en oxydation et comment

la nature du métal (phase active), du support (différent oxyde métallique), le pH et la pression de l'atmosphère influencent la réactivité et la sélectivité de la réaction. Nous nous intéresserons ensuite plus particulièrement à la production de glycéraldéhyde.

Le chapitre 2 sera consacré à la voie de synthèse et à la description des méthodes expérimentales utilisées respectivement pour la mise en œuvre de la réaction et les caractérisations des catalyseurs.

Le chapitre 3 est consacré à l'effet des différents supports et aux caractérisations de ces catalyseurs. Les résultats obtenus seront confrontés aux activités catalytiques des matériaux étudiés.

Le chapitre 4 rapporte l'optimisation des conditions réactionnelles (i.e. concentration en glycérol, température, PO_2), l'effet de l'ajout d'un promoteur (i.e. cuivre) au platine supporté sur un support sélectionné dans les chapitres précédents.

Le dernier chapitre présentera les résultats obtenus sur la transformation du glycolaldéhyde en acide glycolique et en glyoxal.

Références

- [1] B. Katryniok *et al.*, “Selective catalytic oxidation of glycerol: perspectives for high value chemicals,” *Green Chem.*, vol. 13, no. 8, p. 1960, 2011.

- [2] C. L. Bianchi, P. Canton, N. Dimitratos, F. Porta, and L. Prati, “Selective oxidation of glycerol with oxygen using mono and bimetallic catalysts based on Au, Pd and Pt metals,” *Catal. Today*, vol. 102–103, pp. 203–212, May 2005.

- [3] E. Skrzyńska, S. Zaid, A. Addad, J.-S. Girardon, M. Capron, and F. Dumeignil, “Performance of Ag/Al₂O₃ catalysts in the liquid phase oxidation of glycerol – effect of preparation method and reaction conditions,” *Catal Sci Technol*, vol. 6, no. 9, pp. 3182–3196, 2016.

Chapitre 1. Étude bibliographique

Introduction

Le pétrole a été la ressource majeure pour la production de carburants et de produits chimiques pendant des décennies. Depuis la crise de l'énergie dans les années 70 et les problèmes environnementaux liés au réchauffement climatique, les mentalités et les politiques engagées ont changé la donne. L'ensemble de ces faits conduit à la recherche de ressources alternatives et renouvelables à court terme. Dans ce contexte, la transformation de la biomasse fait partie des solutions permettant de résoudre au moins partiellement ces problèmes.

Notre étude vise à valoriser le glycérol, qui est l'un des dix produits biosourcés présentant un fort potentiel en termes de marché, d'après une étude de l'US Department of Energy [1]. Cette molécule peut être transformée par réaction d'oxydation pour produire des molécules à haute valeur ajoutée (*i.e.*, acides carboxyliques, aldéhydes, cétones, etc.) [2–4] qui pourront servir en tant que telles ou comme précurseurs pour la polymérisation, par exemple.

Glycérol

I.1.1 Propriétés physico-chimiques du glycérol

Le glycérol est le sous-produit majeur lors de production du biodiesel : environ 1 kg de glycérol est produit lors de l'obtention de 9 kg de biodiesel [4–6]. Le glycérol est un composé chimique qui a été découvert en 1779 par le chimiste suédois Carl Scheele. Cette molécule se présente à température ambiante sous la forme d'un liquide incolore, visqueux, inodore, non toxique et très hygroscopique [7]. Le glycérol est très réactif de par la présence de trois groupements hydroxyles (2 primaires et un secondaire) (Figure 1). Le glycérol est totalement soluble dans l'eau et dans les alcools, mais insoluble dans la plupart des solvants organiques (*i.e.*, benzène, etc.). Les différentes propriétés physico-chimiques du glycérol sont consignées dans le Tableau 1 [8].

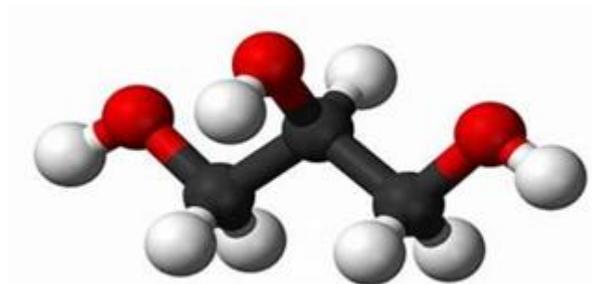


Figure 1 : Représentation « ball & stick » du glycérol.

Tableau 1 : Propriétés physico-chimique du glycérol [7,8].

Propriétés chimiques		Propriétés physiques	
Formule brute	$C_3H_8O_3$	T° fusion	18,2 °C
Masse molaire	92,0938 g.mol ⁻¹	T° ébullition (760 mm Hg)	290 °C
Composition molaire	C 39,13 %, H 8,76 %, O 52,12 %	Densité	1,262
pH en solution aqueuse [9]	5.5	Viscosité à 20 °C	1,49 mPa.s

Sources de glycérol

Jusqu'en 1949, le glycérol a été obtenu comme co-produit lors de la transformation des acides gras et huiles végétales et animales ; on nommera par la suite glycérol ou glycérine naturelle, la molécule obtenue comme co-produit de transestérification, saponification, etc.... Quand des huiles grasses (triglycérides) sont saponifiées durant la fabrication du savon, le glycérol est récupéré comme un sous-produit. Le premier processus de synthèse de glycérol a été appliqué en 1949. Ce procédé est développé à partir de propylène qui peut être chloré en chlorure d'allyle avec un rendement élevé, ce dernier passe par différentes étapes pour obtenir *in fine* le glycérol (Figure 2). [10].

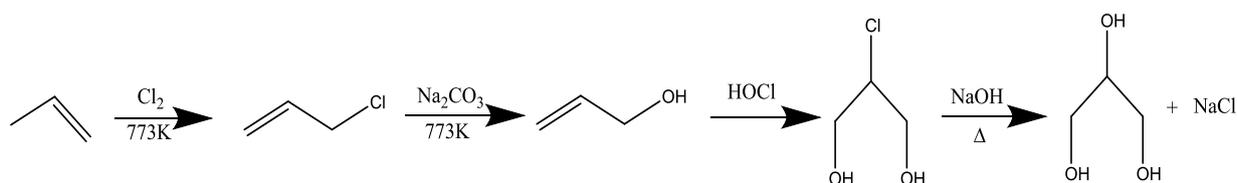
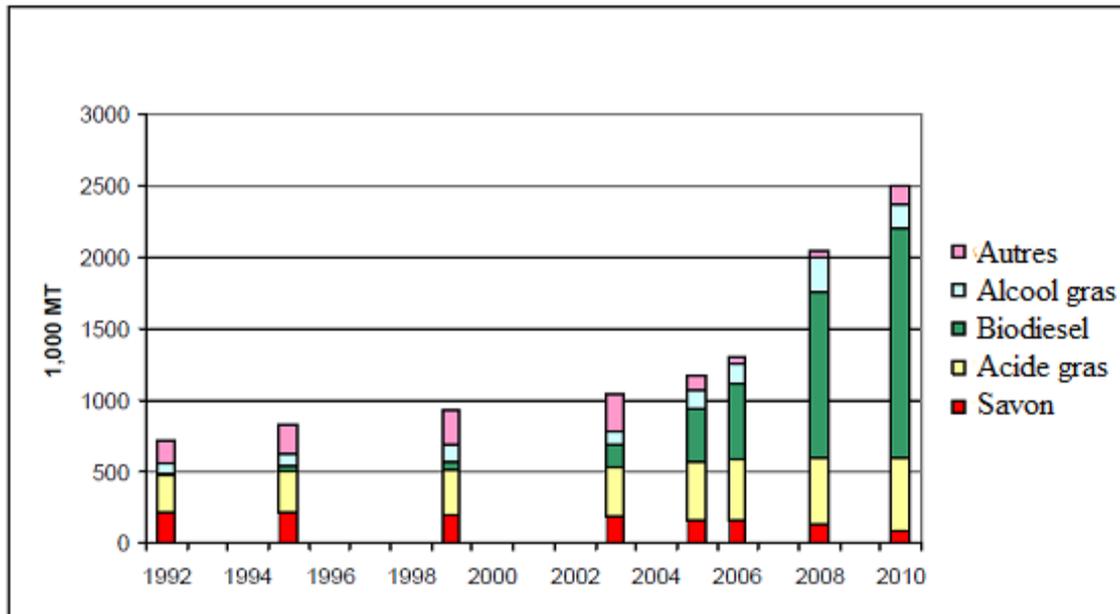


Figure 2 : Transformation du propylène en glycérol selon le procédé de Solvay via l'épichlorohydrine.

Entre 1960 et 1970, la production de glycérol susmentionnée représentait entre 50 et 60% du marché. Avec l'évolution des marchés, la disponibilité de la glycérine naturelle (*ex*-triglycérides) a augmenté, ce qui a diminué l'attractivité du glycérol synthétique (*i.e.*, *ex*-propylène) [10].

Le glycérol naturel est ainsi de nos jours majoritairement obtenu à partir des triglycérides présents dans les huiles végétales et dans les graisses animales par transestérification, saponification et hydrolyse.



Source: SOFIPROTEOL

Figure 3 : Différentes sources de production du glycérol en fonction du temps.

La Figure 3 présente la production de glycérol obtenue en tant que co-produit à partir de différents procédés. La part provenant de la production de biodiesel a augmenté dans le temps alors que celles provenant des autres secteurs restent stables. La production du biodiesel consiste à obtenir des esters méthyliques gras (biodiesel) en faisant réagir des triglycérides avec un alcool (e.g., le méthanol) en présence d'un catalyseur basique majoritairement en phase homogène tel que NaOH ou KOH. La Figure 4 présente la réaction susmentionnée.

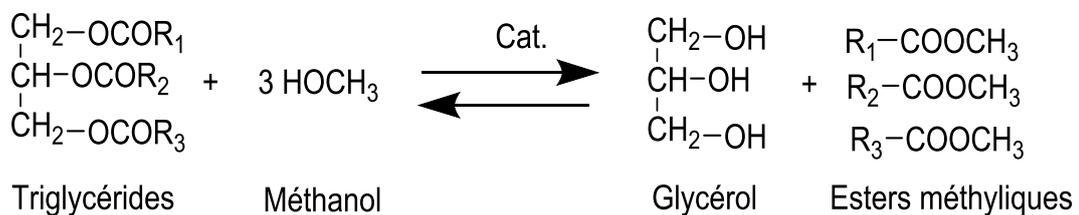


Figure 4 : Transestérification d'un triglycéride pour obtenir des esters méthyliques et du glycérol.

Actuellement, la production mondiale de biodiesel tend à continuer à augmenter sensiblement et devrait atteindre environ 24 milliards de litres en 2017. Plus de 50% de la production du biodiesel sont produits par l'Union Européenne (Figure 5) [11].

Ceci engendre donc mécaniquement une augmentation des quantités de glycérol qu'il faut valoriser.

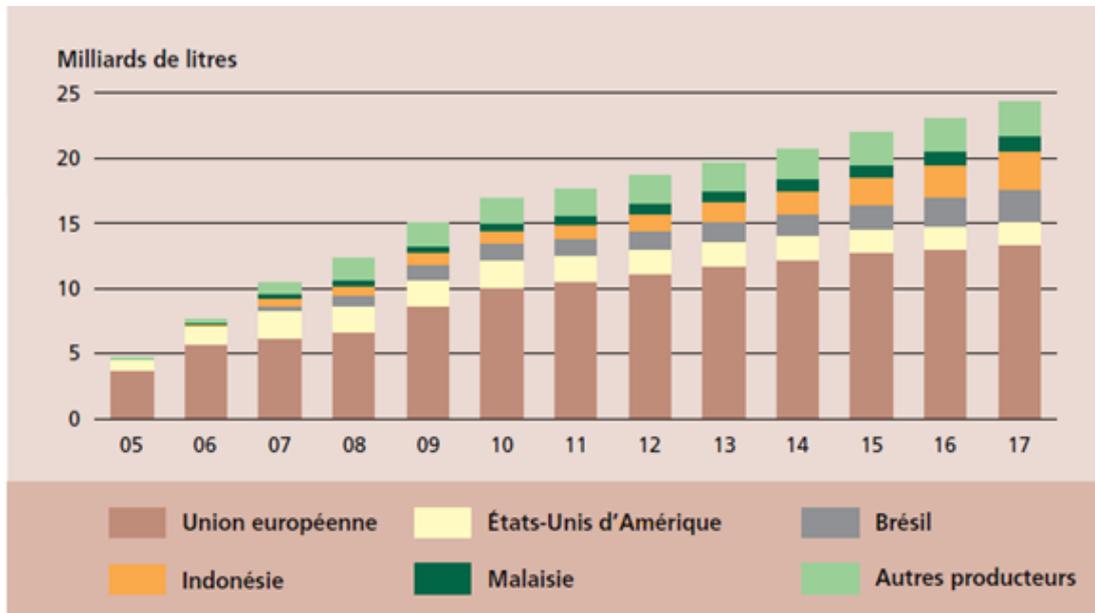


Figure 5 : Principaux producteurs de biocarburants [11].

La Figure 6 présente les différents secteurs dans lesquels le glycérol est utilisé. La part la plus importante concerne un secteur où les produits obtenus ont une très grande valeur ajoutée, à savoir les industries pharmaceutique et cosmétique [8,11–13]. La part relative à l'énergie (méthanisation et combustion) est limitée alors que de nouveaux usages font leur apparition (Figure 6).

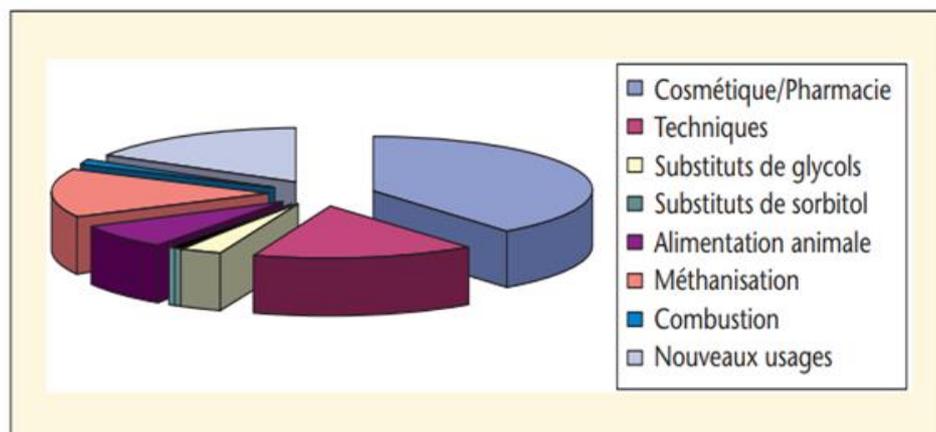


Figure 6 : Les différentes utilisations du glycérol [15].

Valorisation du glycérol pour la production de molécules à haute valeur ajoutée

L'évolution du prix de marché du glycérol est très lié à la production du biodiesel comme le montre la Figure 7 [16]. Selon cette référence, la valeur du glycérol dit « brut » ou « crude » a été divisée par 5 entre 2004 et 2009. Depuis, elle a eu tendance à remonter et à se stabiliser autour des 176 euros la tonne (8 cents/lb). Ce glycérol brut non raffiné en sortie de procédé de production de biodiesel est composé de 80% en poids de glycérol, d'eau et d'impuretés telles que du méthanol, des cendres, des triglycérides n'ayant pas réagi et du MONG (matière organique non glycérol) [17].

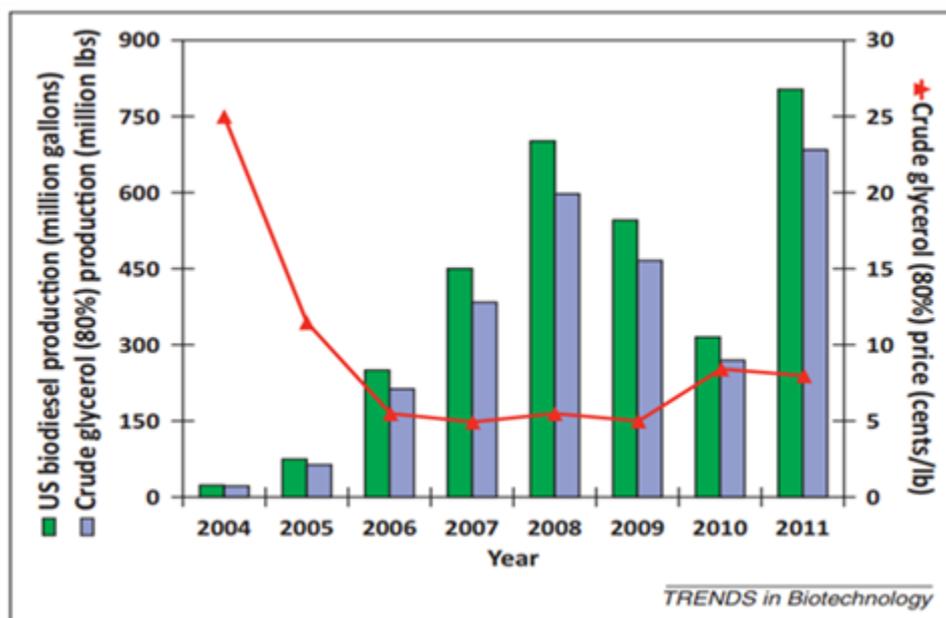


Figure 7 : Production du biodiesel et prix du glycérol brut [16].

Les différentes fonctions alcools du glycérol peuvent réagir suivant différentes réactions pour donner un ensemble important de molécules comme indiqué sur la Figure 8 [12]. Parmi ces molécules, on retrouve, par exemple, l'acroléine qui peut être obtenue par déshydratation sur catalyseur acide en phase gaz et qui sert de précurseur pour l'obtention de la méthionine (acide aminé essentiel utilisé dans l'alimentation animal), ou encore le 1,3-propanediol obtenu par hydrogénolyse et qui trouve une application en polymérisation. Le 1,3-propanediol est ainsi copolymérisé

avec de l'acide téréphtalique pour produire le polyester qui est utilisé notamment dans la fabrication de tapis et de fibres textiles [18]. Il est à noter que la plupart des produits présents sur la Figure 8 était jusqu'à présent obtenus *via* des transformations de ressources fossiles. L'obtention de ces mêmes molécules à partir de ressources renouvelables pourrait permettre de pallier au moins en partie la raréfaction de ces ressources fossiles.

Notre travail se focalise sur la réaction d'oxydation et a pour objectif de mettre au point une nouvelle voie de conversion du glycérol en glyoxal (éthanedial) et en acide glycolique (acide hydroxy-éthanoïque). Ce dernier peut être obtenu *via* l'oxydation du glycérol en milieu très basique avec un catalyseur à base d'Ag [19].

L'utilisation de telles conditions basique implique une neutralisation des produits formés afin de récupérer les molécules cibles. Cette neutralisation peut constituer un frein aux applications industrielles. Afin d'aller plus loin dans notre démarche, et d'éliminer complètement la présence de base dans le milieu, nous avons envisagé de développer une approche de type catalyse hybride (*i.e.*, couplage de deux types de catalyses, dans notre cas, catalyse hétérogène et catalyse enzymatique). Cette approche a été proposée dans le cadre du projet « *GLYCHYBRIDE* ». Pour obtenir le glyoxal et l'acide glycolique, il faut d'abord oxyder le glycérol en glycéraldéhyde. Ce dernier est ensuite transformé *via* l'utilisation d'une enzyme de type aldolase en glycolaldéhyde qui est, en soit, une molécule d'intérêt. L'oxydation sélective du glycolaldéhyde permettra finalement l'obtention du glyoxal et de l'acide glycolique (Figure 9).

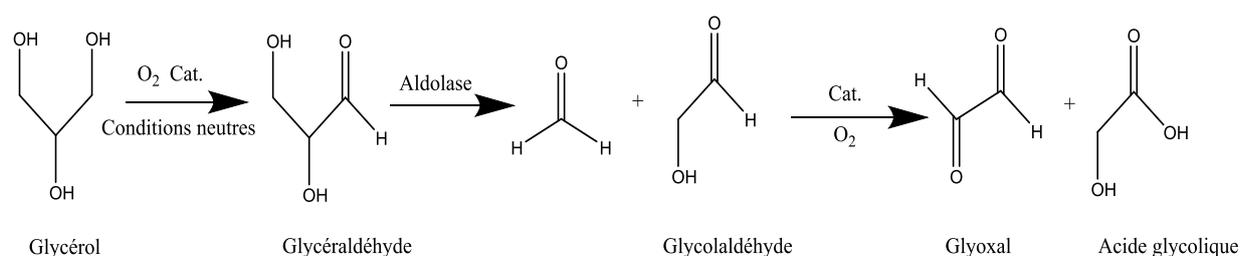


Figure 9 : Schéma réactionnel proposé dans le projet *GLYCHYBRIDE*.

Le couplage de ces deux catalyses se justifie par le fait que le glycéraldéhyde peut également s'oxyder (facilement comme nous le montrerons par la suite) en acide glycolique. L'idée est donc de transformer rapidement le glycéraldéhyde *via* l'enzyme présente dans le réacteur avant qu'il ne s'oxyde en acide. L'intérêt de l'enzyme (comparé à un catalyseur homogène ou à un second catalyseur hétérogène) réside en sa sélectivité vis-à-vis du substrat.

Dans ce chapitre, nous allons nous focaliser sur la première partie de la réaction (oxydation du glycérol en glycéraldéhyde) ; la dernière partie (oxydation du glycolaldéhyde en molécules d'intérêt) beaucoup moins documentée fera l'objet d'un chapitre à part entière.

Et si on s'arrête sur la première molécule obtenue, quelle serait l'intérêt ?

Glycéraldéhyde : une molécule cible de choix

I.1.2 Propriétés physico-chimiques

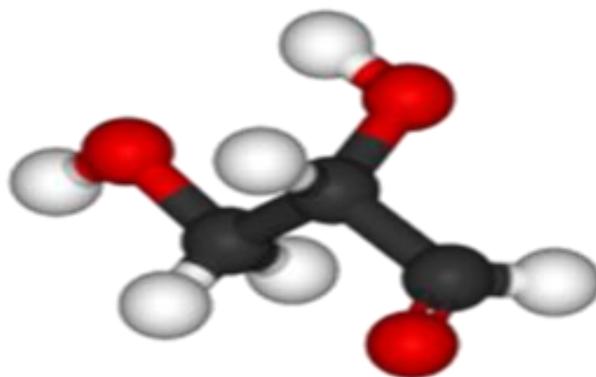


Figure 10 : Représentation « ball & stick » du glycéraldéhyde.

Le glycéraldéhyde ou glycéral est un composé chimique qui peut être obtenu par oxydation du glycérol en milieu neutre. De formule brute $C_3H_6O_3$ (Figure 10), cette molécule se présente sous forme solide à température ambiante et est non toxique. La production de cette molécule est très importante pour ses différentes applications (*i.e.*, médecine, cosmétique, etc.). Le glycéraldéhyde est totalement soluble dans l'eau. Les différentes propriétés physico-chimiques du glycéraldéhyde sont présentées dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Propriétés physico-chimiques du glycéraldéhyde.

Propriétés chimiques		Propriétés physiques	
Formule brute	C ₃ H ₆ O ₃	T° fusion	145 °C
Masse molaire	90,0779 g/mol	T° ébullition (0.8 mm Hg)	140 °C à 150 °C
Composition molaire	C 39,13 %, H 8,76 %, O 52,12 %	Densité	1,46

I.1.3 Modes d'obtention

Le glycéraldéhyde est un composé chimique industriellement important utilisé dans l'industrie cosmétique, la chimie organique et la médecine [6].

Plusieurs méthodes ont été développées pour obtenir le glycéraldéhyde. Par exemple, il peut être obtenu par une conversion de l'acroléine, mais cette méthode utilise des matières nocives. La conversion de l'acroléine en glycéraldéhyde est catalysée par l'oxyde d'osmium (OsO₄) et un problème de récupération de l'osmium, fortement toxique, est rencontré dans ce procédé [19,20]. Jusqu'à présent, le glycéraldéhyde n'a été obtenu qu'en sous-produit avec un rendement de 2 à 17% dans l'oxydation catalytique du glycérol [3,6,18]. Dans ces procédés, des catalyseurs de type platine supporté sur des matériaux carbonés (*i.e.*, charbon actif, graphite,

nanotubes de carbone) sont utilisés et les réactions sont réalisées dans des solutions d'eau alcaline ainsi que dans des solutions d'eau sans ajout de base. Le rendement maximal en glycéraldéhyde (16,8%) a été atteint par Carrettin *et coll.* [22] en solution alcaline en utilisant une pression modérée d'oxygène (3 atm), une température de 60 °C après 3 h de réaction, un rapport molaire NaOH/glycérol de 2 et un catalyseur composé de 5 pds. % Pt/C.

Oxydation catalytique du glycérol

Il existe différents types de catalyseurs chimiques (hétérogène, homogène)[2], [18–21] biologiques [22–24], électrochimiques [29] qui ont été mis au point récemment pour répondre à ce besoin d'oxydation sélective du glycérol. Dans les présents travaux de thèse, nous avons utilisé des catalyseurs chimiques hétérogènes pour l'oxydation du glycérol.

L'oxydation du glycérol en phase liquide par catalyse hétérogène permet l'obtention de différents produits (Figure 11). L'oxydation des hydroxyles primaires permet d'obtenir le glycéraldéhyde (GLYAD), l'acide glyérique (GLYA) et l'acide tartronique (TART), tandis que l'oxydation du groupement hydroxyle secondaire permet l'obtention de dihydroxyacétone (DHA). L'oxydation des trois fonctions hydroxyles conduit à la formation de l'acide mésoxalique (MESO). D'autres réactions peuvent se produire par exemple la décarboxylation (-CO₂), la décarbonylation (-CO), l'hydratation, etc. Par conséquent l'oxydation partielle du glycérol est difficile à contrôler et conduit à un mélange de produits de type C₃, C₂, C₁[19].

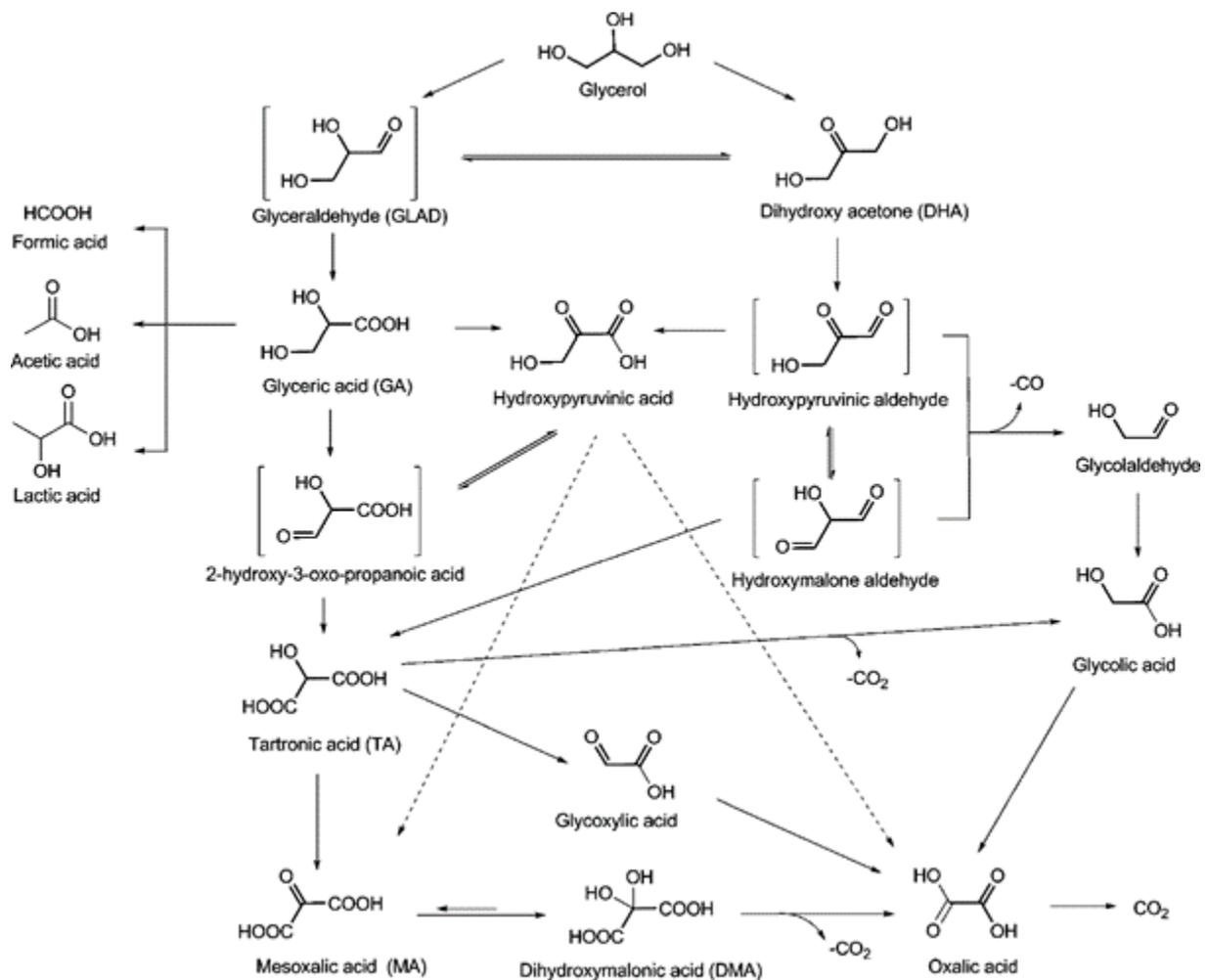


Figure 11 : Produits obtenus à partir de l'oxydation du glycérol [2].

Influence des différents paramètres réactionnels sur l'oxydation du glycérol

Plusieurs systèmes catalytiques hétérogènes monométalliques et bimétalliques pour l'oxydation de glycérol en phase liquide ont été étudiés. L'activité du catalyseur et sa sélectivité dépendent de nombreux paramètres tels que la nature du métal [19, 28], la taille des particules [31] et la nature du support [32] ainsi que les conditions opératoires (*i.e.*, pH, température, pressions, nature de l'oxydant, concentration initiale en glycérol, etc.) [3]. La suite de ce chapitre, va se concentrer sur ces différents aspects.

I.1.4 Nature du catalyseur (métal et support)

Les catalyseurs hétérogènes offrent plusieurs avantages (*e.g.*, facilité de séparation des produits, recyclage du catalyseur, corrosion réduite ...), ce qui les rend en général plus adaptés à de potentielles applications industrielles. D'après notre étude bibliographique, les catalyseurs à base de métaux nobles (*i.e.*, Pt, Pd, Ru, Ag et Au) sont les matériaux les plus testés pour l'oxydation sélective du glycérol (Tableau 3).

I.1.4.1 Nature du métal

Le Tableau 3 résume différentes études portant sur l'oxydation du glycérol en phase liquide par catalyse hétérogène.

Tableau 3 : Différentes études portant sur l'oxydation du glycérol en phase liquide par catalyse hétérogène.

Catalyseur	Oxydant	pH	Autres conditions réactionnelles	Conversion glycérol (%)	Sélectivité des produits majoritaires	Autres produits	Réf
1% Pt/USY	O ₂ (3 bar)	7	0.3 M GLY, 100°C, USY zeolite Si/Al= 30, 3h	15	S _{GLYAD} = 60% S _{GLYA} = 28%	LACT	[29]
1% Au/USY	O ₂ (3 bar)	7	0.3 M GLY, 100°C, USY zeolite Si/Al= 30, 3h	2,5	S _{GLYAD} = 60% S _{GLYA} = 15% S _{DHA} = 20%	GLYCO	[29]
1% Au/graphite	O ₂ (6 bar)	7	0.3 M GLY, 60°C, 3h	0	-	-	[19]
1% Au/graphite	O ₂ (6 bar)	>7	0.3 M GLY, 60°C, 3h, NaOH/GLY = 1 mol/mol	58	S _{GLYA} = 67% S _{START} = 33%	-	[19]
5% Pt/C	O ₂ (6 bar)	>7	0.3 M GLY, 60°C, 3h, NaOH/GLY = 2 mol/mol	88	S _{GLYA} = 55% S _{START} = 23%	-	[19]
5% Pt/C	O ₂ (150 mL/min)	7	1 M GLY, 60°C, 6h, (S50 : C)	70	S _{GLYAD} = 10% S _{GLYA} = 66% S _{DHA} = 13%	GLYCO C1	[6]
4.8% Pt/SiO ₂	O ₂ (1 bar)	7	0.3 M GLY, 60°C, 4h	18	S _{GLYAD} = 63% S _{GLYA} = 25% S _{DHA} = 11%	-	[3]
5% Pd/C	air (100 mL/min)	>7	1 M GLY, 60°C, 21h	73	S _{START} = 16% S _{GLYA} = 62%	GLYAD	[17]
1%Pt/CNT	O ₂ (3 bar)	>7	0.3 M GLY, 60°C, 7h, NaOH/GLY = 2 mol/mol, CNT: Carbone nanotube	90	S _{GLYCO} = 60% S _{GLYA} = 20%	TART OXA AF	[30]
1%Pt/CNT	O ₂ (3 bar)	7	0.3 M GLY, 60°C, 30h, CNT : Carbone nanotube	22	S _{GLYAD} = 12% S _{GLYA} = 10%	DHA	[30]
0.65% Cu- 1%Pt/CNT	O ₂ (3 bar)	>7	0.3 M GLY, 60°C, 7h, NaOH/GLY = 2 mol/mol, CNT: carbon nanotube	90	S _{GLYCO} = 60% S _{GLYA} = 20%	TART OXA AF	[30]
0.65% Cu- 1%Pt/CNT	O ₂ (3 bar)	7	0.3 M GLY, 60°C, 30h, CNT: carbon nanotube	30	S _{GLYAD} = 20% S _{GLYA} = 11%	DHA	[30]

Les catalyseurs les plus étudiés sont à base de métaux nobles (*i.e.*, Pt, Pd, Ag, et Au). Silvio *et coll.* [24] ont observé que l'utilisation de catalyseur à base d'or supporté en milieu neutre ne permettait pas de transformer le glycérol, alors que ce même catalyseur en milieu basique permet de convertir 58% du glycérol initial avec une sélectivité vers l'acide glycérique de 67%. Rajeesh Kumar *et coll.* confirment ce résultat, avec seulement 2,5% de conversion lorsque la température est portée à 100 °C sous 3 bars d'oxygène en milieu neutre [33]. Une discussion sur la sélectivité des catalyseurs à base d'Or est abondante dans la littérature, mais presque exclusivement en milieu basique. Le catalyseur à base d'Or est très sélectif vers le GLYA et du fait de sa forte activité, aucune présence d'aldéhydes ou de cétones résultant potentiellement d'une première oxydation des hydroxyles primaires et secondaires respectivement n'est détectée. D'autres métaux tels que le Re et le Ru ont été testés, mais n'ont pas montré une sélectivité probante dans cette réaction.

Plusieurs études ont montré que l'oxydation du glycérol en milieu neutre en présence d'un catalyseur à base de platine, conduit au DHA, au GLYAD et au GLYA comme produits principaux. Parfois des produits d'oxydation supplémentaires ont été observés, tels que l'acide glycolique, l'acide oxalique, l'acide formique, l'acide glyoxylique et l'acide lactique [3], [6], [24], [33].

D'après les différentes études reportées dans la littérature, nous pouvons conclure que les catalyseurs à base de l'or ne sont actifs qu'en milieu basique. De plus, l'oxydation d'alcool en milieu basique par un catalyseur à base d'or supporté favorise l'obtention des acides. Les catalyseurs à base de platine quant à eux, permettent la conversion du glycérol en milieu acide et basique, et peuvent être sélectifs pour la formation de glycéraldéhyde en milieu neutre ou acide, souffrant cependant d'une forte désactivation [3,6,13,18,20,31]. A notre connaissance, aucune interprétation n'a été donnée pour les différentes sélectivités observées sur Pt.

Pour les catalyseurs bimétalliques, plusieurs études ont montré que le catalyseur Pt modifié par Bi oriente la réaction vers la conversion de l'hydroxyle secondaire pour la formation du DHA. Kimura *et coll.*[23] ont testé plusieurs promoteurs, y compris Bi, Te, Pb, Sb, et ont trouvé que le Bi présente de bonnes

performances avec une augmentation du rendement en DHA. Comparé au catalyseur non dopé Pt/C, le catalyseur optimisé à 1% massique Bi-5% massique Pt / C montre une augmentation remarquable de la sélectivité en DHA de 10% à 80%. Des résultats similaires ont été obtenus par d'autres chercheurs qui ont essayé d'améliorer la « recette originale ». La combinaison la plus élevée conversion/sélectivité (et donc rendement) a été réalisée par *Garcia et coll.* [35], qui ont reporté 70-80% de sélectivité vers le DHA avec une conversion du glycérol de 70-80%.

De façon générale, l'association du platine (métal actif) avec des métaux du bloc « p » (*i.e.*, Bi, Te, Pb, Sb et Se) permet une amélioration significative des performances. *Motta et coll.* [36] ont étudié l'effet d'un promoteur Bi sur un catalyseur à base de Pt-Au/C pour l'oxydation du glycérol dans un réacteur continu. Alors qu'en absence de Bi, les principaux produits d'oxydation du glycérol en utilisant Pt-Au supporté sur du charbon actif dans un milieu neutre sont l'acide glycérique (sélectivité de 68,3%), acide tartronique (sélectivité de 19,4%) et des traces de DHA pour une conversion de 29,2%. En présence de Bi, la sélectivité en acide glycérique diminue (23,1%) et la sélectivité en DHA augmente pour atteindre 38,3% à une conversion légèrement supérieure à 31,5%. D'après cette étude, l'ajout de Bi semble avoir pour conséquence de modifier le mode d'adsorption du réactif sur la phase active favorisant l'oxydation de l'hydroxyle secondaire pour former DHA, mais le mécanisme de la réaction produisant les aldéhydes après addition de Bi reste ambigu. *Kimura et coll.* ont utilisé des expériences d'adsorption de CO et des mesures XPS pour montrer que la surface de Pt est partiellement couverte par du Bi, et ont proposé que le Bi fonctionne comme un site de blocage sur les îlots de Pt, modifiant ainsi l'orientation de l'adsorption du glycérol sur la surface de Pt pour favoriser l'oxydation du groupe hydroxyle secondaire [23]. *Mallat et coll.* [37] sont en accord avec cet effet de blocage et ont de plus proposé que, lorsque la conversion augmente, les groupes hydroxyles se lient plus fortement sur le Bi que sur le Pt, et proposent donc que le Bi peut également devenir un site actif. Ces observations ont été confirmées par *Motta et coll.* [36] mais sans preuve expérimentale directe permettant de valider cette hypothèse.

I.1.4.2 Nature du support

En catalyse hétérogène, le rôle du support est souvent important. Les propriétés du support qui peuvent affecter la performance du catalyseur sont la surface spécifique, la structure des pores, la structure électronique, les interactions support/métal, les propriétés acide-base et redox, et la stabilité sous environnement réactionnel. Pour l'oxydation du glycérol, sont souvent utilisés des supports de type oxyde de métaux, dont TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 et des supports à base de carbone : le noir de carbone, le charbon actif, le graphite, et les nanotubes de carbone [3,17,18,30,35]. Pour l'oxydation du glycérol en milieu neutre, seuls *Svetlana et coll.* [3] ont examiné systématiquement l'effet du support et ont utilisé des catalyseurs à base de Pt supporté. A iso-teneur en Pt, l'alumine permet une conversion élevée de 38% après 4 h avec 46% de sélectivité en glycéraldéhyde alors que l'utilisation de TiO_2 donne dans les mêmes conditions un catalyseur très peu actif (*i.e.*, 1% de conversion en glycérol après 4 h avec 65% de sélectivité en glycéraldéhyde).

I.1.5 Effet du pH

Dans tous les travaux rapportés référant à ce paramètre, l'addition de base génère une augmentation de l'activité de Pt, Au, Pd ainsi que des catalyseurs bimétalliques. *Villa et coll.* ont montré que, pour le catalyseur Au, dès que le rapport molaire NaOH / Glycérol atteint 2, le catalyseur atteint une activité importante et qu'un ajout supplémentaire de NaOH n'induit qu'une faible augmentation d'activité. Quant à la sélectivité, pour le système à base de Pt, la sélectivité vers le DHA diminue avec une augmentation du pH [39] tandis que pour les systèmes à base d'or, la sélectivité en GLYA augmente avec la quantité de base introduite [24,40,41] (pour rappel, les systèmes à base d'Au sont peu - voire pas - actifs sans base). Ces résultats indiquent qu'un pH élevé favorise la formation des acides, car le DHA peut se convertir en acide hydroxypyruvique, mais cette conversion est réversible, donc une solution acide ralentit la consommation de DHA, en revanche la solution basique tire les réactions vers la production d'acide [39].

D'après cette étude de la bibliographie focalisée sur l'effet du pH et des différents métaux, il est apparu qu'il était impératif de travailler en milieu neutre afin de favoriser la sélectivité en glycéraldéhyde, le milieu basique favorisant la sélectivité en acide glycérique. En ce qui concerne les métaux, le catalyseur à base d'or n'est actif qu'en milieu basique. Alors, nous avons décidé de travailler avec un catalyseur à base de platine qui est plus adapté aux conditions ainsi recherchées pour la réaction (milieu neutre ou acide).

I.1.6 Effet de l'oxydant

L'oxygène pur a été le plus souvent utilisé comme oxydant pour l'oxydation du glycérol, mais on trouve aussi des travaux utilisant l'air ou H_2O_2 . Avec des catalyseurs à base de Pt supporté, Hu *et coll.* [39] ont montré que l'augmentation de la pression d' O_2 de 0 à 12 bars induit une augmentation de la vitesse de la réaction. Dans cette étude, le produit cible était le DHA. Le meilleur rendement en DHA de 40% a été obtenu sous 2–3 bars ; cette valeur a fortement diminué à forte pression d' O_2 .

Svetlana *et coll.* [3] ont également étudié l'effet de la pression d' O_2 sur des catalyseurs à base de Pt. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 4. Effectivement, comme pour l'étude de Hu *et coll.* [39], l'augmentation de la pression partielle d'oxygène entraîne une augmentation de la conversion du glycérol jusqu'à 1 bar d' O_2 . Ensuite, lorsqu'ils augmentent la pression au sein de leur réacteur, les conversions ont tendance à diminuer très significativement. Les auteurs ont attribué ce phénomène à une désactivation de la phase active consécutive à une oxydation de la surface du catalyseur réduisant ainsi la capacité d'absorption des substrats comme l'adsorption d'oxygène peut être considérée irréversible [42]. Il est à noter également que l'augmentation de la P_{O_2} engendre un changement de sélectivité vers l'acide glycérique au détriment des aldéhydes (*i.e.*, DHA et GLYAD).

Tableau 4 : L'effet de la P_{O_2} sur la conversion du glycérol et la sélectivité en produits. Conditions réactionnelles : 50 mL, 0,3 M glycérol, 60 °C, 4.8pds.%Pt/Al₂O₃, glycérol / Métal = 300 mol / mol [3].

$P_{(O_2)}$ (bar)	Durée de réaction (h)	Conversion du glycérol (%)	Sélectivité (%)		
			GLYAD	DHA	GLYA
0,2	4	14	71	11	17
	7	18	67	10	22
1	4	38	46	9	37
	7	49	32	8	47
3	4	29	53	10	36
	7	29	45	9	45
6	4	22	50	12	36
	7	29	37	12	43

I.1.7 Effet de la température sur la réaction d'oxydation

La température influe fortement la réaction chimique et notamment l'activité et les sélectivités en différents produits. Une température élevée augmente naturellement la réactivité des molécules tandis qu'elle inhibe la dissolution d'oxygène en solution. Dans un système fermé à haute pression, il a été montré que cet effet de température sur la solubilité d'oxygène est moins sévère par rapport à un système ouvert à pression atmosphérique. L'augmentation de la sélectivité vers la production de l'acide lactique est directement reliée à l'augmentation de la température (et donc à la diminution de la quantité d'O₂ dissout), au détriment de la sélectivité vers l'acide glycérique [33].

Conclusions

L'étude bibliographique que nous avons réalisée concernant la réaction d'oxydation du glycérol en phase liquide nous a permis de tirer quelques conclusions

utiles pour le déroulé des travaux de recherche développés dans les chapitres suivants.

En premier lieu, l'utilisation de métaux nobles semble primordiale si l'on prétend transformer sélectivement le glycérol en glycéraldéhyde. De plus, le choix du métal dépend de la molécule cible désirée. En effet, le glycéraldéhyde n'apparaît jamais dans des conditions basiques, or des métaux comme l'argent ou l'or ne permettent pas de travailler dans des conditions neutres ou acides. Notre choix s'est donc porté principalement sur le platine et nous avons également testé des métaux comme le palladium et le ruthénium qui sont rarement abordés dans la littérature pour cette réaction. Une évaluation du rôle du support fait par ailleurs l'objet d'une étude approfondie afin d'optimiser le système catalytique. L'étude bibliographique a également montré que l'ensemble des paramètres opératoires est important. Ces derniers devront donc être évalués et ajustés durant la phase d'optimisation.

En deuxième lieu, il est important de noter qu'aucune étude mécanistique/cinétique n'a été effectuée, à notre connaissance, dans ces conditions acides/neutres. Une part de notre travail, en collaboration avec l'équipe du Pr Pascal Fongarland du LGPC (Université de Lyon) a donc consisté à étudier cet aspect de la réaction.

Finalement, la conclusion de ce travail aborde l'évaluation des performances du système catalytique optimisé sur la réaction qui devrait avoir lieu à l'issue de la réaction enzymatique à savoir : transformation du glycolaldéhyde par oxydation pouvant générer le glyoxal, l'acide glyoxylique ou encore l'acide glycolique ; chacune de ces molécules possédant un intérêt.

Références

- [1] J. J. Bozell and G. R. Petersen, "Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy's 'Top 10' revisited," *Green Chem.*, vol. 12, no. 4, p. 539, 2010.
- [2] B. Katryniok *et al.*, "Selective catalytic oxidation of glycerol: perspectives for high value chemicals," *Green Chem.*, vol. 13, no. 8, p. 1960, 2011.
- [3] S. Chornaja *et al.*, "Selective Oxidation of Glycerol to Glyceraldehyde over Novel Monometallic Platinum Catalysts," *Key Eng. Mater.*, vol. 604, pp. 138–141, Mar. 2014.
- [4] E. Sproge *et al.*, "Selective liquid phase oxidation of glycerol to glyceric acid over novel supported Pt catalysts," *J. Serbian Chem. Soc.*, vol. 78, no. 9, pp. 1359–1372, 2013.
- [5] D. Liang, J. Gao, H. Sun, P. Chen, Z. Hou, and X. Zheng, "Selective oxidation of glycerol with oxygen in a base-free aqueous solution over MWNTs supported Pt catalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 106, no. 3–4, pp. 423–432, Aug. 2011.
- [6] M. Zhang, D. Liang, R. Nie, X. Lu, P. Chen, and Z. Hou, "Oxidation of Biodiesel Glycerol over Pt Supported on Different Sized Carbon Supports in Base-Free Solution," *Chin. J. Catal.*, vol. 33, no. 7–8, pp. 1340–1346, Jul. 2012.
- [7] G. Knothe, J. Krahl, and J. Van Gerpen, "Preface to the First Edition," in *The Biodiesel Handbook (Second Edition)*, Elsevier, 2010, p. vii.
- [8] M. Pagliaro and M. Rossi, *the future of glycerol*, 8 vols. .
- [9] E. Skrzyńska, A. Wondolowska-Grabowska, M. Capron, and F. Dumeignil, "Crude glycerol as a raw material for the liquid phase oxidation reaction," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 482, pp. 245–257, Jul. 2014.
- [10] G. Knothe, J. Krahl, and J. Van Gerpen, "Preface to the First Edition," in *The Biodiesel Handbook (Second Edition)*, Elsevier, 2010, p. vii.
- [11] F. A. A. O. O. T. U. Nations, *La situation mondiale de l'alimentation et de l'agriculture 2008: les biocarburants*. Place of publication not identified: Food & Agriculture Organi, 2008.

- [12] C.-H. (Clayton) Zhou, J. N. Beltramini, Y.-X. Fan, and G. Q. (Max) Lu, "Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals," *Chem Soc Rev*, vol. 37, no. 3, pp. 527–549, 2008.
- [13] A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski, and F. Lindner, "Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol," *Green Chem*, vol. 10, no. 1, pp. 13–30, 2008.
- [14] M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi, and C. Della Pina, "From Glycerol to Value-Added Products," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 46, no. 24, pp. 4434–4440, Jun. 2007.
- [15] J. Vandeputte, "Le glycérol « building blocks » majeur de la bioraffinerie oléagineuse," *Ol. Corps Gras Lipides*, vol. 19, no. 1, pp. 16–21, Jan. 2012.
- [16] J. M. Clomburg and R. Gonzalez, "Anaerobic fermentation of glycerol: a platform for renewable fuels and chemicals," *Trends Biotechnol.*, vol. 31, no. 1, pp. 20–28, Jan. 2013.
- [17] E. Skrzyńska, S. Zaid, J.-S. Girardon, M. Capron, and F. Dumeignil, "Catalytic behaviour of four different supported noble metals in the crude glycerol oxidation," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 499, pp. 89–100, Jun. 2015.
- [18] A. Alhanash, E. F. Kozhevnikova, and I. V. Kozhevnikov, "Hydrogenolysis of Glycerol to Propanediol Over Ru: Polyoxometalate Bifunctional Catalyst," *Catal. Lett.*, vol. 120, no. 3–4, pp. 307–311, Jan. 2008.
- [19] E. Skrzyńska, S. Zaid, A. Addad, J.-S. Girardon, M. Capron, and F. Dumeignil, "Performance of Ag/Al₂O₃ catalysts in the liquid phase oxidation of glycerol – effect of preparation method and reaction conditions," *Catal Sci Technol*, vol. 6, no. 9, pp. 3182–3196, 2016.
- [20] "H.J. Wolf, U.S. Patent 4353987 (2012)." .
- [21] "U. Wecker, M.J. Bergfeld, U.S. Patent 6320084 B2 (2001)." .
- [22] S. Carrettin, P. McMorn, P. Johnston, K. Griffin, C. J. Kiely, and G. J. Hutchings, "Oxidation of glycerol using supported Pt, Pd and Au catalysts," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 5, no. 6, pp. 1329–1336, Feb. 2003.

- [23] H. Kimura, K. Tsuto, T. Wakisaka, Y. Kazumi, and Y. Inaya, "Selective oxidation of glycerol on a platinum-bismuth catalyst," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 96, no. 2, pp. 217–228, 1993.
- [24] S. Carrettin, P. McMorn, P. Johnston, K. Griffin, and G. J. Hutchings, "Selective oxidation of glycerol to glyceric acid using a gold catalyst in aqueous sodium hydroxide," *Chem. Commun.*, no. 7, pp. 696–697, Mar. 2002.
- [25] G. B. Shul'pin, Y. N. Kozlov, L. S. Shul'pina, T. V. Strelkova, and D. Mandelli, "Oxidation of Reactive Alcohols with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Manganese Complexes," *Catal. Lett.*, vol. 138, no. 3–4, pp. 193–204, Sep. 2010.
- [26] J. Švitel and E. Šturdík, "Product yield and by-product formation in glycerol conversion to dihydroxyacetone by *Gluconobacter oxydans*," *J. Ferment. Bioeng.*, vol. 78, no. 5, pp. 351–355, Jan. 1994.
- [27] M. Navrátil, J. Tkáč, J. Švitel, B. Danielsson, and E. Šturdík, "Monitoring of the bioconversion of glycerol to dihydroxyacetone with immobilized *Gluconobacter oxydans* cell using thermometric flow injection analysis," *Process Biochem.*, vol. 36, no. 11, pp. 1045–1052, May 2001.
- [28] D. Hekmat, R. Bauer, and J. Fricke, "Optimization of the microbial synthesis of dihydroxyacetone from glycerol with *Gluconobacter oxydans*," *Bioprocess Biosyst. Eng.*, vol. 26, no. 2, pp. 109–116, Dec. 2003.
- [29] L. Roquet, E. M. Belgsir, J.-M. Léger, and C. Lamy, "Kinetics and mechanisms of the electrocatalytic oxidation of glycerol as investigated by chromatographic analysis of the reaction products: Potential and pH effects," *Electrochimica Acta*, vol. 39, no. 16, pp. 2387–2394, Nov. 1994.
- [30] C. L. Bianchi, P. Canton, N. Dimitratos, F. Porta, and L. Prati, "Selective oxidation of glycerol with oxygen using mono and bimetallic catalysts based on Au, Pd and Pt metals," *Catal. Today*, vol. 102–103, pp. 203–212, May 2005.
- [31] Y. Li and F. Zaera, "Sensitivity of the glycerol oxidation reaction to the size and shape of the platinum nanoparticles in Pt/SiO₂ catalysts," *J. Catal.*, vol. 326, pp. 116–126, Jun. 2015.
- [32] J. Ftouni, N. Villandier, F. Auneau, M. Besson, L. Djakovitch, and C. Pinel, "From glycerol to lactic acid under inert conditions in the presence of platinum-based catalysts: The influence of support," *Catal. Today*, vol. 257, pp. 267–273, Nov. 2015.

- [33] R. K. P. Purushothaman, J. van Haveren, A. Mayoral, I. Melián-Cabrera, and H. J. Heeres, "Exploratory Catalyst Screening Studies on the Base Free Conversion of Glycerol to Lactic Acid and Glyceric Acid in Water Using Bimetallic Au–Pt Nanoparticles on Acidic Zeolites," *Top. Catal.*, vol. 57, no. 17–20, pp. 1445–1453, Nov. 2014.
- [34] L. S. Ribeiro, E. G. Rodrigues, J. J. Delgado, X. Chen, M. F. R. Pereira, and J. J. M. Órfão, "Pd, Pt, and Pt–Cu Catalysts Supported on Carbon Nanotube (CNT) for the Selective Oxidation of Glycerol in Alkaline and Base-Free Conditions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 55, no. 31, pp. 8548–8556, Aug. 2016.
- [35] R. Garcia, M. Besson, and P. Gallezot, "Chemoselective catalytic oxidation of glycerol with air on platinum metals," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 127, no. 1–2, pp. 165–176, Jun. 1995.
- [36] D. Motta, F. J. S. Trujillo, N. Dimitratos, A. Villa, and L. Prati, "An investigation on AuPt and AuPt–Bi on granular carbon as catalysts for the oxidation of glycerol under continuous flow conditions," *Catal. Today*, vol. 308, pp. 50–57, Jun. 2018.
- [37] T. Mallat and A. Baiker, "Oxidation of Alcohols with Molecular Oxygen on Solid Catalysts," *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 6, pp. 3037–3058, Jun. 2004.
- [38] S. Biella, G. L. Castiglioni, C. Fumagalli, L. Prati, and M. Rossi, "Application of gold catalysts to selective liquid phase oxidation," *Catal. Today*, vol. 72, no. 1, pp. 43–49, 2002.
- [39] W. Hu, D. Knight, B. Lowry, and A. Varma, "Selective Oxidation of Glycerol to Dihydroxyacetone over Pt–Bi/C Catalyst: Optimization of Catalyst and Reaction Conditions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, no. 21, pp. 10876–10882, Nov. 2010.
- [40] G. J. Hutchings *et al.*, "New approaches to designing selective oxidation catalysts: Au/C a versatile catalyst," *Top. Catal.*, vol. 38, no. 4, pp. 223–230, Aug. 2006.
- [41] A. Villa, D. Wang, D. S. Su, and L. Prati, "Gold Sols as Catalysts for Glycerol Oxidation: The Role of Stabilizer," *ChemCatChem*, vol. 1, no. 4, pp. 510–514, Dec. 2009.
- [42] W. Hu, B. Lowry, and A. Varma, "Kinetic study of glycerol oxidation network over Pt–Bi/C catalyst," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 106, no. 6, pp. 123–132, May 2011.

Chapitre 2. Techniques de caractérisation et protocoles expérimentaux

II.1 Introduction

Ce chapitre est divisé en deux parties. La première présente la synthèse des catalyseurs et les différentes techniques utilisées pour leur caractérisation physico-chimique. La seconde partie est consacrée à la description du test catalytique et des méthodes d'analyse employées pour identifier et quantifier les produits de la réaction et ainsi évaluer les performances des catalyseurs.

II.2 Synthèse des catalyseurs

De nombreux travaux ont eu pour but d'étudier différentes méthodes de préparation des catalyseurs par dépôt-précipitation ou imprégnation par voie humide [1–5]. Leurs propriétés physico-chimiques et leurs comportements catalytiques dépendent fortement de la méthode de préparation utilisée. Parmi les modes de synthèse des catalyseurs, nous avons choisi l'imprégnation par voie humide en raison de son coût moindre par rapport aux autres méthodes et de son extrapolation à l'échelle industrielle relativement simple. Cette méthode consiste à imprégner le support, généralement un oxyde réfractaire stable mécaniquement et thermiquement, par des solutions de sels précurseurs de la phase active. Par la suite, les catalyseurs sont activés par différents traitements thermiques ou chimiques qui influent sur leur texture et leurs propriétés en général.

II.2.1 Protocole de synthèse

La méthode d'imprégnation employée est basée sur un mode opératoire décrit par différents chercheurs pour l'obtention de catalyseurs actifs en oxydation du glycérol. Nous y avons cependant apporté quelques modifications (*i.e.*, température du mélange durant la synthèse, réduction du catalyseur par NaBH_4 , ...) dans le but d'obtenir une petite taille de particules le plus homogène possible [1–4]. Cette méthode

est donc utilisée dans des conditions permettant d'obtenir des nanoparticules métalliques de faible taille et bien dispersées sur la surface du support.

Dans un ballon tricol équipé d'un réfrigérant et placé dans un bain d'huile permettant de réguler le système à température constante, est introduite une quantité de 10 g de support (*i.e.*, SiO₂, γ -Al₂O₃, TiO₂...) mise en suspension dans 75 mL d'eau ultra pure. Cette suspension est ensuite agitée pendant 1 h à 67 °C. Ensuite, une solution contenant 0.3736 g de K₂PtCl₆.6H₂O (sigma Aldrich, \geq 98%) dissout dans 25 mL d'eau ultra pure est ajoutée goutte à goutte afin d'obtenir une charge en platine d'environ 1,5% en masse par rapport au support. Le mélange est maintenu en température sous agitation pendant 1 h. Ensuite, la réduction du platine est réalisée grâce à l'ajout d'une solution de NaBH₄. Le mélange ainsi obtenu (marron foncé) est maintenu sous agitation à 67 °C pendant 1 h. Le pH du mélange est ensuite ajusté à 7 par ajout d'une solution d'hydroxyde de sodium 0.3 M (sigma Aldrich, \geq 98%). Le mélange est ensuite maintenu sous agitation à 67°C pendant 90 min (Figure 1).

Ensuite, le mélange est refroidi et une poudre humide est séparée par filtration avant lavage à trois reprises avec 30 mL d'eau ultra pure. Enfin, le séchage du solide récupéré est effectué à l'étuve, à une température de 110 °C pendant 24 h. À ce stade, un catalyseur à base de platine supporté sur un de nos supports ayant une proportion théorique de platine métallique de 1.5% en masse est obtenu.

Pour les catalyseurs bimétalliques à base de platine et de cuivre, nous avons utilisé la même méthode de synthèse avec 1.5% en masse totale de métaux. L'ajout des précurseurs (*i.e.*, K₂PtCl₆.6H₂O (sigma Aldrich, \geq 98%) et Cu(N₂O₆).3H₂O (sigma Aldrich, \geq 99%)) est réalisé en une seule étape dans les proportions *ad-hoc*.

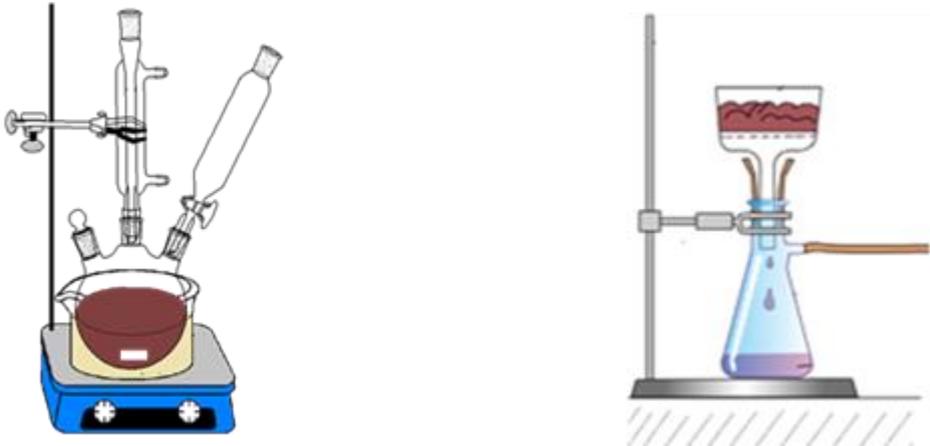


Figure 1 : Schéma de préparation du catalyseur Métal / support par imprégnation.

II.3 Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs

Pour l'analyse de nos catalyseurs, différentes techniques ont été appliquées :

II.3.1 La diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) permet d'identifier les différentes phases cristallines et de suivre les modifications structurales intervenant durant les différents traitements.

Principe : un faisceau de rayons X est envoyé sur l'échantillon déposé sur des supports en pyrex légèrement creusé. Lorsque le faisceau atteint l'échantillon (avec un angle θ), il est diffracté d'un angle θ puis détecté par un compteur à scintillation (Figure 2). Ces rayons diffractés sont caractérisés par la loi de Bragg :

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

d_{hkl} : distance inter-réticulaire entre 2 plans d'indice de Miller hkl (Å) ;

n : ordre de diffraction (nombre entier) ;

θ : angle de Bragg (angle d'incidence des rayons X) ;

λ : longueur d'onde du faisceau de rayon X (Å).

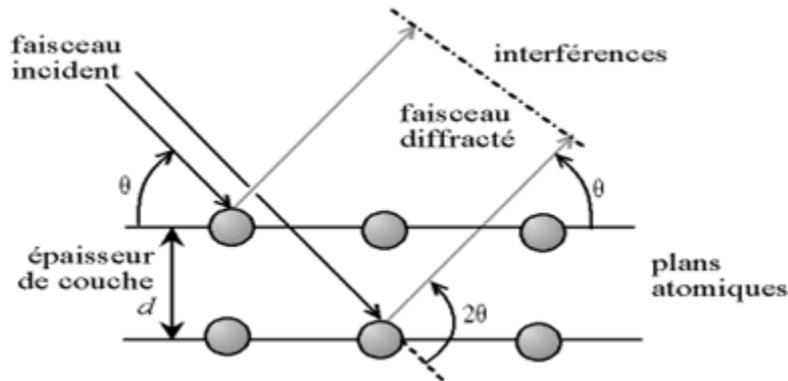


Figure 2 : Cônes de diffraction et signal détecté dans un diffractomètre de Bragg [8].

Dans la présente étude, les analyses DRX ont été réalisées à température ambiante sur un diffractomètre BRUKER D8 Advance, équipé d'une anode en cuivre (énergie du rayonnement : 45 kV ; intensité : 40 mA ; Cu- $K_{\alpha 1}$ de longueur d'onde $\lambda = 0,1540$ nm). Les analyses ont été enregistrées dans une gamme de 2θ compris entre 5° et 90° , avec un pas d'enregistrement de $0,02^\circ$ et un temps de mesure de 0.5 s par pas. L'échantillon est positionné perpendiculairement au plan de déplacement du détecteur afin qu'il soit irradié par le faisceau monochromatique. La détermination des phases cristallisées est réalisée à l'aide du programme EVA (Société SIEMENS) en comparant les pics de diffraction avec la base de données JCPDS.

II.3.2 Mesures de surface spécifique et de porosité par physisorption d'azote

Les propriétés texturales d'une poudre sont des facteurs très importants. La valeur de la surface spécifique (surface de contact avec le milieu extérieur) est liée à la surface des pores du solide. La méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) a pour but d'établir la surface spécifique des matériaux solides, obtenue par des mesures d'adsorption-désorption d'azote. Les mesures texturales ont été effectuées à une

température de 77 K sous pression atmosphérique à l'aide d'un appareil Micromeritics Tristar-II 3020.

L'adsorption physique (physisorption) est réalisée en augmentant progressivement la concentration de molécules gazeuses en contact avec la surface du solide. Ces molécules sont adsorbées à la surface afin de former une monocouche utilisée pour déterminer la surface spécifique ($S_{B.E.T}$). En continuant à augmenter la pression partielle d'azote, l'adsorption se développe jusqu'à la formation de multicouches (condensation capillaire). Ceci permet de déterminer le volume des pores et la distribution de la taille des pores. Avant l'analyse, les échantillons sont préalablement dégazés sous vide à 110 °C pendant 7 h afin d'éliminer l'eau physisorbée à la surface.

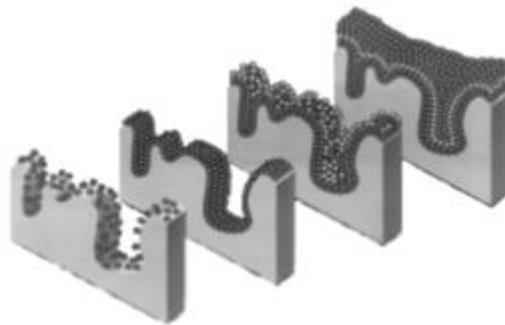


Figure 3 : Principe d'adsorption du gaz sur la surface du solide avec formation de plusieurs couches, permettant de déterminer le volume des pores et le type d'isotherme [9].

Le volume poreux spécifique (V , cm³/g) est déterminé à partir de l'équation BET :

$$\frac{P/P_0}{V(1 - \frac{P}{P_0})} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \left(\frac{P}{P_0}\right)$$

V : volume du gaz adsorbé (cm³/g) à la pression relative P/P_0 ;

C : constante B.E.T. liée à l'énergie d'adsorption de la première couche ;

V_m : volume d'adsorbat par unité de catalyseur pour l'obtention de la monocouche ;

P : pression d'équilibre ;

P_0 : pression de vapeur saturante à la pression atmosphérique ;

D'après cette équation, on peut donc déterminer le volume en monocouche V_m et la constante C par le tracé de $\left(\frac{P/P_0}{V(1-\frac{P}{P_0})}\right)$ en fonction de $\left(\frac{P}{P_0}\right)$. Ainsi, on peut remonter à la surface B.E.T. de l'échantillon grâce à l'équation suivante :

$$S_{B.E.T} = \frac{\sigma \cdot Na \cdot V_m}{m \cdot V_n}$$

m : masse de solide analysé (g) ;

Na : nombre d'Avogadro (*i.e.*, $6,02 \cdot 10^{23}$ molécules par mole) ;

V_m : volume de la monocouche (cm^3/g) ;

σ : aire occupée par une molécule d'adsorbat (*i.e.*, $0,162 \text{ \AA}^2$ pour N_2) ;

V_n : volume molaire de l'adsorbat (cm^3/mol).

II.4 Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission est une technique très puissante qui permet d'identifier la morphologie de l'échantillon à l'échelle nanométrique. Le principe de la méthode consiste à envoyer un faisceau d'électrons sur un échantillon ultra-mince, et de l'accélérer en appliquant une forte tension (de l'ordre de 60 kV à 300 kV). Suivant la densité et l'épaisseur du matériau, les électrons du faisceau sont plus au moins absorbés, générant une variation de contraste comme observée sur le cliché présenté dans la Figure 4.

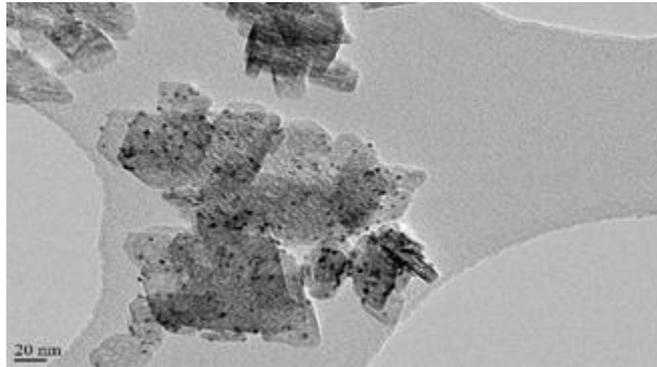


Figure 4 : Cliché MET pour un catalyseur 1,5 pds.% Pt/ γ -Al₂O₃.

Le microscope utilisé est un appareil TECNAI FEI G2-20 twin, caractérisé par une tension d'accélération des électrons de 20 kV, un grossissement maximal de 750000 et une résolution maximale de 0.19 nm. Le matériau analysé est déposé sur une grille de cuivre recouverte par un film de carbone avant analyse.

II.5 Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (SPX)

La spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X (SPX) est une technique qui permet l'analyse de la surface de composés solides sur une profondeur allant de 3 à 10 nm. L'échantillon à analyser est bombardé par un faisceau de photons X d'énergie ($E = h\nu$) qui ionise les atomes de surface. Une partie de cette énergie est perdue pour extraire les électrons des atomes de surface (énergie de la liaison E_L) et le reste est cédé à l'électron arraché sous forme d'énergie cinétique (E_C). Ainsi, la différence entre l'énergie incidente et l'énergie cinétique permet de déterminer l'énergie de liaison des électrons selon la relation suivante :

$$E_L = h\nu - E_C$$

Cette technique permet d'identifier la nature des atomes de surface, ainsi que leur degré d'oxydation. Il est aussi possible de déterminer les concentrations

atomiques des éléments présents dans les premières couches de l'échantillon (Figure 5).

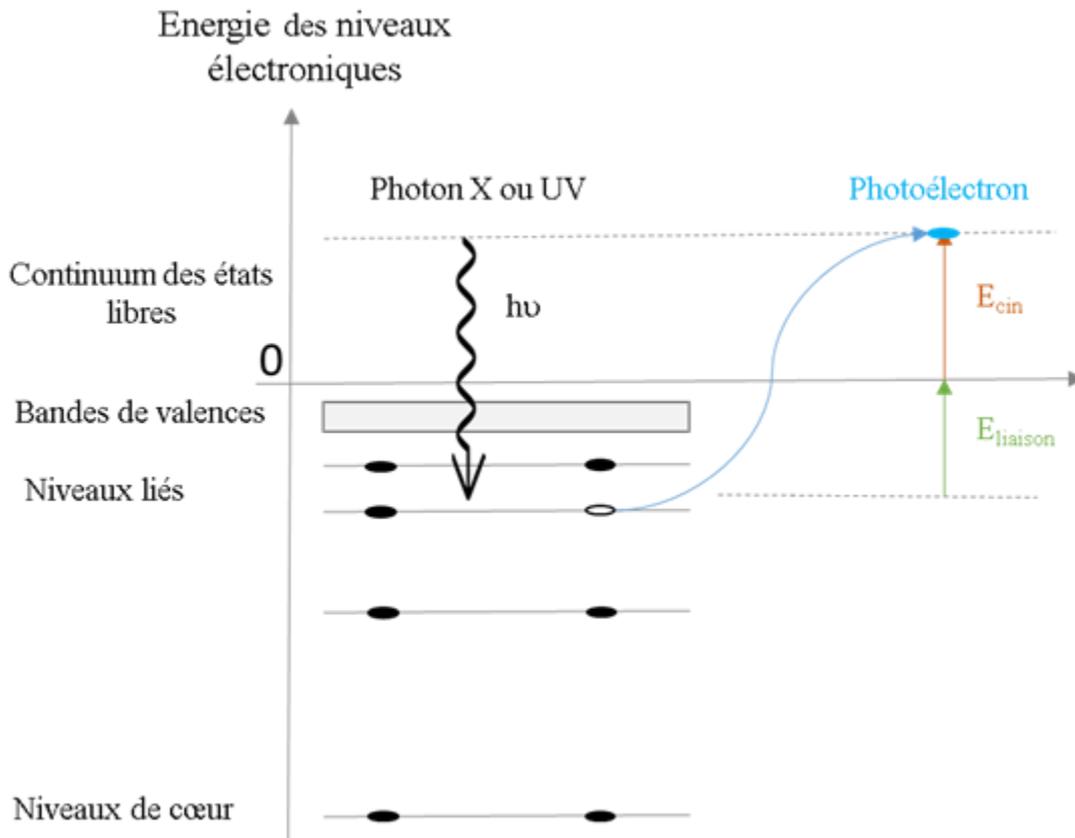


Figure 5 : Schéma de principe de l'analyse SPX et le calcul des énergies de liaison [10].

Les mesures SPX ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre AXIS Ultra Kratos. Le système comprend une source d'énergie de rayon X monochromatique (Aluminium, 150 W). L'échantillon est placé en premier lieu dans la chambre d'introduction dans laquelle règne un vide poussé de l'ordre 10^{-7} mbar. Ensuite, l'échantillon est introduit dans la chambre d'analyse où un vide poussé de l'ordre 10^{-9} mbar est atteint grâce à une pompe ionique.

Tous les spectres ont été calibrés grâce à l'énergie de liaison du carbone de contamination (C1s) fixée à 258 eV. Les spectres ont été décomposés en utilisant une

ligne de base de type Shirley et des pics de type Gausso-Lorentzien, grâce au logiciel CasaXPS version 2.3.17.

II.6 Analyse élémentaire : Plasma à couplage inductif (ICP)

L'analyse ICP est une technique de caractérisation dite élémentaire car elle permet de déterminer les proportions d'atomes de chaque élément chimique constituant le catalyseur analysé. Cette technique permet donc de vérifier si les teneurs obtenues réellement sont en accord avec les teneurs théoriques choisies pour la synthèse des catalyseurs. L'analyse ICP s'effectue par spectrométrie par torche à plasma à l'état liquide. Le catalyseur est dissous dans un mélange d'acide fort (*e.g.*, H₂SO₄, HNO₃, HCl, HF, ...) à des températures élevées (150-300 °C) [11]. Dans une torche à plasma, c'est la composition élémentaire du plasma qui est analysée. La chaîne de transformation entre l'échantillon dont on veut connaître les teneurs élémentaires et le milieu, où se fait la mesure, doit donc être parfaitement maîtrisée pour assurer justesse et fidélité de la mesure Figure 6 [11,12].

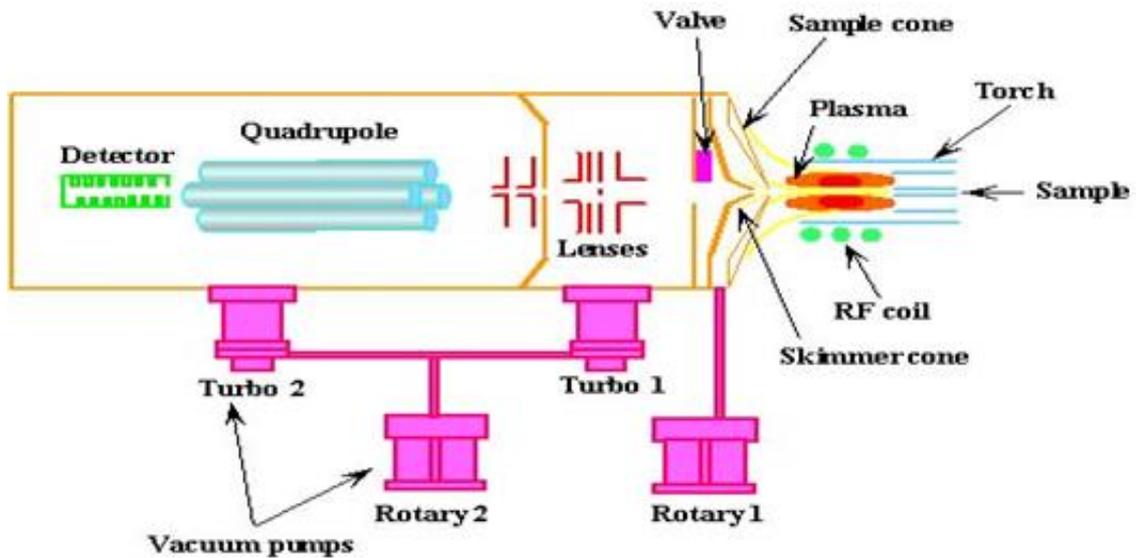


Figure 6 : Principe de fonctionnement de l'ICP [13].

II.7 Test catalytique : Mesures des performances catalytiques

II.7.1 Description du réacteur batch

Le réacteur catalytique utilisé est un réacteur fermé, en acier inoxydable, de 300 mL de volume interne. Il est équipé d'un arbre d'agitation, d'un thermocouple et d'un système d'alimentation en oxygène thermorégulé (Figure 7).



Figure 7 : Bâti expérimental utilisé pour l'oxydation de glycérol.

II.7.2 Mise en œuvre de la réaction

On introduit 200 mL d'une solution de glycérol ([GLY] entre 0,1 et 1 M) au sein du réacteur. La solution est ensuite chauffée pour atteindre la température désirée, et l'on ajoute alors une masse connue de catalyseur (rapport massique GLY / Cata = variable, entre 246 et 2456) au sein du réacteur qui est fermé et pressurisé. Le temps initial t_0 de l'expérience est alors défini avec la mise sous une agitation continue de 1000 rpm du système. La gamme de températures des expériences se situe entre 80 °C et 110 °C. L'analyse des produits de réaction a été réalisée à l'aide d'un chromatographe en phase liquide haute performance (HPLC) en fonction du temps afin de suivre l'évolution des concentrations des différents produits formés ainsi que la conversion du glycérol.

L'activité du catalyseur est évaluée par la mesure du taux de conversion du glycérol α_i défini comme étant le nombre de moles converties à l'instant t ($n_{gly}^0 - n_{gly}^t$) sur le nombre de moles initiales de glycérol n_{gly}^0 par :

$$\alpha_{gly}(t) = \frac{(n_{gly}^0 - n_{gly}^t)}{n_{gly}^0} \times 100$$

La sélectivité S_i peut être définie à chaque instant par :

$$S_i(t) = \frac{x_i * n_i(t)}{3(n_{gly}^0 - n_{gly}^t)} \times 100$$

Où x_i représente le nombre d'atome de carbone dans la molécule i , et $n_i(t)$ est le nombre de moles du produit à l'instant t .

Le bilan carbone (BC) est défini comme le rapport entre le nombre de moles de carbone formé sur le nombre de moles de carbone initial, comme indiqué ci-dessous

$$BC(t) = 100. \frac{3.n_{gly}(t) + \sum x_i n_i(t)}{3n_{gly}^0}$$

Sachant que $n_i(t)$ représente le nombre de moles du produit i au temps t et x_i le nombre d'atomes de carbone dans le produit i .

La vitesse initiale est calculée par rapport aux deux premiers points (à t_0 et après 5 min de réaction) et est donnée en $\text{mmol glycérol.g}^{-1}\text{Pt.h}^{-1}$. Les valeurs de vitesse initiale nous renseignent sur l'activité initiale du catalyseur, ce qui sera très important dans notre cas, comme nous le verrons dans les chapitres suivants.

II.7.3 Analyse des produits de réaction

L'oxydation du glycérol en phase liquide conduit à différents produits à haute valeur ajoutée. L'analyse des réactifs et des produits de la réaction d'oxydation du glycérol est réalisée à l'aide d'un chromatographe en phase liquide (HPLC). Cette méthode s'avère un moyen d'analyse très efficace, capable de déterminer simultanément la nature et la quantité de la plupart des composés obtenus dans le cadre des présents travaux.

Pour l'analyse HPLC, le mélange à analyser est introduit dans la colonne de séparation à l'aide d'un solvant (éluant) ou d'un mélange de solvant par un injecteur et une pompe. La colonne de séparation est généralement constituée d'un tube en acier inoxydable contenant une phase stationnaire qui est généralement composée de particules poreuses de gel de silice ou de polymères, à la surface desquelles sont liés des ligands chimiques. Ces ligands sont responsables des interactions sélectives des molécules avec la phase stationnaire, qui sont nécessaires à une séparation chromatographique efficace. Durant la séparation, les différentes molécules contenues dans l'échantillon sont retenues plus ou moins longtemps par le matériau de la colonne et quittent donc la colonne après des temps de rétention différents. Elles sont alors détectées par le détecteur qui transmet le signal. Dans notre étude, nous avons utilisé une HPLC Agilent 1260 équipée d'une colonne Phénomenex Aminex HPX-87H (300 x 7,8 mm) maintenue à 50 °C. L'éluant est composé d'H₂SO₄ (2,5 mM) dans de l'eau ultra pure avec un débit de 0,5 mL/min et un détecteur RID est utilisé.

Dans le but de calculer les concentrations de nos composés dans le mélange, il est nécessaire de connaître les coefficients de réponse de chacun d'entre eux. Le coefficient de réponse d'un produit est défini comme étant le facteur par lequel il faut multiplier la surface du pic chromatographique pour obtenir la concentration du composé analysé. Le coefficient de réponse est déterminé en effectuant un étalonnage. Des droites d'étalonnage sont obtenues dans notre cas pour les produits commerciaux : le glycérol et les acides (*i.e.*, tartronique, oxalique, mésoxalique, glycérique, *DL*-lactique, glycolique et formique). La formule suivante permet de calculer les quantités de produits dans notre mélange :

$$n_i = C_j \times V_{inj} = F_i \times A_i$$

Où n_i est le nombre de moles, V_{inj} est le volume injecté, C_j est la concentration des produits en mol/L, F_i est le facteur de réponse et A_i présente l'aire sous le pic du chromatogramme du composé i .

II.7.4 Reproductibilité du test catalytique

Afin de valider notre système catalytique, la reproductibilité du test catalytique a été réalisée dans le réacteur fermé. Pour ce faire, nous avons réalisé trois fois le test d'un même lot de catalyseur. La Figure 8 présente les résultats de ces trois expériences après une heure de réaction. Il apparaît clairement qu'à la fois le test catalytique et le système analytique sont robustes. Ces résultats permettent de valider notre système et les résultats qui vont suivre dans ce manuscrit.

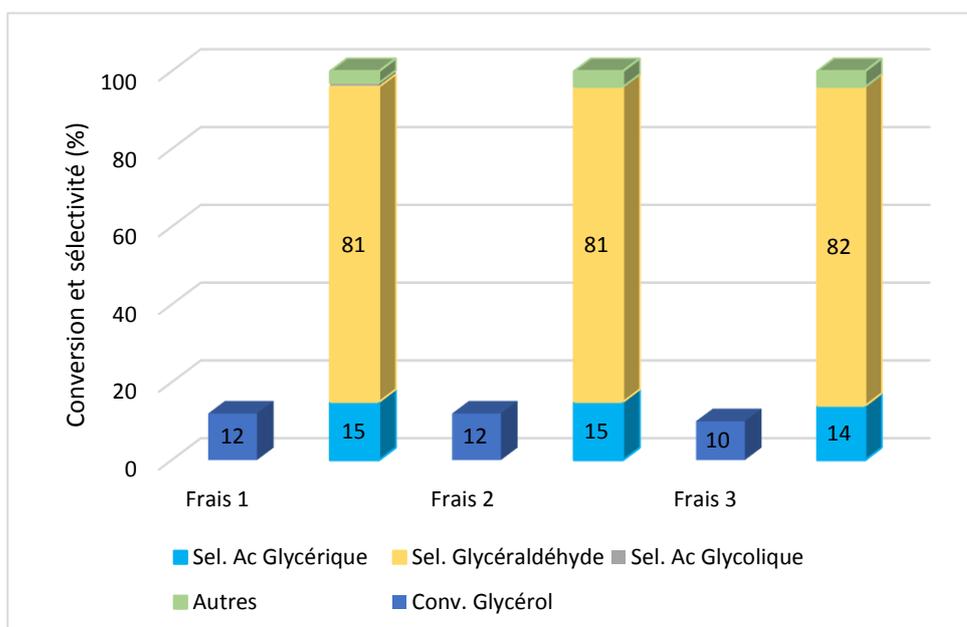


Figure 8 : Reproductibilité du test catalytique dans les conditions réactionnelle suivantes: 0,3 M glycérol, 80 °C, P O₂ 5 bars, 0,5g Pt/SiO₂, 1000 rpm, 1 h.

Tableau 1 : Temps de rétention et facteurs de réponse des principaux produits obtenus lors de l'oxydation du glycérol.

Nom des produits	Nombre de carbone x_i	Fournisseur et pureté	Temps de rétention (min)	Facteur de réponse F_i (mol^{-1})
Acide oxalique	2	Fluka($\geq 99\%$)	8,62	6,93E-13
Acide tartronique	3	Sigma Aldrich ($\geq 97\%$)	9,84	5,18E-13
Glyoxal	2	Sigma Aldrich ($\geq 97\%$)	12,44	1,86E-12
Acide glycérique	3	Alfa Aesar	13,15	6,99E-13
Glycéraldéhyde	3	Fluka (90%)	13,69	6,10E-13
Acide lactique	3	Fluka (90%)	15,39	9,39E-13
Acide glycolique	2	Sigma Aldrich ($\geq 99\%$)	14,94	1,12E-12
Glycérol	3	Fluka ($\geq 99,5\%$)	16,28	7,31E-13
Glycolaldéhyde	2	Sigma Aldrich ($\geq 99\%$)	15,12	5,22E-13
Acide acétique	2	Sigma Aldrich	18,53	3,26E-12
Acide lactique	3	Fluka (90%)	16,39	7,27E-11
Acide formique	1	Sigma Aldrich ($\geq 96\%$)	18,61	3,83E-11

Références

- [1] S. Carrettin, P. McMorn, P. Johnston, K. Griffin, C. J. Kiely, and G. J. Hutchings, "Oxidation of glycerol using supported Pt, Pd and Au catalysts," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 5, no. 6, pp. 1329–1336, Feb. 2003.
- [2] E. Skrzyńska, S. Zaid, J.-S. Girardon, M. Capron, and F. Dumeignil, "Catalytic behaviour of four different supported noble metals in the crude glycerol oxidation," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 499, pp. 89–100, Jun. 2015.
- [3] M. Zhang, D. Liang, R. Nie, X. Lu, P. Chen, and Z. Hou, "Oxidation of Biodiesel Glycerol over Pt Supported on Different Sized Carbon Supports in Base-Free Solution," *Chin. J. Catal.*, vol. 33, no. 7–8, pp. 1340–1346, Jul. 2012.
- [4] C. L. Bianchi, P. Canton, N. Dimitratos, F. Porta, and L. Prati, "Selective oxidation of glycerol with oxygen using mono and bimetallic catalysts based on Au, Pd and Pt metals," *Catal. Today*, vol. 102–103, pp. 203–212, May 2005.
- [5] X. Ning, Y. Li, H. Yu, F. Peng, H. Wang, and Y. Yang, "Promoting role of bismuth and antimony on Pt catalysts for the selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone," *J. Catal.*, vol. 335, pp. 95–104, Mar. 2016.
- [6] Y. Li and F. Zaera, "Factors affecting activity and selectivity in the oxidation of glycerol promoted by platinum catalysts," *Catal Sci Technol*, vol. 5, no. 7, pp. 3773–3781, 2015.
- [7] J. Lei *et al.*, "Insights into Activated Carbon-Supported Platinum Catalysts for Base-Free Oxidation of Glycerol," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 55, no. 2, pp. 420–427, Jan. 2016.
- [8] "DRX." [Online]. Available: https://www.google.fr/search?q=drx&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ved=0ahUK EwiznOfykc7ZAhVJPBQKHcDbBZQQ_AUICigB&biw=1920&bih=1014#imgrc=E_5SzZip0H4I5M: [Accessed: 05-Mar-2018].
- [9] "https://www.google.fr/search?q=Principe+d%E2%80%99adsorption+du+gaz+sur+la+surface+du+solide.&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ved=0ahUKEwigxIfYsO7ZAhWJ0RQKHe0yDRMQ_AUICigB&biw=1680&bih=895#imgrc=o6LhaXIsFAkl7M:" .

- [10] “science et surface XPS.” [Online]. Available: <http://www.science-et-surface.fr/xps.html>. [Accessed: 05-Mar-2018].
- [11] H. A. RASS, “Transformation chimique du furfural en acide 2,5-furane dicarboxylique,” p. 241.
- [12] M. F. DELBECQ, M. J.-S. FILHOL, M. A. MARINAS, and M. C. MICHEL, “TRANSFORMATION DU GLYCEROL PAR CATALYSE HETEROGENE: ASPECTS THEORIQUES ET EXPERIMENTAUX.”
- [13] R. Cooper, “Behavior of Gold Nanoparticles in Physiological Environment and the Role of Agglomeration and Fractal Dimension.,” PhD Thesis, Wright State University, 2015.

**Chapitre 3 : Effet du support sur la réaction
d'oxydation du glycérol en glycolaldéhyde en
phase liquide**

Introduction

Un des enjeux majeurs de la catalyse hétérogène aujourd'hui est de concevoir et de préparer des catalyseurs sélectifs. La difficulté réside dans le fait que la catalyse hétérogène exige des solides possédant des sites actifs conçus pour la promotion d'une réaction particulière. Afin de nous rapprocher d'un catalyseur optimal, nous avons décidé d'utiliser différents supports, tout en gardant la même phase active, afin d'évaluer l'importance de ce paramètre.

Les propriétés du support qui peuvent affecter la performance du catalyseur sont : la surface spécifique, la structure et la taille des pores, la nature de l'interaction entre le support et la phase active et la stabilité chimique et mécanique dans l'environnement réactionnel.

Ce chapitre présente la caractérisation des différents catalyseurs utilisés pour accroître la productivité en glycéraldéhyde durant la réaction d'oxydation du glycérol en phase liquide.

Cette approche se base sur l'étude bibliographique présentée dans le premier chapitre qui a montré un effet important du type de catalyseur sur la réaction d'oxydation du glycérol (nature du métal, du support, teneur en métal, etc...). Nous avons choisi quatre supports commerciaux pour comparer l'effet du support sur notre réaction : SiO₂ (MCM-41), TiO₂, γ -Al₂O₃, ZSM-5. Différentes techniques d'analyses (e.g. analyse BET, DRX, SPX, ...) ont été appliquées pour caractériser nos catalyseurs et tenter de comprendre quelles sont les différences de propriétés chimiques/texturales engendrant les différences d'activités catalytiques observées. La méthode de préparation des catalyseurs est la même pour tous les matériaux préparés. Elle est détaillée dans le deuxième chapitre.

Résultats des analyses et caractérisations des catalyseurs

III.1.1 Analyse texturale des catalyseurs

Comme susmentionné, plusieurs supports commerciaux ont été retenus pour leurs applications dans des réactions similaires [1-3] (*c.-à-d.*, pour la réaction d'oxydation d'alcools et notamment l'oxydation du glycérol) et leurs propriétés physico-chimiques.

Ainsi, l'oxyde de silice de type MCM-41, est sélectionné pour sa surface spécifique importante par rapport à celle des autres supports. La présence d'un réseau mésoporeux a également motivé ce choix. Ce support est utilisé dans le domaine de la catalyse hétérogène (*par ex.*, CuCl/MCM-41 pour transformer le méthanol en phase liquide en carbonate de diméthyle ou pour l'oxydation du glycérol) [1,4,6]. L'aluminosilicate de type ZSM-5, a été choisi notamment pour son acidité et sa porosité qui peut être contrôlée. Les alumines possèdent également une étonnante gamme de propriétés que l'on peut obtenir suivant leur qualité : pureté, dureté, inertie chimique autant en milieu oxydant que réducteur ou acide que basique. Dans cette famille, nous avons utilisé l'alumine gamma (γ -Al₂O₃) [3,5]. Enfin, nous avons choisi l'oxyde de titane qui est un support amphotère et qui présente une bonne stabilité dans des milieux alcalins et acides. Le TiO₂ que nous avons utilisé est l'anatase [3,6].

Les résultats de l'analyse texturale des catalyseurs sont présentés dans le Tableau 1 par ordre décroissant de surface BET.

Tableau 1 : Analyse BET des catalyseurs à base de platine supporté.

N°	Catalyseur	Support	Catalyseur		
		Surface spécifique (m ² /g)	V _{poreux BJH} (cm ³ /g)	D _{pore} (nm)	
1	Pt/SiO ₂	635	625	0,575	2,7
2	Pt/ZSM-5	361	358	0,165	8,2
3	Pt/TiO ₂	173	167	0,396	6,5
4	Pt/ γ -Al ₂ O ₃	57	56	0,394	25,7

Comparés aux supports seuls, la surface spécifique des catalyseurs Pt/SiO₂, Pt/ZSM-5, Pt/TiO₂ et Pt/ γ -Al₂O₃ est sensiblement identique, aux erreurs expérimentales près.

Le catalyseur supporté sur l'oxyde de silice (SiO₂-MCM 41) possède la plus grande surface spécifique valant 625 m²/g et le plus grand volume poreux (0,575 cm³/g), mais un diamètre moyen de pores de 2,7 nm. Les catalyseurs Pt/ZSM-5 et Pt/TiO₂ possèdent des surfaces spécifiques respectivement de 358 m²/g et de 167 m²/g. On peut remarquer que le Pt/ γ -Al₂O₃ possède la surface spécifique la plus basse (57 m²/g), mais un diamètre de pore plus élevé que les autres matériaux étudiés, s'élevant à 25,7 nm.

III.1.2 Diffraction des rayons X

La Figure 1 représente les diffractogrammes des catalyseurs à base de platine supporté sur TiO₂ (anatase), γ -Al₂O₃, SiO₂ et zéolite de type ZSM-5.

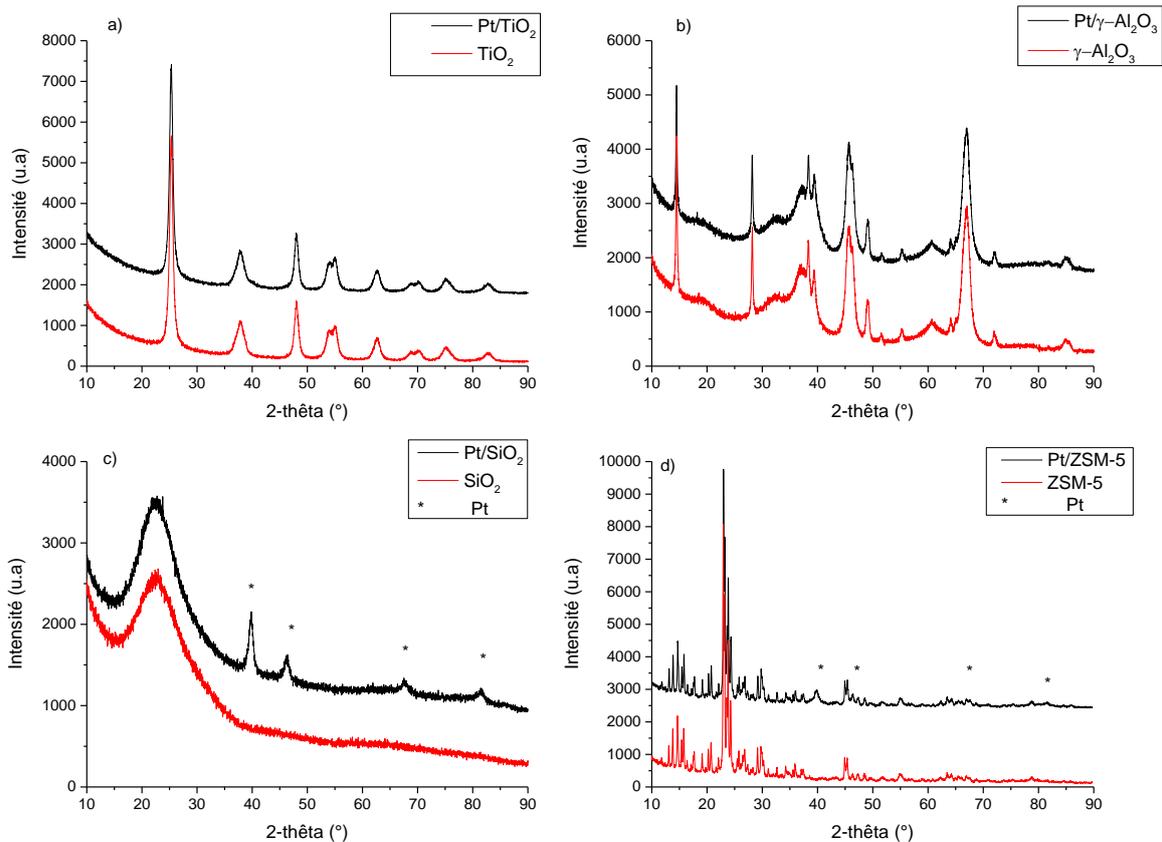


Figure 1 : Diffractogrammes des catalyseurs a) Pt/TiO₂ b) Pt/ γ -Al₂O₃ c) Pt/SiO₂ d) Pt/ZSM-5.

Le diffractogramme du support TiO₂ (Figure 1a) présente des pics de diffraction bien résolus, caractéristiques de la phase anatase cristallisée dans un système tétragonal à faces centrées (PDF 00-021-1272). Aucune modification significative de la structure cristalline du support TiO₂ après ajout de platine n'est observée.

La Figure 1b) présente le diffractogramme du catalyseur supporté sur alumine gamma (PDF 00-001-1303). Les diffractogrammes du support et du catalyseur sont, de la même manière, superposables.

Le diffractogramme du support SiO₂ MCM-41 (Figure 1c) présente une seule raie très large et peu intense représentative du caractère amorphe de ce support. L'apparition de plusieurs pics supplémentaires sur le diffractogramme Pt/SiO₂ est attribuée à la présence de platine métallique cristallisé dans un réseau cubique face centrée (JCPDS No.04-0802).

Le diffractogramme du support ZSM-5 (Figure 1d) présente des pics de diffraction bien résolus, caractéristiques de zéolite de type ZSM-5. L'apparition de pics supplémentaires après dépôt de Pt (similaires à ceux rencontrés sur la silice MCM-41) est également attribuée à la présence de platine métallique cristallisé (JCPDS No.04-0802).

D'après l'analyse des diffractogrammes des différents catalyseurs, on peut conclure que le platine supporté sur les supports TiO_2 et $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ est majoritairement présent sous forme de particules de faible taille, la DRX ne permettant pas d'identifier des particules ayant une taille inférieure à environ 5 nm. L'apparition claire de pics de diffraction caractéristiques du platine métallique dans le réseau cubique face centrée sur les supports SiO_2 et ZSM-5 suggère que le Pt est présent sous forme de particules métalliques de taille supérieure à 5 nm. Une étude par microscopie électronique est donc nécessaire pour déterminer plus précisément la taille des particules de platine déposées sur les différents supports, elle sera présentée un peu plus loin dans le manuscrit.

Caractérisation de la phase active

III.1.3 Analyse élémentaire

Les résultats des analyses élémentaires des catalyseurs préparés sont présentés dans le Tableau 2. Ces analyses nous permettent de confirmer que la quantité de platine réelle est proche de celle théoriquement déposée (*c.-à-d.*, 1,5 pds %), celle-ci variant entre 1,15 et 1,36 pds%.

Tableau 2 : Analyse élémentaire des catalyseurs utilisés au cours de cette étude.

Catalyseur	Charge métallique attendue	Charge métallique mesurée par ICP
Pt/SiO ₂	1,50%	1,20%
Pt/ZSM5	1,50%	1,36%
Pt/TiO ₂	1,50%	1,15%
Pt/ γ -Al ₂ O ₃	1,50%	1,29%

III.1.4 Dispersion du platine

Le résultat des pourcentages de dispersion métallique obtenus par désorption en température programmée (DTP) est résumé dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Dispersion du platine sur les différents supports.

Catalyseur	Dispersion %
Pt/SiO ₂	0,93%
Pt/ZSM5	1,47%
Pt/TiO ₂	24,44%
Pt/ γ -Al ₂ O ₃	32,68%

Les résultats reportés dans le Tableau 3 montrent que la dispersion du platine est très faible pour les catalyseurs Pt/SiO₂ et Pt/ZSM-5 (0,93% et 1,47%, respectivement). En revanche, la dispersion de platine sur les supports TiO₂ et γ -Al₂O₃ est bien meilleure, avec des valeurs respectives de 24,44% et 32,68%.

Ces résultats suggèrent une agglomération des particules de platine sur les deux supports siliciques. Ceci est en accord avec les analyses DRX pour lesquelles des pics de diffraction caractéristique de la phase Pt métallique (*fcc*) sont apparus, suggérant des tailles de particules supérieures à 5 nm. Pour corroborer ces

hypothèses et bien comprendre ces résultats, les différents catalyseurs ont été analysés par microscopie électronique à transmission.

III.1.5 Microscopie électronique à transmission

Les Figures 2-5 présentent les clichés obtenus par microscopie électronique à transmission des catalyseurs à base de platine supporté ainsi que la distribution de tailles des particules sous forme d'histogrammes. Cette distribution a été obtenue en analysant une centaine de particules par échantillon.

Pt/SiO₂

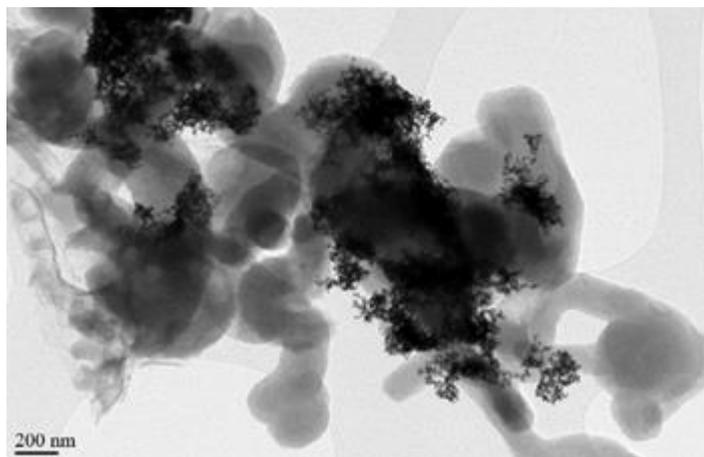
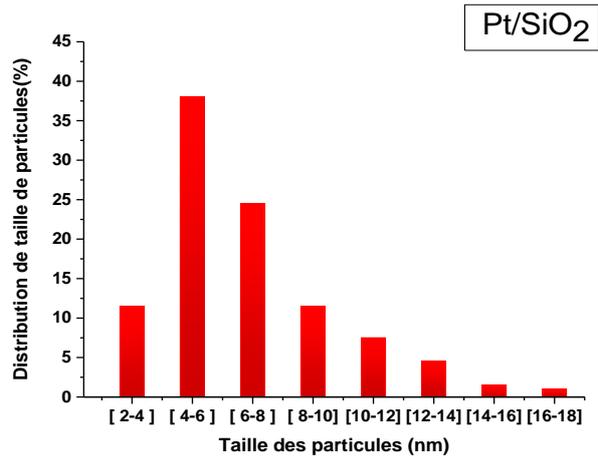
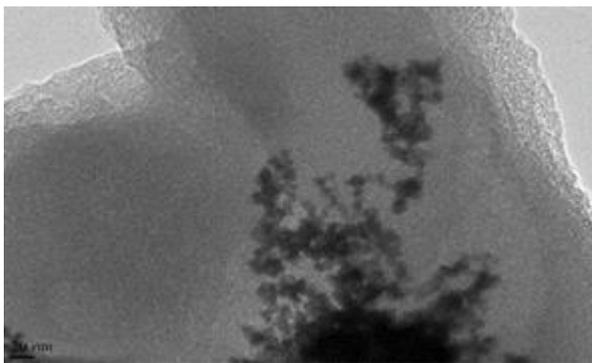


Figure 2 : clichés MET et distribution de tailles de particules du catalyseur Pt/SiO₂.

Les clichés du catalyseur Pt/SiO₂ ainsi que la distribution de tailles de particules sont présentés dans la Figure 2. Ils mettent en évidence une distribution non homogène et des agrégations de particules de platine. Plus de 50% des particules ont une taille inférieure à 6 nm, mais la distribution s'étale jusqu'à des tailles supérieures à 18 nm. Notre étude sur la distribution de tailles des particules a été effectuée sur environ 100 particules mais nous n'avons pas pris en compte toutes les agrégations qui ne permettent pas de déterminer les tailles des particules en leur sein. Les valeurs données sous-estiment donc la part des gros (ses) particules/agglomérats.

Pt/ZSM-5

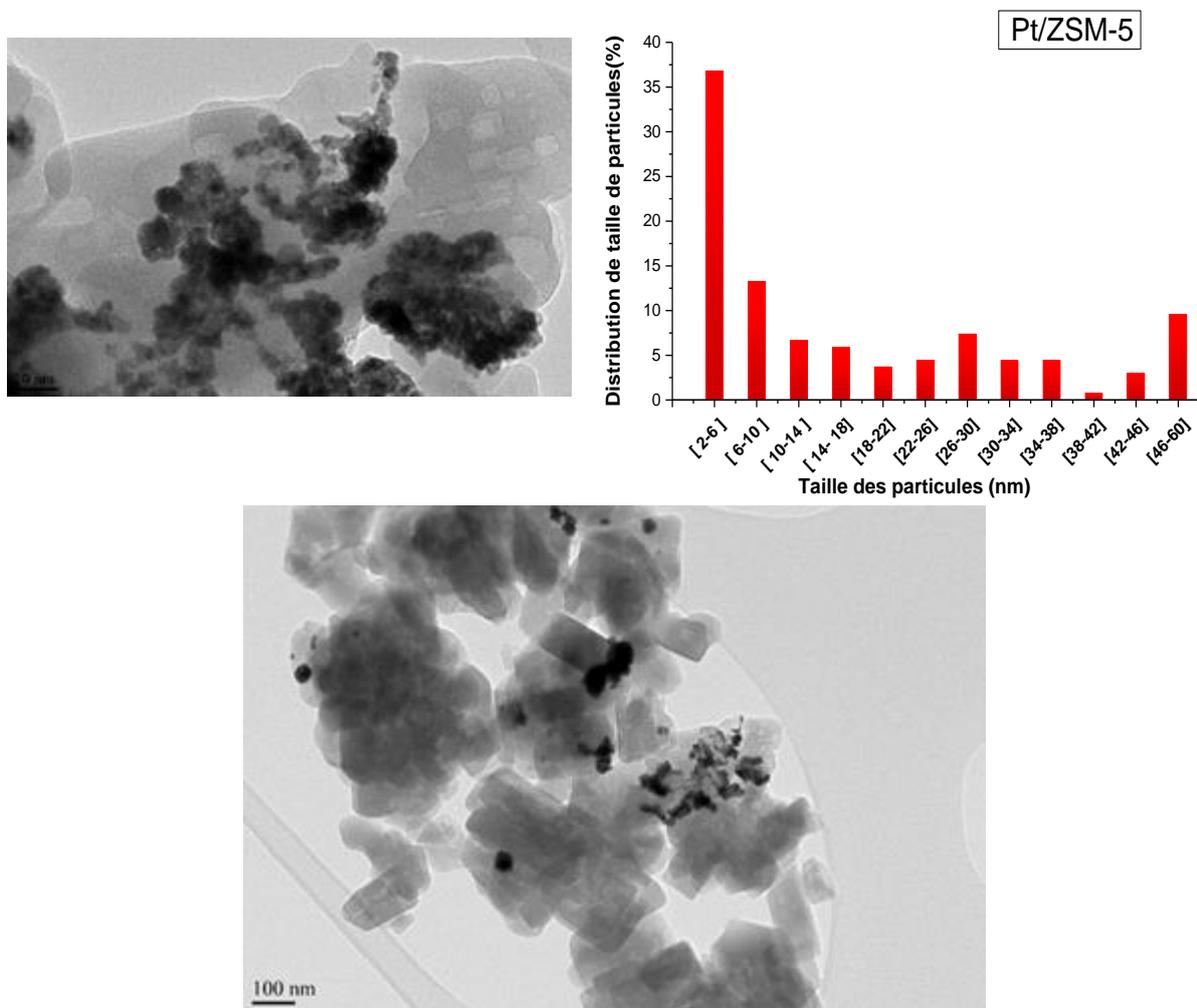


Figure 3 : clichés MET et distribution de tailles de particules sur le catalyseur Pt/ZSM-5.

La Figure 3 présente les clichés MET pour le catalyseur Pt/ZSM-5. Sur ces clichés, nous remarquons que la distribution des particules de platine n'est pas homogène. Un tiers de la population possède une taille de particules comprise entre 2 et 6 nm, plus de la moitié se trouve dans une gamme comprise entre 6 et 36 nm et le reste possède un diamètre supérieur à 36 nm.

Le second cliché montre que le platine n'est pas dispersé de manière homogène avec la présence d'agrégats de particules de platine à la surface du ZSM-5. Ceci explique la faible dispersion du platine sur ZSM-5 précédemment observée.

Pt/TiO₂

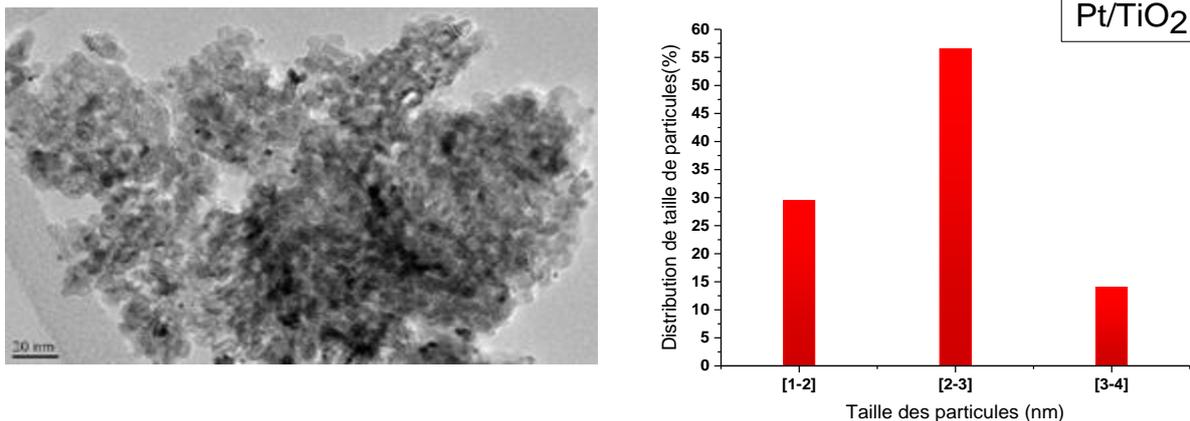


Figure 4 : clichés MET et distribution de tailles de particules sur le catalyseur Pt/TiO₂.

Concernant le catalyseur Pt/TiO₂, la distribution de tailles de particules est centrée sur 2-3 nm avec 55% des particules dans cette gamme (Figure 4). La plus grande taille observée est de 4 nm. Le cliché MET montre une bonne homogénéité du platine sur le support TiO₂. Ce résultat est en accord avec le résultat de dispersion (24,44%) et les résultats de DRX n'ayant pas montré l'apparition de pics dus au platine.

Pt/ γ -Al₂O₃

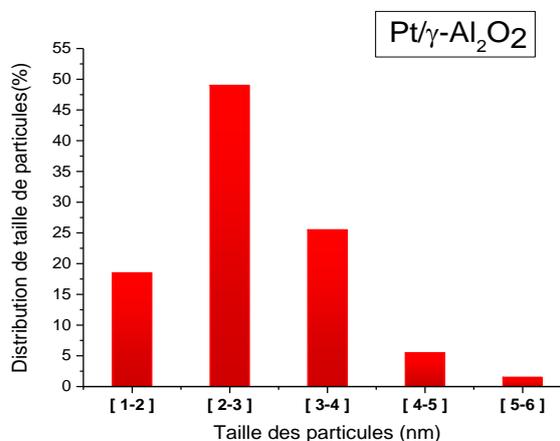
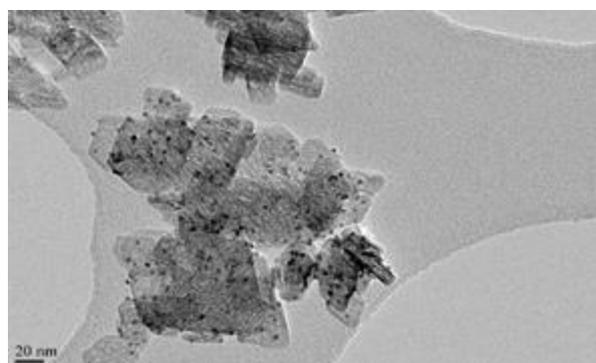


Figure 5 : clichés MET et distribution de tailles de particules sur le catalyseur Pt/ γ -Al₂O₃.

Le catalyseur Pt/ γ -Al₂O₃ présente la meilleure dispersion parmi les échantillons étudiés et une distribution de tailles de particules centrée sur 2-3 nm (Figure 5). La plus grande taille observée est de 6 nm. Le cliché MET montre une bonne dispersion du platine sur le support γ -Al₂O₃, en accord avec les résultats des précédentes analyses DTP.

III.1.6 SPX

La composition chimique de la surface a été étudiée par SPX. Cette étude est basée, pour le platine, sur l'analyse des niveaux Pt 4f pour les catalyseurs Pt/SiO₂, Pt/TiO₂, Pt/ZSM-5 et Pt 4d pour le catalyseur Pt/ γ -Al₂O₃, les photopics du Pt 4f chevauchant les photopics de l'Al 2p. Notons que le pourcentage d'aluminium dans le support ZSM-5 est plus faible que dans le γ -Al₂O₃, et il est donc possible de séparer les photopics du Pt 4f et Al 2p pour ce catalyseur Pt/ZSM-5, ce qui n'est pas le cas pour le catalyseur Pt/ γ -Al₂O₃.

Les photopics correspondant au niveau Pt 4f ont des composantes spin-orbite bien séparées ($\Delta = 3,35$ eV). Les photopics dans la région Pt 4f possèdent une forme

asymétrique lorsque le platine est présent sous forme métallique ; par contre lorsqu'il est présent sous forme oxyde, les photopics Pt 4f sont symétriques [8].

La Figure 6 montre que, pour le catalyseur supporté sur oxyde de titane, on peut déconvoluer l'enveloppe en quatre photopics pour le platine 4f. Deux photopics caractéristiques du platine métallique sont localisés à des énergies de liaison de 70,28 eV (Pt 4f_{7/2}) et 73,58 eV (Pt 4f_{5/2}). Ces énergies de liaison correspondent à celles attendues pour Pt⁰ [9]. Les deux autres photopics sont localisés à des énergies de liaison de 75,30 eV (Pt 4f_{7/2}) et 78,60 eV (Pt 4f_{5/2}) et sont caractéristiques de platine sous forme oxyde [10]. Ainsi, le platine sous forme oxyde représente environ 15% du platine total.

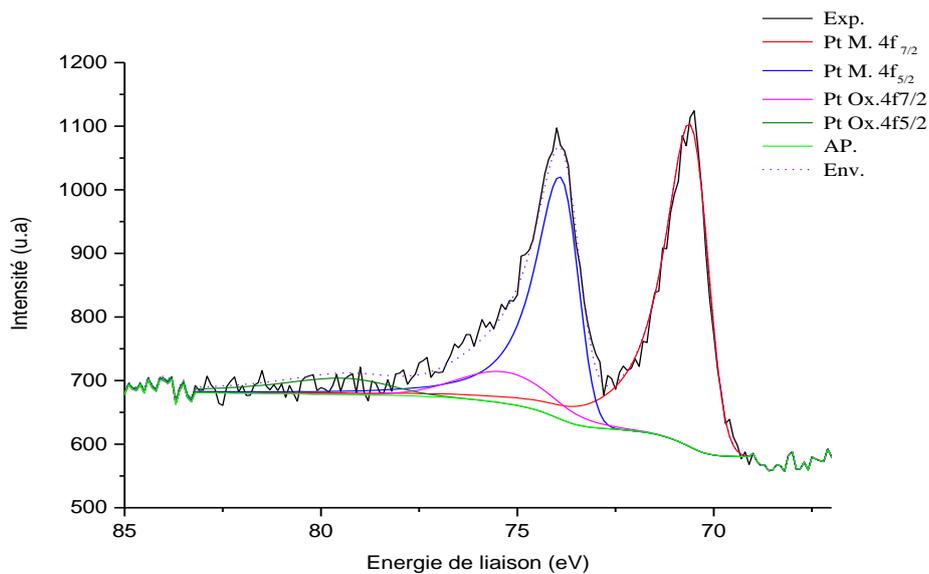


Figure 6 : Spectre SPX de Pt 4f observé sur le catalyseur Pt/TiO₂.

Concernant le catalyseur Pt/ZSM-5 (Figure 7), le spectre déconvolué suggère la présence de trois photopics : deux photopics caractéristiques du platine métallique localisés à des énergies de liaison de 71,65 eV (Pt 4f_{7/2}) et 74,95 eV (Pt 4f_{5/2}), et un photopic correspondant au niveau Al 2p localisé à une énergie de liaison de 74,66 eV. Le platine analysé est donc dans ce catalyseur 100% sous forme métallique (Pt⁰).

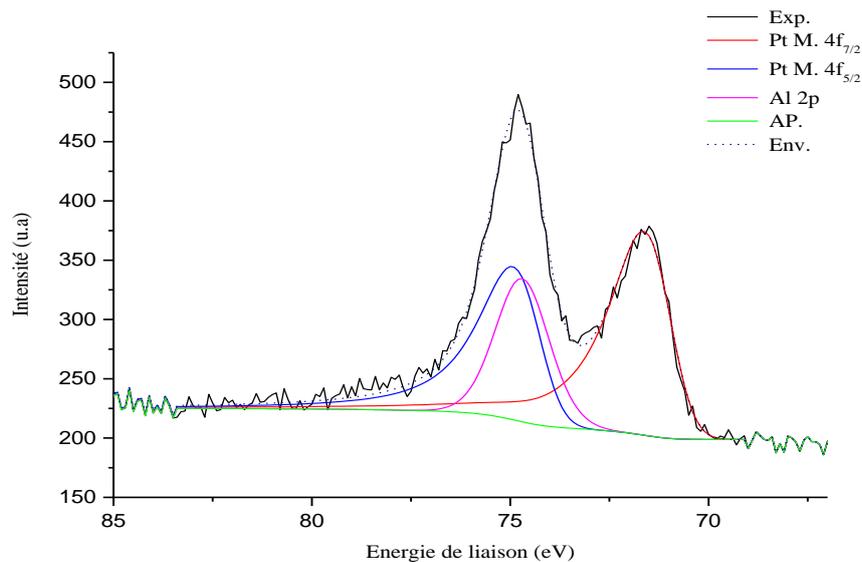


Figure 7 : Spectre SPX de Pt 4f observé sur le catalyseur Pt/ZSM-5.

La Figure 8 montre les différents photopics obtenus par déconvolution dans la région du Pt 4f pour l'échantillon Pt/SiO₂. Le spectre obtenu est composé de deux photopics caractéristiques de Pt⁰ à des énergies de liaison de 71,03 eV (Pt 4f_{7/2}) et 74,33 eV (Pt 4f_{5/2}) et de deux photopics caractéristiques de platine sous forme oxyde, localisés à des énergies de liaison de 74,23 eV (Pt 4f_{7/2}) et 77,53 eV (Pt 4f_{5/2}).

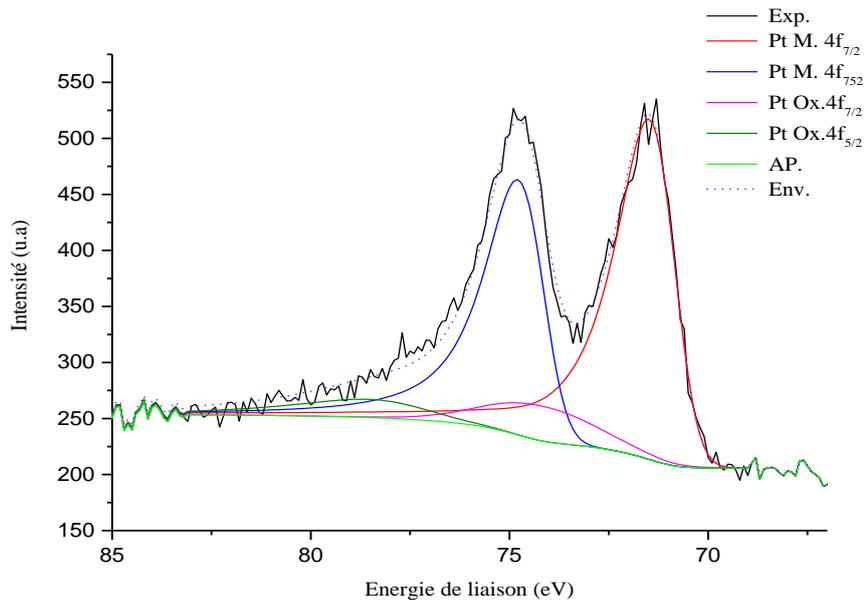


Figure 8 : Spectre SPX de Pt 4f observé sur le catalyseur Pt/SiO₂.

Comme nous l'avons énoncé précédemment, nous allons étudier les photopics du Pt 4d dans le cas du catalyseur Pt/ γ -Al₂O₃, à cause du chevauchement des photopics des niveaux Pt 4f et Al 2p et de la très grande quantité d'aluminium par rapport à celle du platine, ce qui rend l'exploitation de la zone généralement utilisée pour le Pt inexploitable.

La Figure 9 représente la déconvolution avec 4 composantes : 2 caractéristiques du Pt sous forme métallique (Pt 4d_{5/2} et Pt 4d_{3/2} localisés à des énergies de liaison 314,55 eV et 331,93 eV, respectivement) et deux caractéristiques du platine sous forme oxyde (à 320,08 eV et 339,72 eV, respectivement). On peut noter en outre la présence d'un photopic localisé à une énergie de liaison de 305,04 eV correspondant à une impureté qui pourrait être du magnésium (Mg Auger) présent dans l'un des précurseurs utilisés lors de la synthèse.

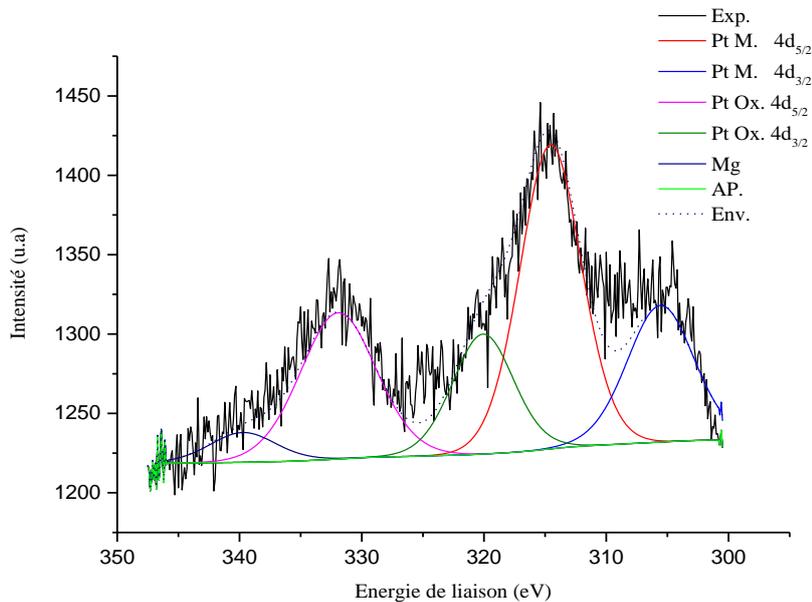


Figure 9 : Spectre SPX de Pt 4d observé sur le catalyseur Pt/ γ -Al₂O₃.

Les résultats des analyses SPX ainsi que la quantification des différentes espèces sont résumés dans le Tableau 4, ci-dessous.

Tableau 4 : Énergies de liaison du Pt 4f_{7/2} pour les catalyseurs Pt sur SiO₂, TiO₂, ZSM-5 et Pt 4d_{5/2} pour le catalyseur γ -Al₂O₃ et du rapport atomique Pt/support. M = Si (2p), Ti (2p) ou Al (2p).

Catalyseur	Pt 4f _{7/2} métallique (eV)	Pt 4f _{7/2} oxyde (eV)	% Pt métallique	% Pt oxyde	Pt/M (Atome/Atome)
Pt/SiO ₂	71,0	74,2	87	13	0,008
Pt/TiO ₂	70,3	75,3	85	15	0,022
Pt/ZSM-5	71.2	-	100	-	0,005
Pt/ γ -Al ₂ O ₃	4d_{5/2} 314,5	4d_{5/2} 320,0	76	24	0,014

Les rapports atomiques Pt/M sont plus importants pour les catalyseurs Pt/TiO₂ et Pt/ γ -Al₂O₃, ce qui peut être expliqué par la meilleure dispersion du Pt sur ces surfaces. En revanche le rapport Pt/M est plus petit pour les catalyseurs Pt/SiO₂ et Pt/ZSM-5.

Tests catalytiques : résultats et discussion

III.1.7 Évolution de la sélectivité en fonction du temps

La Figure 10 présente les résultats types obtenus lors d'une réaction catalytique en nombre de moles de produits formées et de glycérol consommé. On peut y voir l'évolution de la quantité en différents produits formés ainsi que la consommation du glycérol (données brutes) en fonction du temps alors que la Figure 11 présente ces mêmes données sous forme de conversion du glycérol et sélectivités en produits.

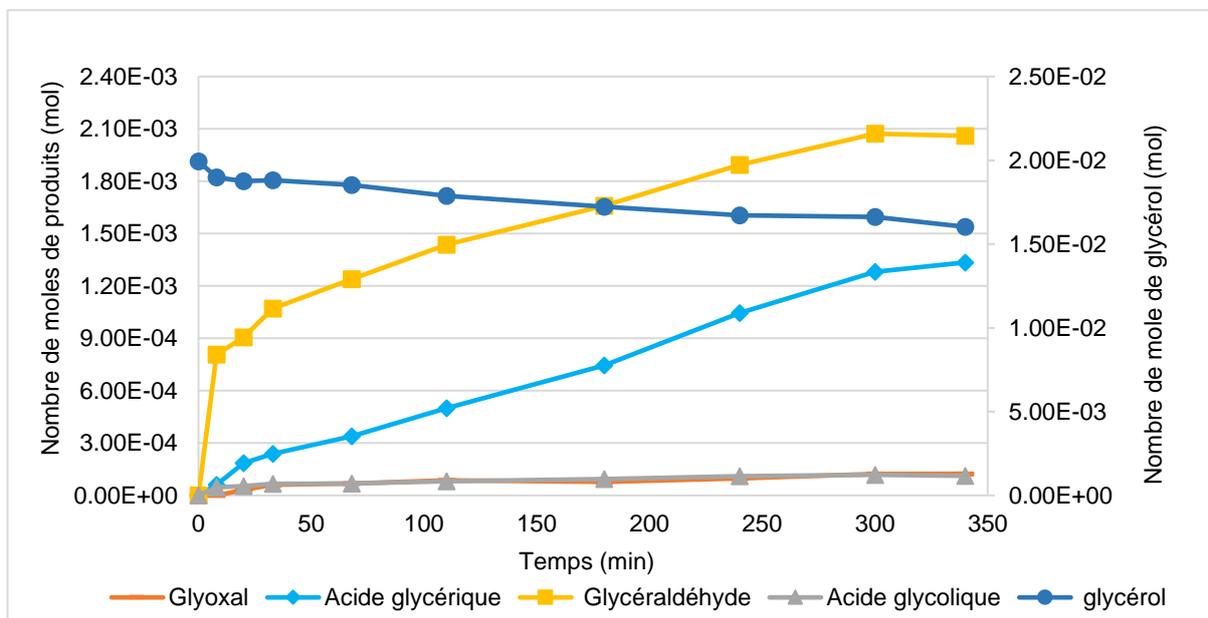


Figure 10 : Evolution du nombre de moles de glycérol et des produits obtenus au cours du temps sous les conditions réactionnelles suivantes : 0,1 M glycérol, 80 °C, 2 bars d'O₂, 1000 rpm et 0,5g Pt/SiO₂.

Au début de la réaction, l'oxydation de l'hydroxyle primaire conduit uniquement à la formation de glycéraldéhyde avec une évolution du nombre de mole très rapide dans les cinq premières minutes accompagnée d'une faible consommation du glycérol. Après 5 minutes, la vitesse de formation de glycéraldéhyde diminue. Ainsi, le nombre de mole de glycéraldéhyde reste stable après 300 min. En revanche l'acide glycérique apparaît après 8 min de réaction et sa quantité progresse de manière linéaire. Deux autres produits minoritaires (*c.-à-d.*, acide glycolique et glyoxal) sont apparus en début de réaction, sans que leur quantité n'évolue par la suite.

En termes de sélectivités, la Figure 11 montre que la sélectivité en glycéraldéhyde atteint 90% après 8 min et diminue ensuite pour atteindre 58% après 340 min. La sélectivité en acide glycérique augmente progressivement pour finir à 38% après 340 min.

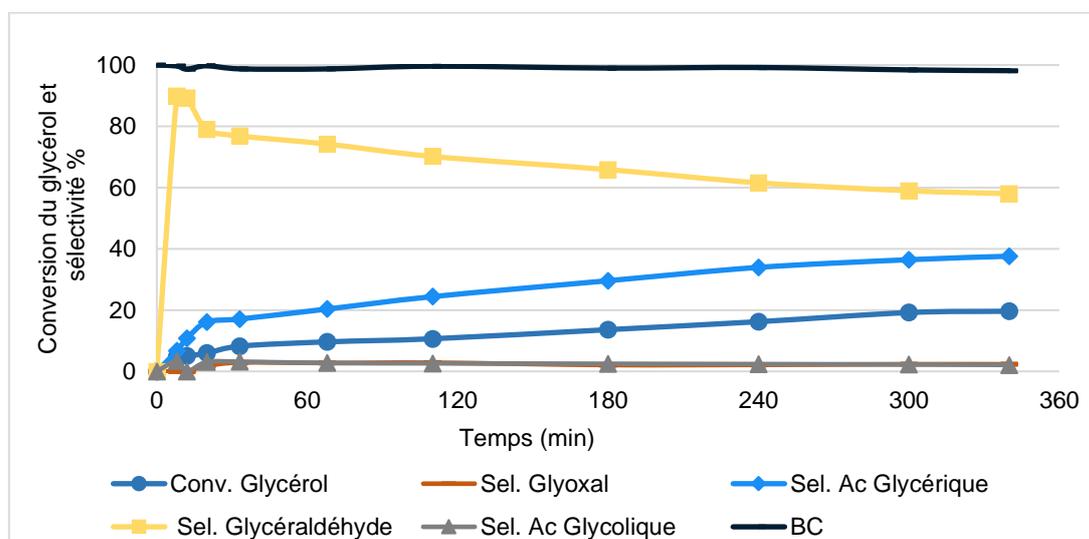


Figure 11 : Évolution de la conversion du glycérol et des sélectivités au cours du temps sous les conditions réactionnelles suivantes : 0, 1 M glycérol, 80 °C, 2 bars d'O₂, 1000 rpm et 0,5 g Pt/SiO₂.

Grâce aux résultats que nous avons obtenus, un schéma réactionnel (Figure 12) permettant d'expliquer la formation des produits a été proposé. La première étape de la réaction est l'oxydation de l'hydroxyle primaire pour former le glycéraldéhyde, ensuite ce dernier subit une oxydation pour produire l'acide glycérique ou un clivage

de la liaison C-C plus une oxydation du groupe aldéhyde pour produire l'acide glycolique et le dioxyde de carbone. Ces résultats sont en accord avec la littérature [10-11]. La suite de ces travaux va nous permettre d'étayer ce schéma grâce à une étude cinétique réalisée en collaboration avec l'équipe du Pr. Fongarland (LGPC – Lyon)

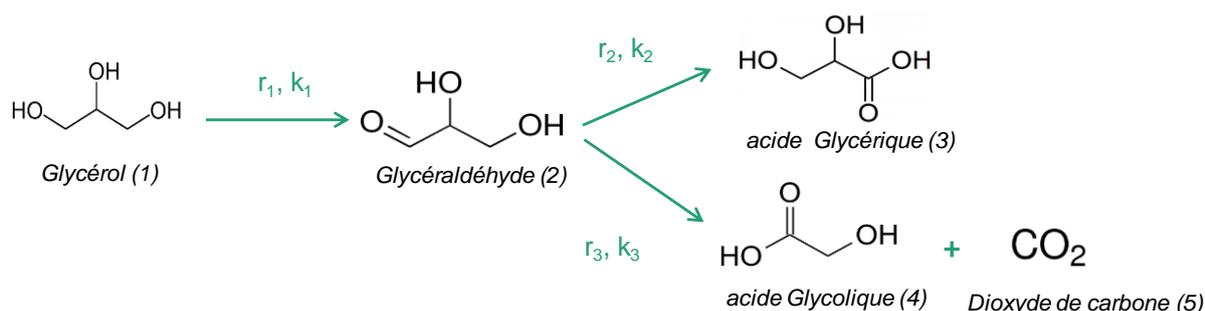


Figure 12 : Schéma réactionnel proposé de l'oxydation du glycérol sur catalyseur à base de platine en milieu neutre.

Comme dit précédemment, la sélectivité en produit cible (c.-à-d., glycéraldéhyde) diminue en fonction du temps du fait de son oxydation en acide glycérique et en acide glycolique. Pour cela, les résultats présentés dans la suite seront donnés à un temps qui sera précisé.

III.1.8 Influence du support

Les tests catalytiques d'oxydation du glycérol en phase liquide ont été effectués pour les quatre catalyseurs. Pour rappel, 200 mL d'une solution de glycérol de concentration variable (précisée lors des différentes expériences) sont introduits dans le réacteur batch (chapitre 2) puis chauffés à la température désirée ; ensuite, 0,5 g de catalyseur est introduit. Le système est mis immédiatement sous pression d'oxygène et la solution est mélangée à 1000 rpm. Les résultats sont présentés sur la Figure 13.

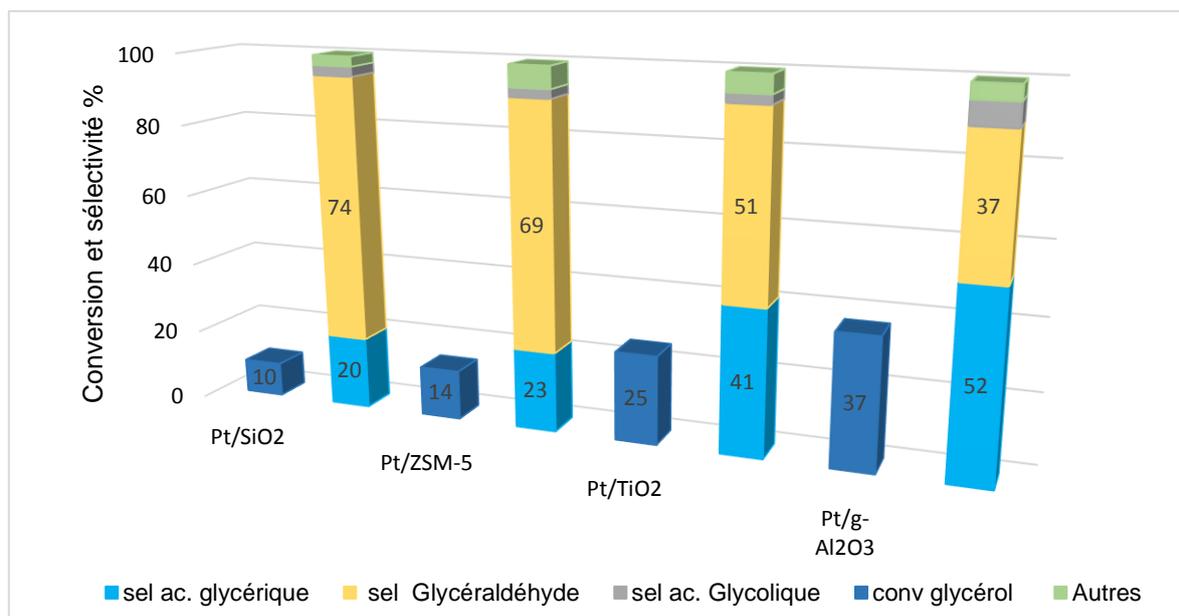


Figure 13 : conversion et sélectivités des différents supports sous les conditions réactionnelles suivantes : 0, 1 M glycérol, 80 °C, 2 bars d'O₂, 1000 rpm et 0,5 g (Pt/support), 1 h).

Ces résultats montrent clairement un effet du catalyseur et/ou de la taille des particules qui est influencée par le support sur l'oxydation du glycérol. On constate une meilleure performance avec le solide Pt/ γ -Al₂O₃ pour lequel la conversion du glycérol est de 37% après 1 h de réaction (avec une vitesse initiale de transformation du glycérol de 48 mmol glycérol.mol⁻¹Pt.h⁻¹). Le catalyseur Pt/TiO₂ possède les deuxièmes meilleures performances avec une conversion de glycérol de 25% et une vitesse initiale de transformation de glycérol de 52 mmol glycérol.mol⁻¹Pt.h⁻¹. Enfin, les catalyseurs Pt/SiO₂ et Pt/ZSM-5 sont beaucoup moins actifs avec une conversion du glycérol de 10% et 14%, respectivement (et avec une vitesse initiale de transformation du glycérol de 16 et 14 mmol glycérol.mol⁻¹Pt.h⁻¹, respectivement). Pour tenter d'expliquer ces différences, nous nous sommes appuyés sur les différentes caractérisations des catalyseurs. D'après l'analyse de la dispersion du platine (III.1.4), nous avons mis en évidence que le platine sur SiO₂ et sur ZSM-5 est faiblement dispersé, mais bien dispersé sur TiO₂ et γ -Al₂O₃. Ce résultat a été confirmé par analyse MET (III.1.5) qui a montré une agglomération du platine sur les supports SiO₂ et ZSM-5. Ceci implique donc que le nombre de sites actifs accessibles sur les catalyseurs Pt/SiO₂ et Pt/ZSM-5 est plus faible que sur les catalyseurs Pt/TiO₂ et

Pt/ γ -Al₂O₃. Ce résultat a été par ailleurs corroboré par analyse SPX qui a montré que les rapports atomiques (c.-à-d., % Atome Pt / % Atome Support) sont plus faibles pour les catalyseurs Pt/SiO₂ et Pt/ZSM-5 (Tableau 4).

La Figure 14 permet de visualiser la relation entre vitesse initiale de transformation du glycérol et la taille moyenne de particules de Pt. Nous pouvons remarquer qu'à partir de ~6nm, la vitesse initiale semble constante.

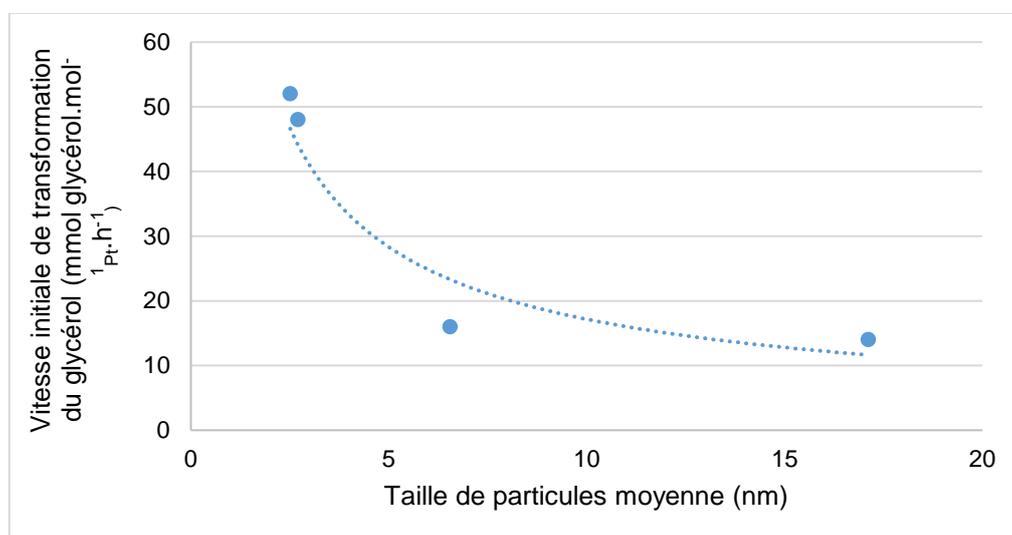


Figure 14 : Vitesse initiale de transformation du glycérol en fonction de la taille moyenne de particules.

D'après la Figure 13, la sélectivité en glycéraldéhyde (74%) est plus importante pour le catalyseur le moins actif (Pt/SiO₂ - 10% de conversion de glycérol et sélectivité en acide glycérique 20% après 1 h de réaction). Le catalyseur Pt/ γ -Al₂O₃ est le plus actif de la série étudiée avec une conversion de glycérol 37% après 1 h de réaction et produit majoritairement de l'acide glycérique (52%). Il semble qu'il y ait une dépendance entre les sélectivités en glycéraldéhyde et acide glycérique et la conversion du glycérol, ce qui est fréquent pour des réactions successives de type A → B → C.

Pour interpréter ces résultats, nous avons tracé l'évolution de la sélectivité du glycéraldéhyde en fonction de la conversion pour l'ensemble des catalyseurs. La Figure 15 montre que la sélectivité du glycéraldéhyde diminue avec l'augmentation de la conversion et donc le catalyseur le plus actif doit avoir une faible sélectivité en glycéraldéhyde, ce qui est le cas pour les catalyseurs Pt/ γ -Al₂O₃, Pt/TiO₂ et Pt/ZSM-5. Comme l'idée globale du projet dans lequel s'inscrivent ces travaux de thèse implique d'avoir suffisamment de temps pour transformer le glycéraldéhyde formé (par catalyse enzymatique) avant qu'il ne se transforme en acide glycérique, notre choix s'est porté sur le système Pt/SiO₂ qui présente la vitesse initiale de transformation du glycérol la moins importante (Tableau 5).

Tableau 5 : vitesse initiale de transformation du glycérol pour les différents catalyseurs.

Catalyseur	Vitesse initiale (mmol glycérol.mol ⁻¹ Pt.h ⁻¹)
Pt/SiO ₂	16
Pt/ZSM5	14
Pt/TiO ₂	52
Pt/ γ -Al ₂ O ₃	48

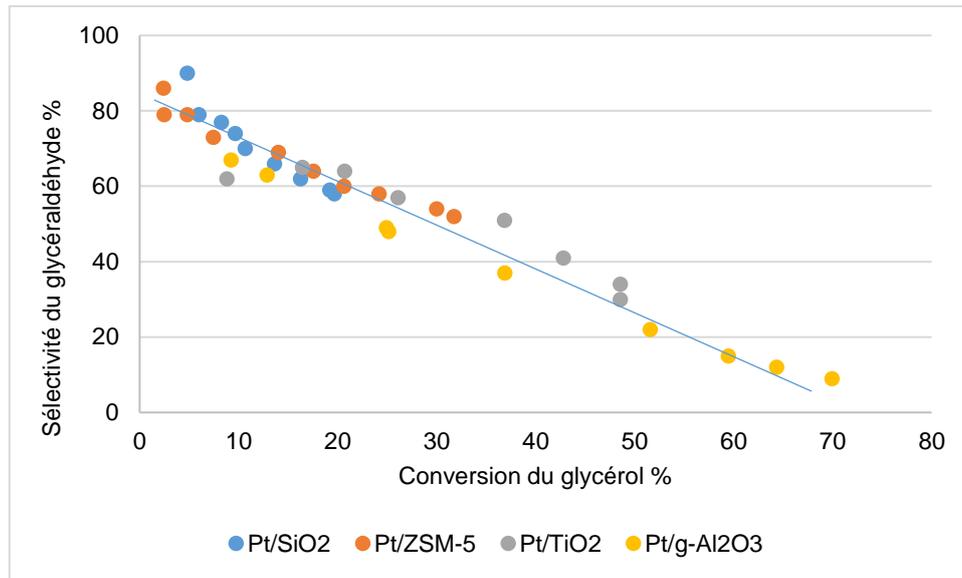


Figure 15 : Évolution de la sélectivité du glycéraldéhyde en fonction de la conversion du glycérol pour les Pt/SiO₂ MCM-41, Pt/TiO₂, Pt/ZSM-5, Pt/ γ -Al₂O₃ sous les conditions suivantes : 80 °C, 2 bars d'O₂, 0,1 M glycérol, 0,5 g catalyseur, 1000 rpm.

III.1.9 Effet de la surface spécifique du support SiO₂

Après l'étude des différents supports et le choix du catalyseur Pt/SiO₂ MCM-41, nous avons continué notre étude en évaluant l'effet de la surface spécifique au moyen de l'utilisation de différentes silices [625 m²/g SiO₂-MCM-41, 213 m²/g SiO₂ (38), 169 m²/g SiO₂ (37)] (Tableau 6).

Tableau 6 : Analyse BET des catalyseurs à base de platine supporté.

N°	Catalyseur	Support	Catalyseur		
		Surface spécifique (m ² /g)	V _{poreux BJH} (cm ³ /g)	D _{pore} (nm)	
1	Pt/SiO ₂	635	625	0,575	2,7
2	Pt/ SiO ₂ (37)	160	169	0,601	11,2
3	Pt/ SiO ₂ (38)	250	213	1,012	12,1

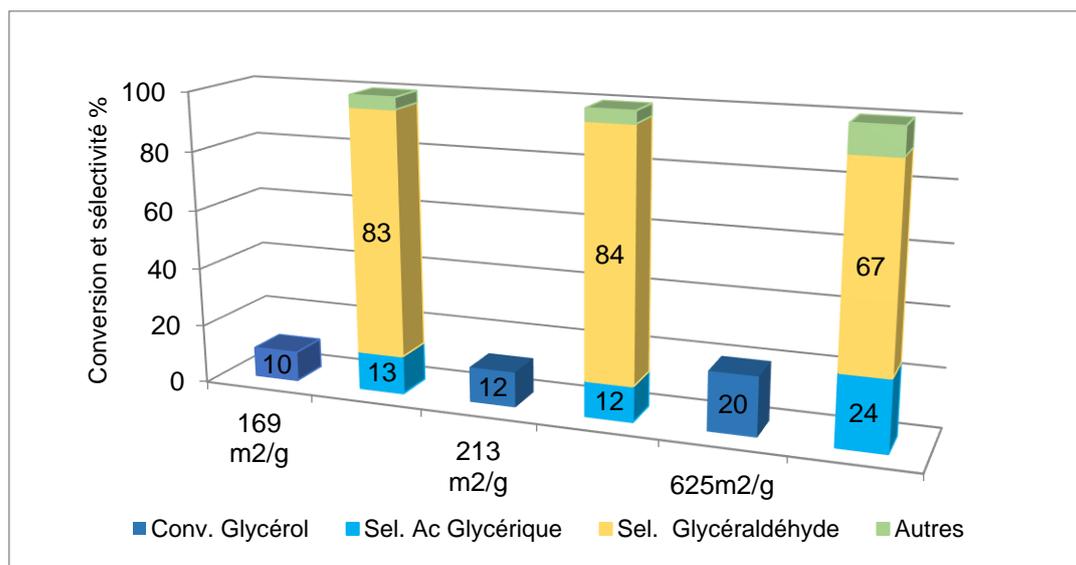


Figure 16 : Conversion et sélectivité des différents supports SiO₂ sous les conditions réactionnelles suivantes : 80 °C, 5 bars d'O₂, 0,3 M glycérol, 0,5 g catalyseur, 1 h, 1000 rpm.

La Figure 16 présente les résultats obtenus après 1 h. On constate de meilleures performances obtenues avec le catalyseur qui possède la surface spécifique la plus grande (625 m²/g SiO₂ MCM-41) pour lequel la conversion du glycérol est de 20% après 1 h de réaction. Pour les raisons évoquées ci-dessus, ce matériau présente la sélectivité vers le glycéraldéhyde (67%) la plus faible. Pour les autres types de silice qui ont une plus petite surface spécifique, c'est-à-dire SiO₂ (37) et SiO₂ (38), nous obtenons une conversion de 10% et de 12%, respectivement et une sélectivité en glycéraldéhyde de 83% pour Pt/SiO₂ (37) et 84% pour Pt/SiO₂ (38). Il est à noter que la conversion n'évolue pas linéairement avec l'augmentation de la surface spécifique.

Notre choix s'est donc focalisé sur le catalyseur Pt/SiO₂ (38) et pas sur le SiO₂ MCM-41, car, comme indiqué précédemment, il faut que le glycéraldéhyde formé ait le temps d'être transformé par l'enzyme (en glycolaldéhyde) plutôt que par le catalyseur hétérogène (en acide glycérique).

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différentes caractérisations des catalyseurs et il a été démontré l'influence que peut avoir la nature du support catalytique sur la taille des particules de platine et la dispersion des particules. A savoir que les supports siliciques étudiés engendrent une agrégation des particules de platine conduisant à une taille de particules moyenne plus élevée que pour les supports de type TiO_2 ou Al_2O_3 . Ceci conduit à une modification significative des vitesses initiales d'oxydation du glycérol en phase liquide en milieu neutre.

Pour les caractérisations des catalyseurs, nous avons vérifié que le platine a été réduit majoritairement mais pas totalement pour la plupart des supports utilisés (SPX) avec un taux de réduction de plus de 80%. Les différentes caractérisations, nous ont permis de comprendre quel paramètre possédait une influence importante sur la réaction d'oxydation et la molécule cible. Le catalyseur ayant une faible dispersion présente une distribution de tailles de particules s'étalant sur une large gamme et une taille de particules moyenne plus grande (*c.-à-d.*, moins de sites actifs). Ceci induit une conversion de glycérol plus faible sur ces matériaux. Nous avons également mis en évidence une réelle dépendance entre la sélectivité en molécule cible et la conversion du substrat, où la sélectivité du glycéraldéhyde diminue avec l'augmentation de conversion du glycérol. Dans le même temps l'oxydation du glycéraldéhyde conduit à la formation de l'acide glycérique qui lui ne semble pas être transformé dans nos conditions réactionnelles. Ceci nous a amené à choisir le catalyseur optimal pour la suite du travail, à savoir : Pt/SiO₂ (38), qui est le plus sélectif en glycéraldéhyde (84%) à faible conversion (12%) après 1 h de réaction, et avec une vitesse initiale de transformation du glycérol de 59 mmol glycérol.mol⁻¹Pt.h⁻¹. En choisissant ce catalyseur, nous imaginons que l'enzyme en présence du glycéraldéhyde formé aura le temps de le transformer en glycolaldéhyde avant que la catalyse chimique ne l'oxyde en acide glycérique. En disant ceci, on postule bien sûr, que les sites responsables de la première oxydation seront les mêmes que pour la seconde et que leur vitesse sera

la même ou tout du moins suivra la même tendance que celle observée lors de cette étude pour la réaction glycérol donne glycéraldéhyde.

Le chapitre suivant va présenter l'optimisation des différentes conditions de la réaction d'oxydation du glycérol (*c.-à-d.*, T , PO_2 , [glycérol], pH etc...), sur les performances catalytiques ainsi que l'optimisation de la formulation de notre matériau catalytique en jouant sur la teneur en Pt et l'ajout d'un promoteur (Cu).

Références

- [1] S. Chornaja *et al.*, "Selective Oxidation of Glycerol to Glyceraldehyde over Novel Monometallic Platinum Catalysts," *Key Eng. Mater.*, vol. 604, pp. 138–141, Mar. 2014.
- [2] Y. Li and F. Zaera, "Sensitivity of the glycerol oxidation reaction to the size and shape of the platinum nanoparticles in Pt/SiO₂ catalysts," *J. Catal.*, vol. 326, pp. 116–126, Jun. 2015.
- [3] Y. Shen, S. Zhang, H. Li, Y. Ren, and H. Liu, "Efficient Synthesis of Lactic Acid by Aerobic Oxidation of Glycerol on Au-Pt/TiO₂ Catalysts," *Chem. - Eur. J.*, vol. 16, no. 25, pp. 7368–7371, Jul. 2010.
- [4] Y. Li and F. Zaera, "Factors affecting activity and selectivity in the oxidation of glycerol promoted by platinum catalysts," *Catal Sci Technol*, vol. 5, no. 7, pp. 3773–3781, 2015.
- [5] Y. Kang, X. Bu, G. Wang, X. Wang, Q. Li, and Y. Feng, "A Highly Active Cu–Pt/SiO₂ Bimetal for the Hydrogenolysis of Glycerol to 1,2-Propanediol," *Catal. Lett.*, vol. 146, no. 8, pp. 1408–1414, Aug. 2016.
- [6] Z. Li, K. Xie, and R. C. T. Slade, "High selective catalyst CuCl/MCM-41 for oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 205, no. 1–2, pp. 85–92, Jan. 2001.
- [7] E. Sproge *et al.*, "Selective liquid phase oxidation of glycerol to glyceric acid over novel supported Pt catalysts," *J. Serbian Chem. Soc.*, vol. 78, no. 9, pp. 1359–1372, 2013.
- [8] "<https://xpssimplified.com/elements/carbon.php>."
- [9] W. Hu, D. Knight, B. Lowry, and A. Varma, "Selective Oxidation of Glycerol to Dihydroxyacetone over Pt–Bi/C Catalyst: Optimization of Catalyst and Reaction Conditions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, no. 21, pp. 10876–10882, Nov. 2010.
- [10] "science et surface XPS." [Online]. Available: <http://www.science-et-surface.fr/xps.html>. [Accessed: 05-Mar-2018].

- [11] S. Carrettin, P. McMorn, P. Johnston, K. Griffin, C. J. Kiely, and G. J. Hutchings, "Oxidation of glycerol using supported Pt, Pd and Au catalysts," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 5, no. 6, pp. 1329–1336, Feb. 2003.
- [12] L. S. Ribeiro, E. G. Rodrigues, J. J. Delgado, X. Chen, M. F. R. Pereira, and J. J. M. Órfão, "Pd, Pt, and Pt–Cu Catalysts Supported on Carbon Nanotube (CNT) for the Selective Oxidation of Glycerol in Alkaline and Base-Free Conditions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 55, no. 31, pp. 8548–8556, Aug. 2016.

**Chapitre 4 : optimisation des conditions de la
réaction d'oxydation du glycérol en
glycéraldéhyde**

Introduction

Nous avons montré dans le chapitre précédent qu'il existait une relation directe entre la conversion en glycérol et la sélectivité en glycéraldéhyde (*i.e.*, plus la conversion est importante, plus la sélectivité est basse, caractéristique d'une réaction $A \rightarrow B \rightarrow C$). De plus, l'étude sur les différents supports (chapitre 3), montre que le platine supporté sur SiO_2 est le plus sélectif en glycéraldéhyde car il est le moins actif ou plus précisément il présente la vitesse initiale d'oxydation du glycérol la plus faible. Les catalyseurs supportés sur ZSM-5, TiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sont plus actifs et donc ils orientent préférentiellement la sélectivité vers la formation d'acide glycérique. Pour cela, le SiO_2 est le support choisi pour continuer nos études et plus précisément le SiO_2 (38) qui possède une surface spécifique de $213 \text{ m}^2/\text{g}$.

Après le choix du support le plus adapté, nous allons étudier et optimiser les conditions de la réaction. Pour cela, il faut donc évaluer l'influence de chacun des paramètres (*i.e.*, température, pression, concentration, etc...) qui ont un effet important sur la conversion et la sélectivité des produits formés. Le challenge de ces études est de trouver les meilleures conditions pour orienter notre réaction afin de former du glycéraldéhyde en majorité.

Après l'optimisation des conditions de la réaction, une étude a été effectuée sur un catalyseur bimétallique à base de Pt et de Cu en appliquant les conditions optimisées précédemment afin d'essayer de générer un effet de synergie entre ces deux métaux et ainsi diminuer substantiellement le coût du catalyseur.

Optimisation des paramètres de la réaction

IV.1.1 Effet de la température sur la réaction

Afin d'évaluer l'effet de la température sur la réaction, le catalyseur Pt/ SiO_2 (38) a été sélectionné et quatre températures ont été testées : $40 \text{ }^\circ\text{C}$, $60 \text{ }^\circ\text{C}$, $80 \text{ }^\circ\text{C}$ et $100 \text{ }^\circ\text{C}$ sous les conditions suivantes : $0,1 \text{ M}$ glycérol, 5 bars d'oxygène et une vitesse

d'agitation de 1000 rpm. L'augmentation de la température engendre une augmentation de la vitesse initiale de réaction, avec des valeurs de 7, 16, 48 et 88mmol glycérol.mol⁻¹Pt.h⁻¹) pour les réactions à 40 °C, 60 °C, 80 °C et 100 °C, respectivement.

La Figure 1 montre que la température induit un effet important sur la réaction d'oxydation du glycérol. La conversion du glycérol augmente avec la température, mais, dans le même temps, la sélectivité vers le glycéraldéhyde diminue dû au fait que ce dernier continu à être oxydé en acide glycérique. Après une heure, à 40 °C la conversion du glycérol est de 3% et la sélectivité en glycéraldéhyde est de 79%, mais à 100 °C la conversion augmente jusqu'à 42% et la sélectivité du glycéraldéhyde est de 35%. De plus, une diminution du bilan de carbone, qui se traduit par une somme des sélectivités différente de 100%, est mise en évidence quand la réaction est réalisée à 100 °C. Ces résultats sont en accord avec ceux de Yang *et coll.* : l'augmentation de la conversion suit l'augmentation de la température avec une diminution en sélectivité du glycéraldéhyde [1].

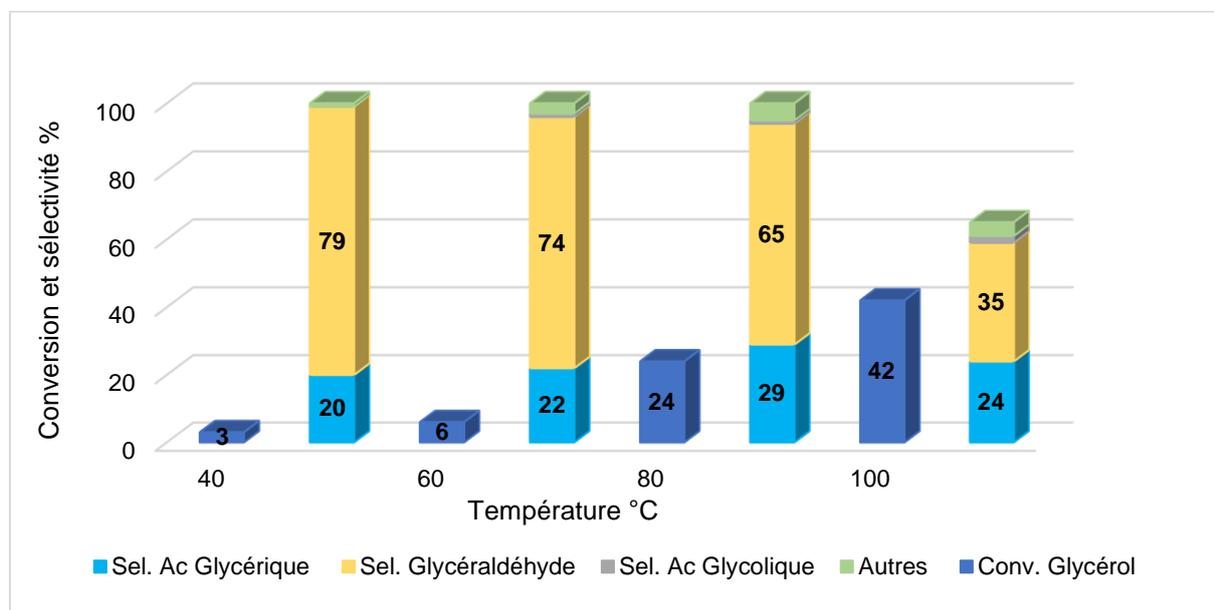


Figure 1 : Conversion et sélectivité à différents température (conditions de réaction : 0,1 M glycérol, PO₂ = 5 bars, 0,5 g (Pt/SiO₂), 1000 rpm, 1 h.

Figure 2 montre l'évolution de la quantité des produits en fonction du temps à 100 °C, 0,1 M glycérol et Pt/SiO₂. Au début de la réaction, le nombre de moles de glycérol subit une forte diminution avec une vitesse initiale de transformation de 88 mmol Gly.mol⁻¹Pt.h⁻¹. Pendant ce temps, le nombre de mole de glycéraldéhyde augmente fortement jusqu'à atteindre un maximum de 3,6 mmol après 1 h puis il diminue en fonction du temps pour arriver à 2,8 mmol à 5 h. Le nombre de mole d'acide glycérique augmente tout au long de l'expérience et passe de 2,5 mmol à 1 h pour atteindre 6,3 mmol après 5 h. Il est à noter que de faibles quantités d'acide glycolique et de glyoxal ont été détectées.

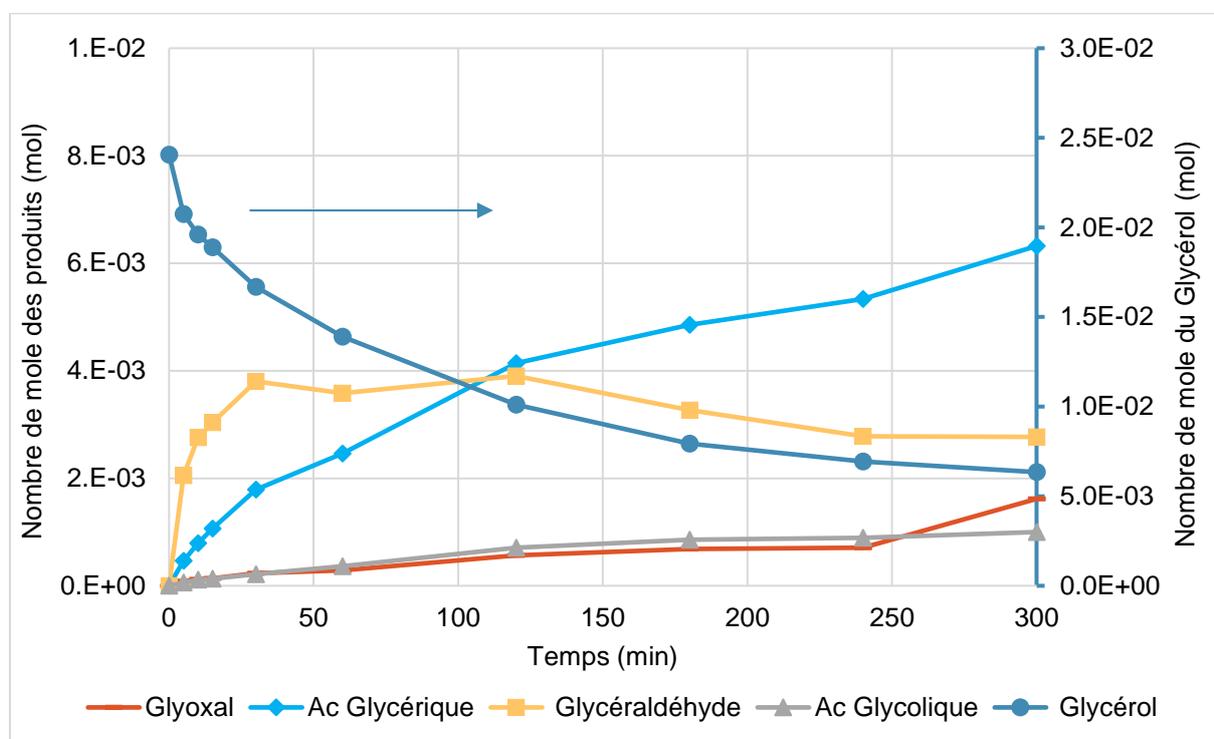


Figure 2 : Évolution de quantité des produits en fonction du temps (conditions de réaction : 0,1 M glycérol, PO₂ = 5 bars, 0,5 g (Pt/SiO₂), 1000 rpm, 1 h.

Pour comprendre et vérifier d'où provient la diminution du BC enregistrée à haute température, nous avons testé la stabilité du glycéraldéhyde.

IV.1.1.1 Stabilité du glycéraldéhyde

Nous avons testé la stabilité du glycéraldéhyde avec et sans catalyseur sous les conditions réactionnelles suivantes : 0,1 M glycéraldéhyde, 100 °C, 2 bar O₂, (+ 0,5 g Pt/SiO₂). La Figure 3 présente l'expérience sans catalyseur et montre que le glycéraldéhyde n'est pas stable thermiquement. Il est converti majoritairement en acide formique mais également en acide glycolique et en glyoxal en plus faible proportion. Un réarrangement du glycéraldéhyde conduit également à l'apparition de dihydroxyacétone (DHA).

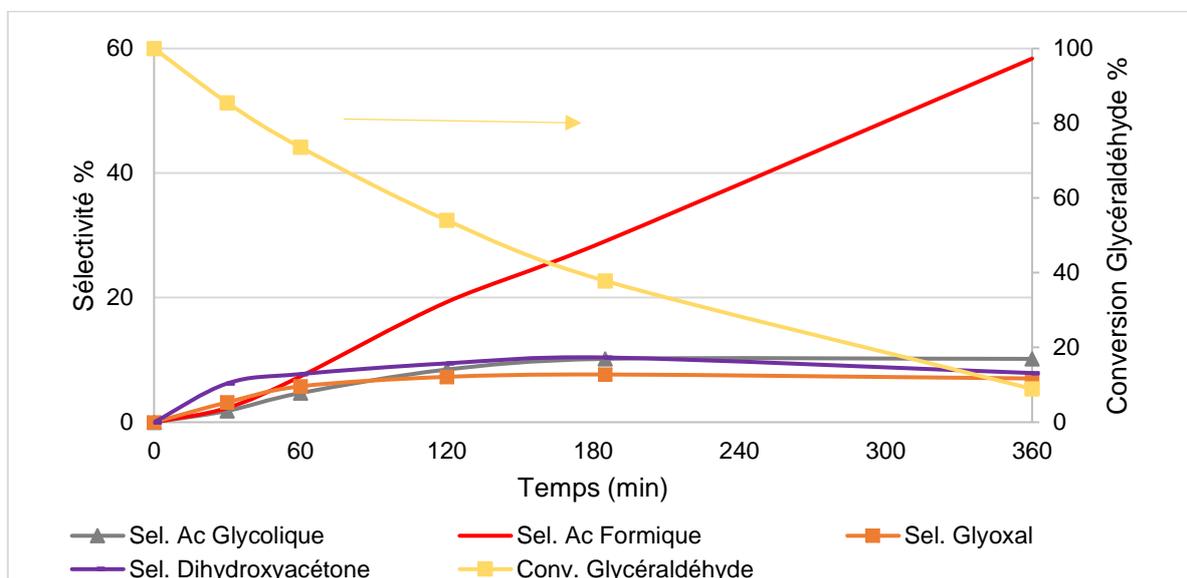


Figure 3 : Stabilité du glycéraldéhyde thermiquement en fonction du temps (conditions de réaction : 0,1 M glycéraldéhyde, 100 °C, PO₂ = 2 bars, 1000 rpm, sans catalyseur).

Nous avons réalisé la même expérience en ajoutant 0,5 g de catalyseur Pt/SiO₂. La présence du catalyseur change drastiquement les sélectivités. La Figure 4 présente les résultats obtenus et montre la disparition de l'acide formique et l'apparition des différents acides : acide glycérique, acide glycolique et acide lactique, ainsi que du glyoxal, tout ceci accompagné par une diminution graduelle du BC.

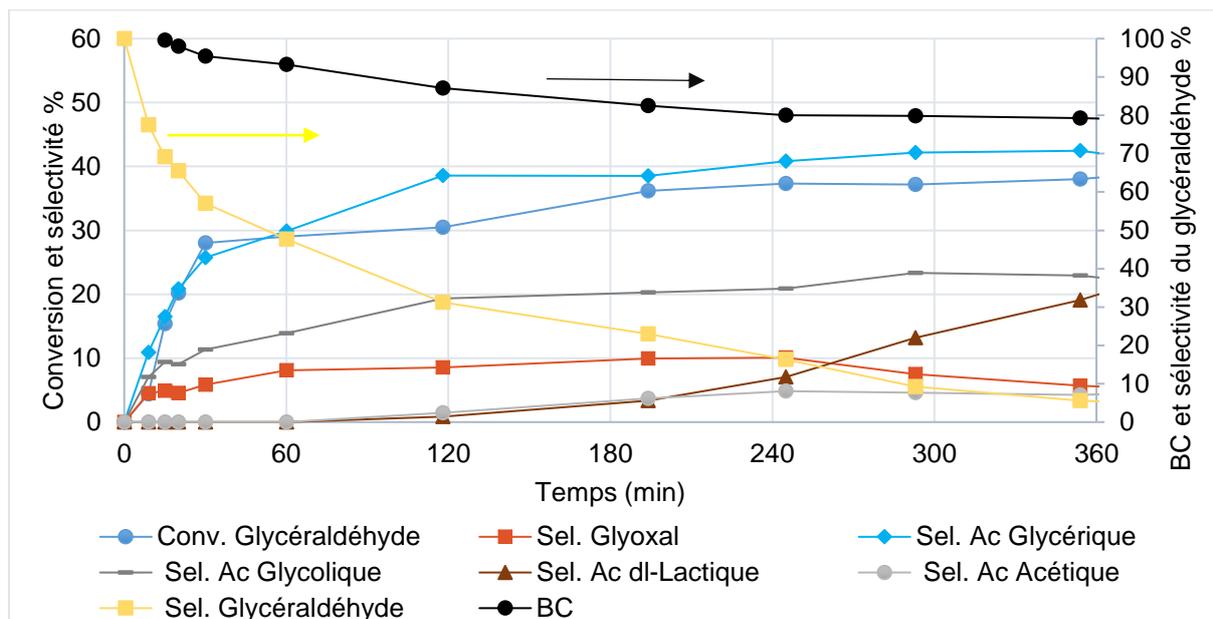


Figure 4 : Stabilité du glycéraldéhyde avec catalyseur en fonction du temps (conditions de réaction : 0,1 M glycéraldéhyde, 100 °C, $PO_2 = 2$ bars, 0,5 g (Pt/SiO_2), 1000 rpm.

À partir de ces résultats, on peut conclure que le glycéraldéhyde n'est pas stable dans ces conditions (avec ou sans catalyseur). Le changement des sélectivités et notamment la disparition de l'acide formique en présence du catalyseur trouvent une explication grâce à l'expérience présentée sur la Figure 5. Elle montre que l'acide formique sous pression de 2 bars d' O_2 , à 80 °C et en présence de 0,5g de Pt/SiO_2 n'est pas stable et est converti en CO_2 . Ces résultats expliquent également la diminution du BC car le CO_2 n'est pas analysé dans notre système (*c.-à-d.*, HPLC). Ces mêmes résultats sont en accord avec les travaux de Besson *et coll.* en ce qui concerne la conversion de l'acide formique en CO_2 et H_2O [2].

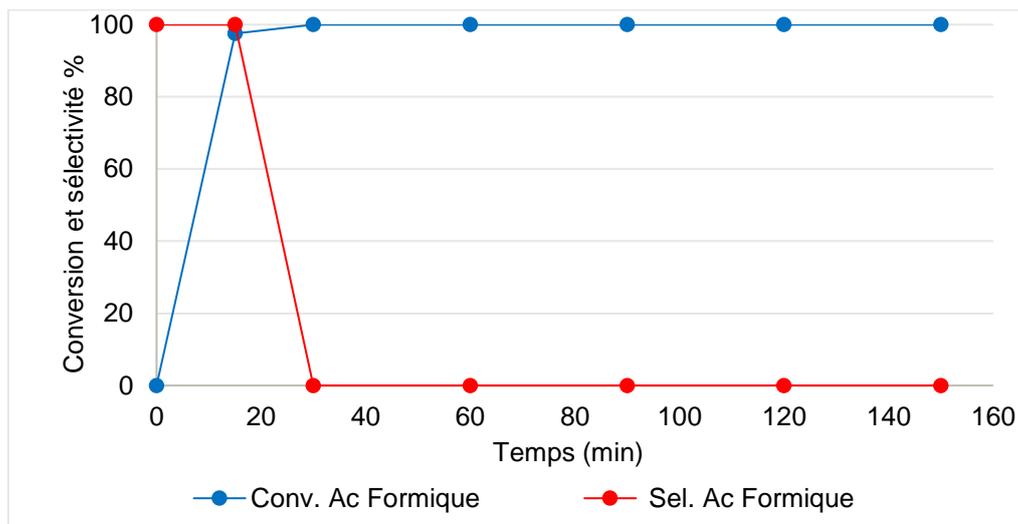


Figure 5 : Stabilité de l'acide formique avec catalyseur en fonction du temps (conditions de réaction : 0,1 M acide formique, 80 °C, $PO_2 = 2$ bars, 0,5 g (Pt/SiO₂), 1000 rpm.

Effet de la pression d'oxygène

L'oxygène est typiquement fourni au mélange réactionnel par bullage continu sous pression atmosphérique ou en ajoutant une certaine pression initiale dans le réacteur. Pour évaluer l'influence de ce paramètre, nous avons opté pour la seconde façon de procéder et appliqué 3 pressions : 5, 10 et 15 bar. L'O₂ pur a été utilisé comme oxydant. Avec les systèmes catalytiques à base de Pt, lorsque la pression d'O₂ augmente de 5 à 15 bars, la conversion de glycérol est sensiblement la même, la variation observée se situant dans la marge d'erreur de l'expérience. Par contre, on peut noter une variation sensible de la répartition des produits formés avec une diminution de près de 10 points de la sélectivité en glycéraldéhyde et une augmentation de celle en acide glycérique (Figure 6). Il est connu dans la littérature que les catalyseurs monométalliques à base de Pt se désactivent rapidement en présence d'oxygène. Cette désactivation a été expliquée par différents chercheurs. Chornaja, Prati et Mallat ont observé qu'une pression élevée entraîne une suroxydation de la surface des catalyseurs et bloque l'adsorption du substrat [3]–[5]. Ce n'est pas un phénomène qui est clairement mis en évidence dans notre cas.

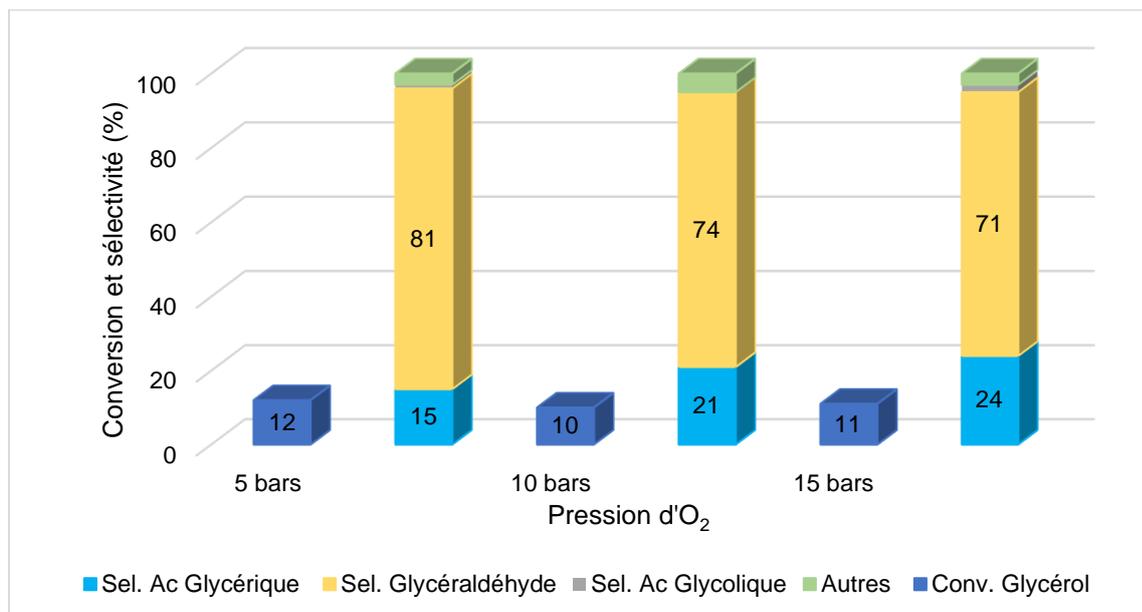


Figure 6 : Effet de la pression d'oxygène sur la conversion et la sélectivité (conditions de réaction : 0,3 M glycérol, 80 °C, 0,5 g (Pt/SiO₂), 1000 rpm, 1 h.

Effet de la concentration

Suite à l'étude sur l'effet de la température, nous avons décidé de continuer les optimisations à 80 °C qui semble un bon compromis avec une haute conversion de glycérol tout en gardant un bilan carbone proche des 100%. Quatre concentrations ont été testées : 0,1, 0,3, 0,6 et 1M de glycérol, sous les conditions suivantes : Pt/SiO₂ ; 80 °C, 5 bars O₂ et 1000 rpm.

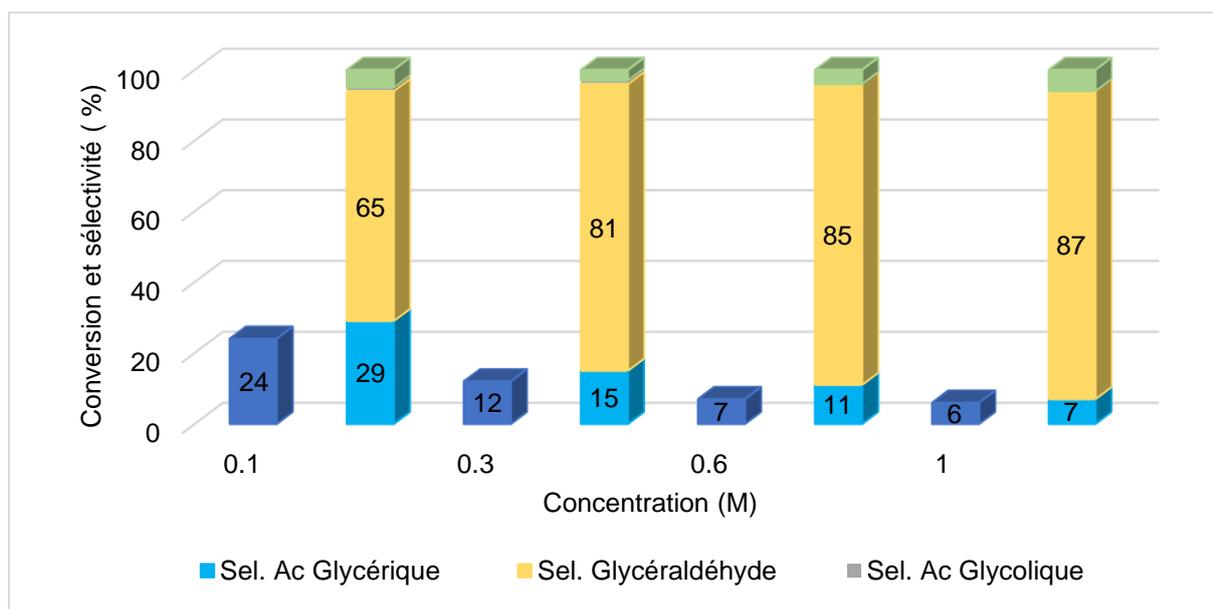


Figure 7 : Conversion et sélectivité à différentes concentrations (conditions de réaction : 80 °C, PO₂ = 5 bars, 0,5 g (Pt/SiO₂), 1000 rpm, 1 h.

Une augmentation de la concentration engendre une diminution normale de la conversion (*c.-à-d.*, 24%, 12%, 7% et 6%) et une augmentation de la sélectivité en glycéraldéhyde (*c.-à-d.*, 65%, 81%, 85% et 87%) pour les réactions effectuées avec 0,1, 0,3, 0,6 et 1 M de glycérol respectivement (Figure 7). En reportant ces données en termes de nombres de moles de glycéraldéhyde produit (Figure 8), nous pouvons constater que la productivité en molécule cible est largement favorisée avec l'augmentation de la concentration initiale en glycérol.

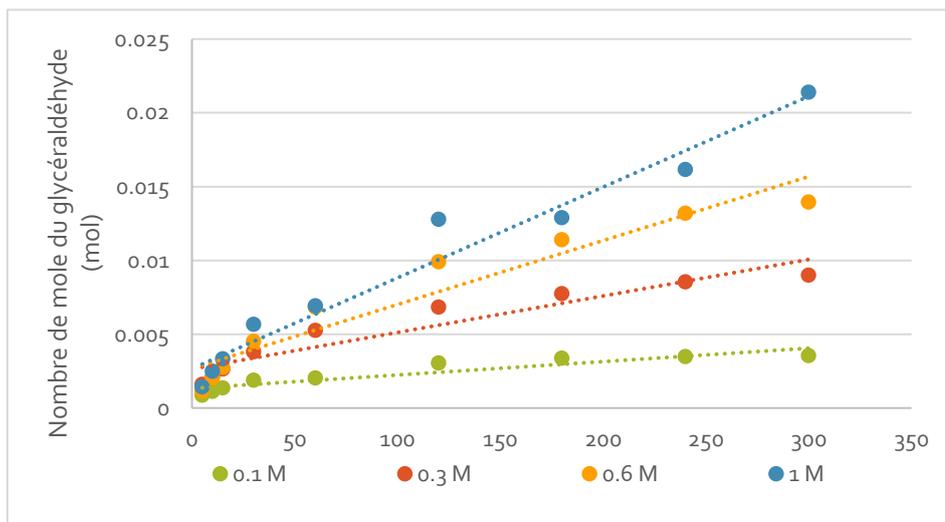


Figure 8 : nombre de mole de glycéraldéhyde en fonction du temps pour différentes concentrations de glycérol (conditions de réaction : 80 °C, $PO_2 = 5$ bars, 0,5 g (Pt/SiO₂), 1000 rpm.

Effet du pH

L'influence du pH dans une gamme de pH acide n'est pas encore bien définie et aucun consensus n'a pour l'instant été trouvé dans la littérature. En effet, de nombreuses études utilisent une base (généralement, l'hydroxyde de sodium) pour initier l'oxydation du glycérol, ce qui donne des conversions importantes mais le produit formé est majoritairement l'acide glycérique lorsque des catalyseurs à base de Pt sont utilisés [6]–[8]. Comme nous avons expliqué dans le chapitre 1, l'effet du pH est très important et cela influe sur la sélectivité et l'activité du catalyseur, mais le fait de travailler en milieu basique ne permet pas de produire le glycéraldéhyde qui n'est pas stable dans un tel milieu. De plus, le fait que le catalyseur hétérogène soit en contact avec un catalyseur enzymatique pour transformer le glycéraldéhyde formé nous contraint à travailler en pH acide/neutre dans une gamme qui peut varier en fonction de l'enzyme choisie.

Nous avons donc décidé d'effectuer une étude de l'effet du pH dans une gamme peu étudiée allant de 2,3 à 8,5. Un premier test a été effectué à un pH initial de 6,5, qui correspond au pH de la solution de glycérol dilué à 0,1 M. Le deuxième test a été

réalisé à un pH initial acide de 2,3 : la solution a été acidifiée par ajout de H_2SO_4 . Un dernier test a été réalisé en utilisant une solution tampon de HCO_3^-/CO_3^{2-} pour fixer la valeur de pH à 8,2. Nous avons effectué les tests en appliquant les conditions suivantes : 0,3 M glycérol, 80 °C, 5 bars d' O_2 , 0,5 g Pt/SiO₂, 1000 rpm.

La Figure 9 présente l'évolution du nombre de moles de produits et de réactif en fonction du temps pour un pH initial de 6,5. La vitesse initiale de consommation de glycérol est de 12 mmol glycérol.mol⁻¹Pt.h⁻¹. La quantité de glycéraldéhyde augmente en fonction du temps pour atteindre 9 mmol, la quantité d'acide glycérique augmente linéairement jusqu'à 3 mmol à 5 h de réaction. Une faible quantité de glyoxal et d'acide glycolique apparaît durant la réaction.

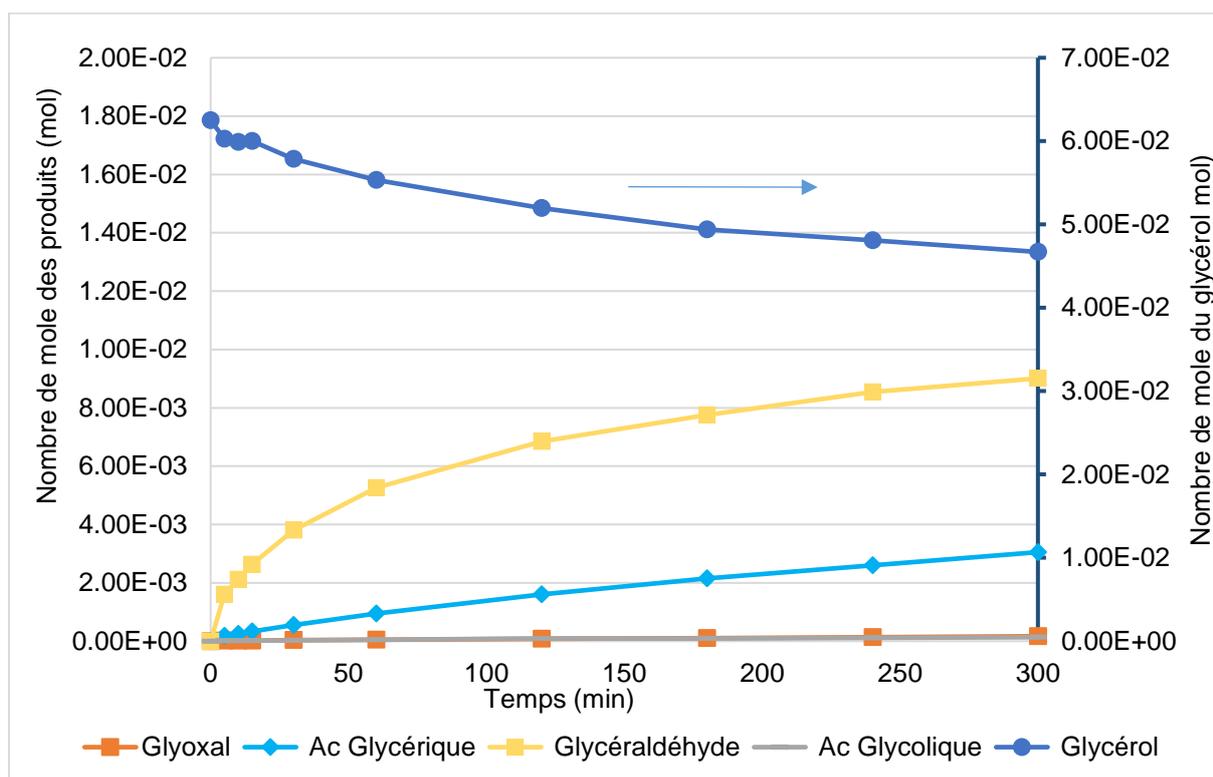


Figure 9 : Évolution des quantités produits en fonction du temps pour une valeur de pH initial de 6,5 (conditions de réaction : 0,3 M glycérol, 80 °C, $PO_2 = 5$ bars, 0,5 g (Pt/SiO₂), 1000 rpm.

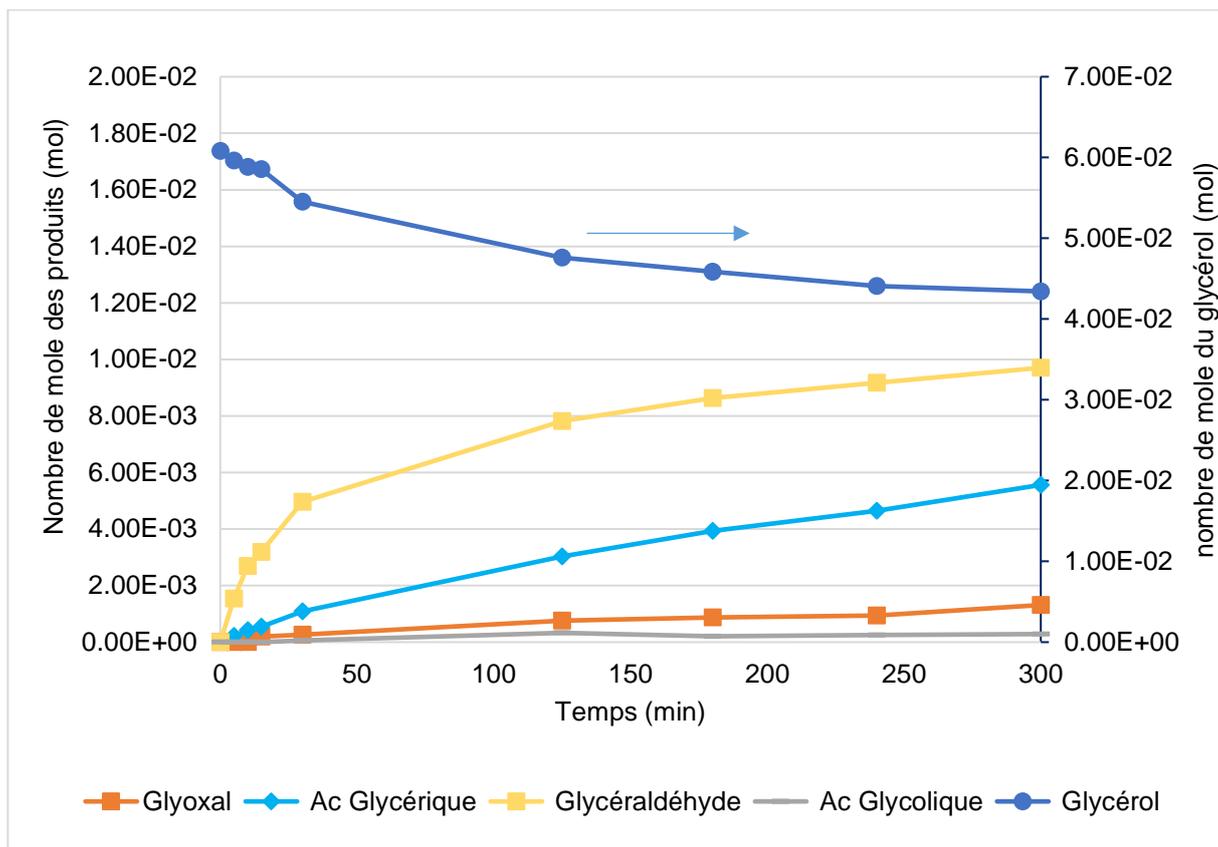


Figure 10 : Évolution des quantités produits en fonction du temps pour une valeur de pH initial de 2,3 (conditions de réaction : 0,3 M glycérol, 80 °C, $PO_2 = 5$ bars, 0,5 g (Pt/SiO₂), 1000 rpm.

La Figure 10 représente les résultats du test qui a été effectué en milieu acide, à pH initial 2,3. L'évolution du nombre de moles des produits de réaction ainsi que du nombre de moles de glycérol consommé suit les mêmes profils que ceux présentés en milieu neutre, mais avec une vitesse initiale plus faible $6 \text{ mmol glycérol} \cdot \text{mol}^{-1} \text{Pt} \cdot \text{h}^{-1}$. Il est néanmoins intéressant de noter que la quantité de glyoxal produite (*i.e.*, 1,3 mmol) n'est pas négligeable par rapport à l'expérience précédente (*i.e.*, 0,1 mmol).

Les résultats du test à pH tamponné à 8,2 sont présentés sur la Figure 11. Cette dernière montre l'évolution du nombre de moles de glycérol et des différents produits en fonction du temps. La vitesse initiale de consommation du glycérol est légèrement supérieure à la vitesse mesurée à pH 6,5 (*i.e.*, $11 \text{ mmol glycérol} \cdot \text{mol}^{-1} \text{Pt} \cdot \text{h}^{-1}$). Ceci engendre une diminution de la quantité de glycéraldéhyde (3,3 mmol après 5 h de réaction, contre 9 mmol et 9,7 mmol pour les valeurs de pH plus faibles) au profit de l'acide glycérique. L'acide glycolique provenant d'une rupture C-C est également formé

(i.e., 2 mmol) lors de ce test alors qu'aucune trace n'avait été détectée lors des expériences réalisées à pH acide. Ces résultats sont en accord avec la littérature [6,9] qui met en évidence une augmentation de l'activité lorsque le pH augmente en faveur de la formation d'acide glycérique [6], [7]. Il est intéressant de noter que nous disposons ainsi d'une large gamme de pH (i.e., entre 2.3 et 8.2) permettant de former le glycéraldéhyde désiré.

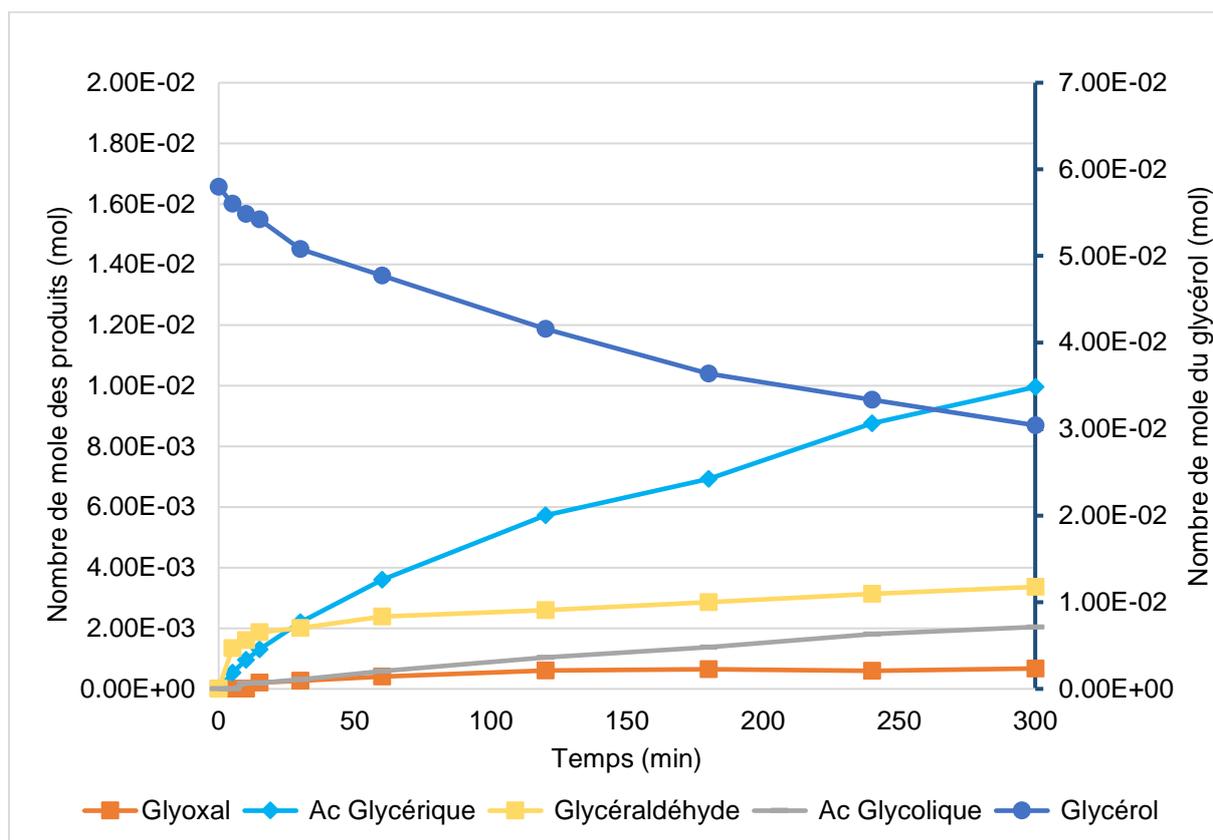


Figure 11 : Évolution des quantités de produits en fonction du temps pour une valeur de pH tamponné à 8,2 (conditions de réaction : 0,3 M glycérol, 80 °C, PO₂ = 5 bars, 0,5 g (Pt/SiO₂), 1000 rpm.

Recyclabilité du catalyseur

Afin d'évaluer la recyclabilité du catalyseur, 3 tests ont été réalisés avec 0,5 g de catalyseur frais (1,5% Pt/SiO₂) pendant 5 h afin de pouvoir réitérer les tests suivants

avec la même quantité de catalyseur malgré la perte de matériau dans les volumes morts du réacteur entre chaque test, ainsi compensée par un ajout de catalyseur utilisé dans un autre test. Avant d'être testé à nouveau, les catalyseurs sont lavés 3 fois à l'aide de 25 mL d'eau ultra-pure puis séchés à 110 °C pendant 24 h. Cette procédure, nous a permis de réitérer 4 tests successifs. La Figure 12 présente les résultats après 1 h de réaction (temps optimal pour l'obtention du glycéraldéhyde). Les résultats sont identiques pour les 4 premiers tests à la fois au niveau de la conversion de glycérol que des sélectivités en produits. Lors de la cinquième utilisation du catalyseur, l'activité du matériau chute avec une conversion diminuant d'un facteur 4. Les raisons possibles de cette désactivation peuvent être : 1) une oxydation de la phase active pendant la réaction, 2) des molécules fortement adsorbées couvrant les sites actifs de surface, ou 3) une lixiviation des nanoparticules de Pt au cours de la réaction.

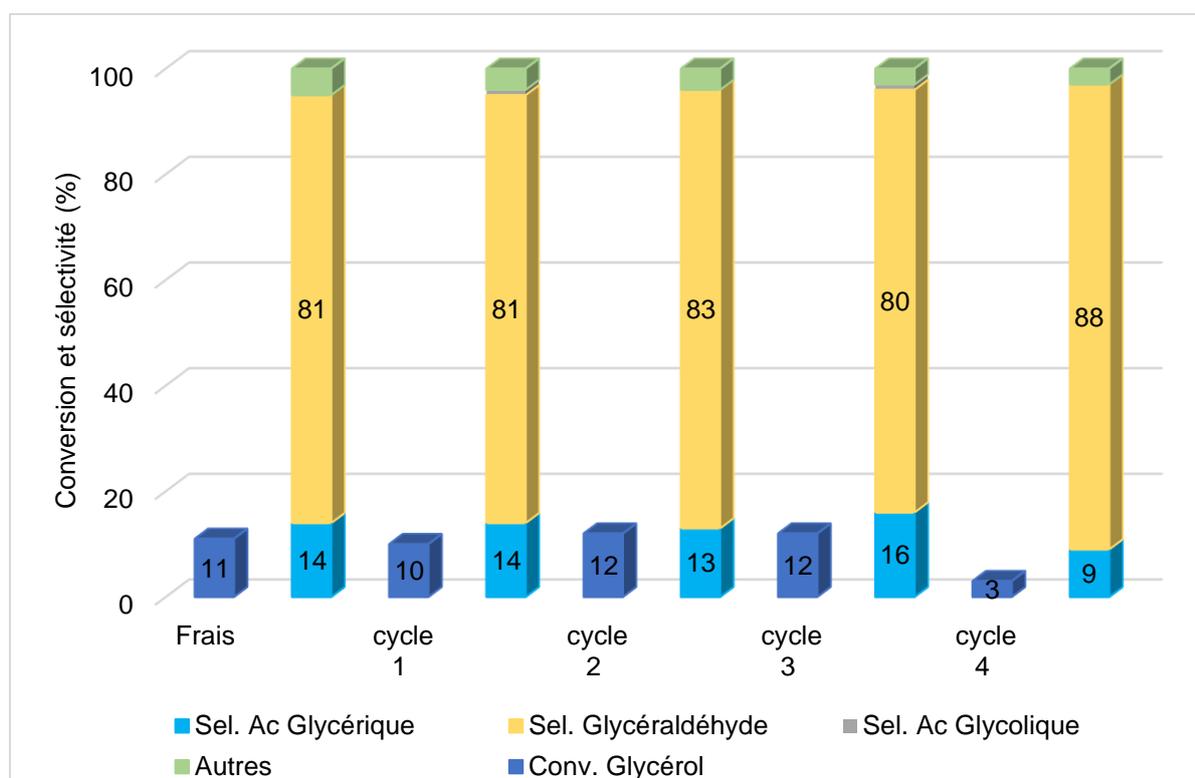


Figure 12 : Test de recyclage du catalyseur (conditions de réaction : 0,3M glycérol, 80 °C, PO₂ = 5 bars, 0,5 g (Pt/SiO₂), 1000 rpm, 1h).

Afin d'essayer de répondre à cette question, nous avons, dans un premier temps, analysé le catalyseur Pt/SiO₂ après le cycle 4 par une analyse thermogravimétrique (ATG). Le résultat de cette analyse suivie par ATG-ATD du catalyseur sous air en appliquant une montée de 5 °C/min, est donné sur la Figure 13. Une perte de masse de 5% est détectée entre 120 °C et 325 °C, accompagnée d'un phénomène exothermique mesuré par ATD. Cette perte de masse correspond à une désorption de molécules fortement adsorbées à la surface du catalyseur.

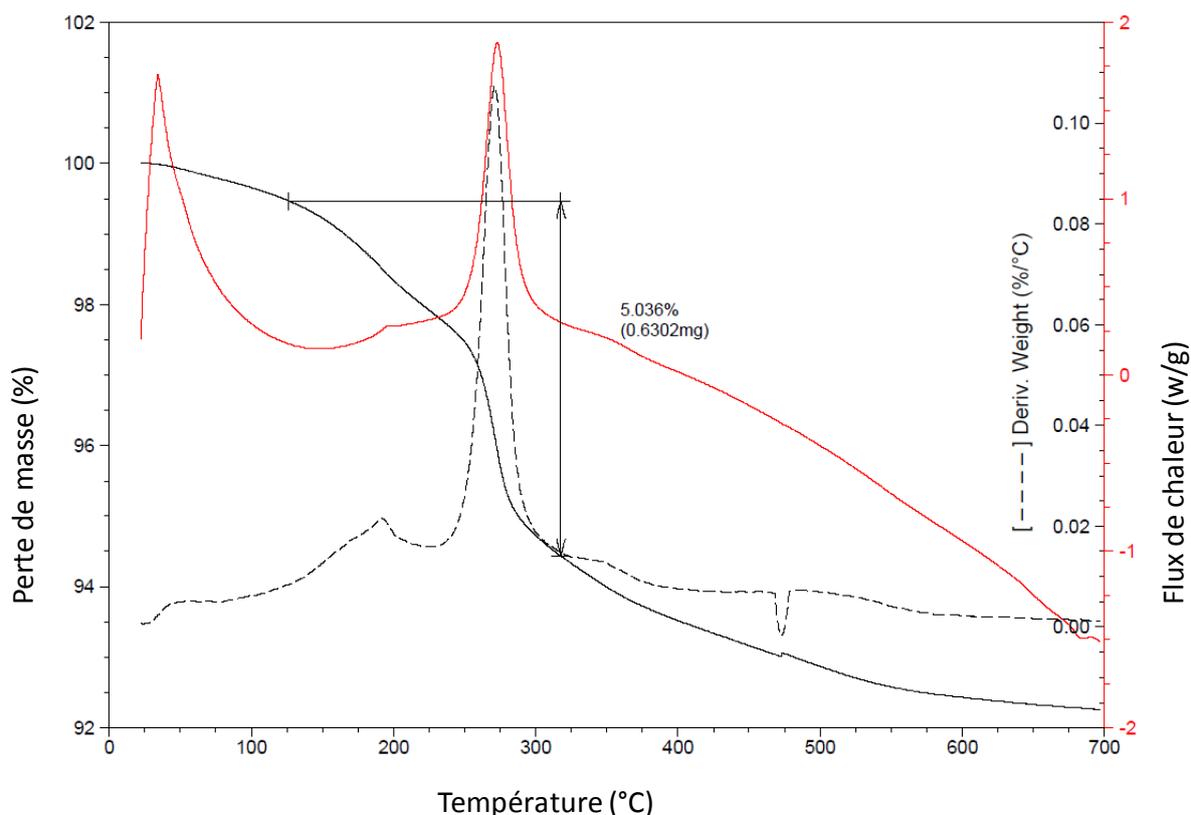


Figure 13 : ATG du catalyseur Pt/SiO₂ après le cycle 4.

Nous avons également réalisé une analyse élémentaire du catalyseur Pt/SiO₂ après le cycle 4 afin de mettre en évidence une lixiviation éventuelle du platine durant la réaction. Les résultats de cette analyse élémentaire montrent que le catalyseur après le test 4 présente 1,39% pds Pt/SiO₂ par rapport à 1,53% pds Pt/SiO₂ pour le catalyseur après synthèse, soit une perte d'un peu moins de 10% de la quantité initiale.

Le cumul de ces deux paramètres peut expliquer en partie la diminution de performances observée, mais ne permet cependant pas de conclure quant à la cause principale de la désactivation brutale observée.

Catalyseur bimétallique

IV.1.2 Effet du rapport Pt : Cu

Les catalyseurs à base de Pt sont réputés pour leur fortes activités en milieu acide et alcalin. Néanmoins, ils possèdent des limites d'utilisation liées à une possible lixiviation et/ou désactivation du métal par oxydation (modification du degré d'oxydation de la phase active).

Afin d'augmenter les performances d'un catalyseur monométallique à base de platine, nous avons entrepris de promouvoir au Cu les matériaux précédemment étudiés, le Cu permettant d'optimiser la dispersion de la phase active[10], [11]. Ainsi, les catalyseurs préparés sont constitués d'un support d'oxyde simple de type SiO₂ (38) avec deux métaux supportés. Le pourcentage de charge massique globale désirée est de 1,5% en masse des deux métaux sur SiO₂.

Six catalyseurs ont été ainsi synthétisés :

- | | |
|-----------------------------------|---------------------------------------|
| - (25:75-Pt:Cu/SiO ₂) | - (50:50-Pt:Cu/SiO ₂) |
| - (75:25-Pt:Cu/SiO ₂) | - (87,5:12,5-Pt:Cu/SiO ₂) |
| - (95:5-Pt:Cu/SiO ₂) | - (100 :0-Pt:Cu/SiO ₂) |

Ils ont été testés sous les conditions suivantes : 0,3 M Glycérol, 0,5g 1,5% Me/SiO₂, 5 bars d'oxygène, 80 °C, agitation : 1000 rpm, 2 h.

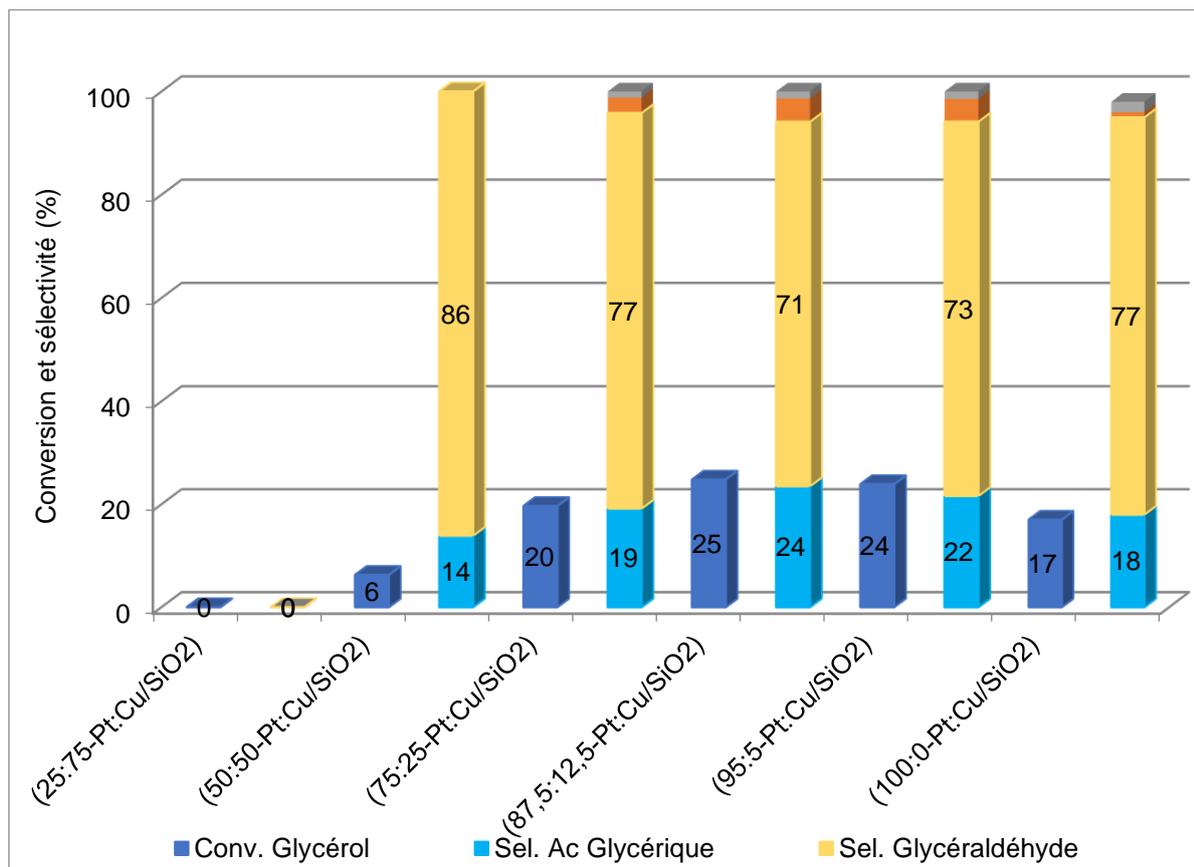


Figure 14 : Effet du rapport Pt : Cu sur la conversion et la sélectivité des différents produits (conditions de réaction : 0,3 M glycérol, 80 °C, PO₂ = 5 bars, 0,5 g (Pt/SiO₂), 1000 rpm, 2h.

En augmentant la quantité de Pt dans le catalyseur, la conversion augmente jusqu'à atteindre ~24%. Les rendements en glycéraldéhyde en utilisant les catalyseurs 87,5:12,5-Pt:Cu/SiO₂ et 95:5-Pt:Cu/SiO₂ sont respectivement de 18% et 17%. On ne dénote pas de grandes différences entre les catalyseurs dont la teneur en Pt est importante. L'augmentation de l'activité catalytique peut être justifiée par la présence de nouveaux sites actifs tels que de petits ensembles bimétalliques parmi les petites particules de platine actives sur le Pt-Cu bimétallique. Ce point est en train d'être analysé par microscopie haute résolution. L'interaction Cu-Pt améliore les performances de nos matériaux pour la formation de glycéraldéhyde mais la compréhension de ce système reste à réaliser.

IV.1.1 Effet de la température

Afin de vérifier l'effet de ce paramètre sur les catalyseurs bimétalliques, nous avons choisi le catalyseur le plus performant, à savoir le 95:5-Pt:Cu/SiO₂. La conversion du glycérol augmente en même temps que la température, celle-ci passant de 7% à 60 °C à 60% à 100 °C (Figure 15). En contrepartie, la sélectivité vis-à-vis de la formation du glycéraldéhyde est assez élevée 80% et 73% entre 60 °C et 80 °C, respectivement, mais diminue à mesure que la température de la réaction augmente. A 100 °C, l'oxydation du glycéraldéhyde en acide glycérique induit une diminution de la sélectivité du glycéraldéhyde à 44% et une valeur pour l'acide glycérique de 29%. Comme pour l'étude précédente, on notera qu'à 100°C, le bilan carbone diminue sensiblement (<80%). Une température de 80 °C a été choisie en tant que compromis entre l'obtention d'une activité raisonnable et la réduction de la perte de sélectivité vis-à-vis de la formation d'aldéhydes et la perte de bilan de carbone sous forme de CO₂ comme démontré précédemment.

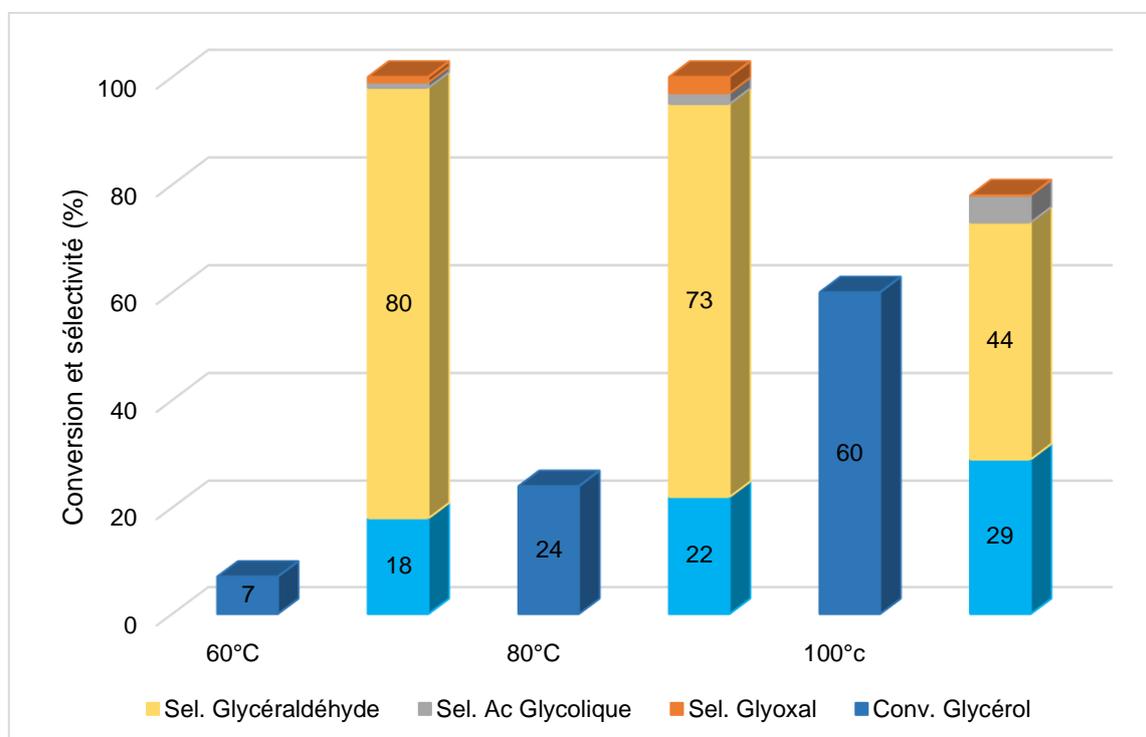


Figure 15 : Effet de la température sur la conversion et la sélectivité (conditions de réaction : 0,3 M glycérol, PO₂ = 5 bars, 0,5 g (95:5- Pt:Cu/SiO₂), 1000 rpm, 2h.

Conclusion

Les résultats obtenus dans cette partie montrent que les paramètres de réaction ont un effet important sur la conversion du glycérol et la formation du glycéraldéhyde. L'augmentation de la température améliore l'activité catalytique et accélère en même temps l'oxydation du glycéraldéhyde ; ce dernier étant converti en acide glycérique. La température de 80 °C permet d'obtenir une bonne conversion (i.e.24) et forte sélectivité en glycéraldéhyde (i.e.65), et une pression d'oxygène de 5 bars est également favorable à ces deux paramètres. L'évolution de la concentration initiale du glycérol diminue la conversion mais par contre elle augmente la sélectivité en glycéraldéhyde, la concentration optimale étant de 0,3 M ; condition pour laquelle la quantité de glycéraldéhyde atteint. L'effet du pH sur la vitesse initiale de réaction est très important : quand le pH passe de 2,3 à 8,2, la vitesse de réaction passe de 6 mmol glycérol.mol⁻¹Pt.h⁻¹ à 11 mmol glycérol.mol⁻¹Pt.h⁻¹.

Les conditions optimales ainsi déterminées sont : 0,3 M glycérol, 80 °C, 5 bars d'O₂ et 0,5 g Pt/SiO₂ avec une conversion de 12% et une sélectivité en glycéraldéhyde de 83% (c.-à-d., 10% de rendement en glycéraldéhyde) après 1 h de réaction. De plus, le catalyseur garde sous ces conditions les mêmes performances après 4 tests catalytiques successifs. L'utilisation de systèmes bimétalliques par l'ajout d'un promoteur (i.e. Cu), favorise l'augmentation des rendements en glycéraldéhyde de 13% à 17,5% sous les conditions suivantes : 0,3 M glycérol, 80 °C, 5 bars d'O₂ ; l'augmentation de la température à 100 °C permet d'augmenter le rendement jusqu'à 26,4%.

**Modélisation cinétique et compréhension du
mécanisme réactionnel de l'oxydation du
glycérol en phase liquide par catalyse à base
de platine**

Introduction

Le schéma réactionnel proposé dans le chapitre 3 III.4.1 (Figure 16), est basé sur les résultats expérimentaux obtenus en suivant l'évolution des produits de la réaction en fonction du temps. L'oxydation du glycérol conduit à la formation du glycéraldéhyde comme produit primaire. L'oxydation de ce dernier permet d'obtenir l'acide glycérique ou l'acide glycolique ainsi que du dioxyde de carbone (Figure 16).

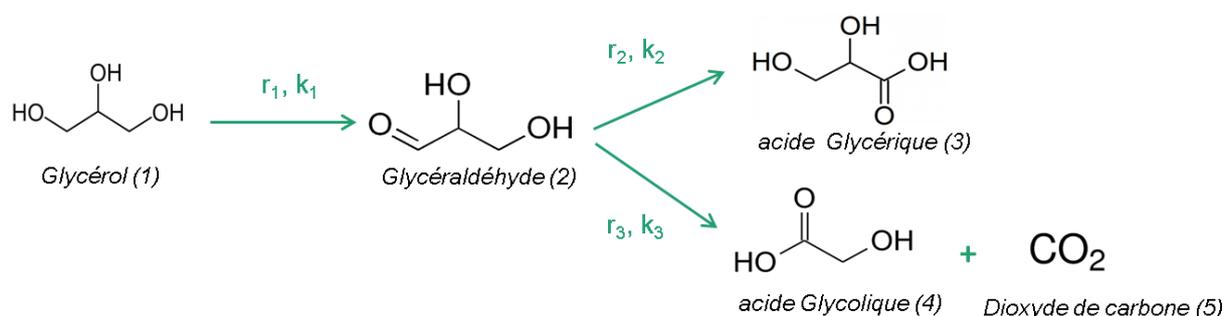


Figure 16 : Schéma réactionnel proposé de l'oxydation du glycérol sur catalyseur à base de platine en milieu neutre.

En premier lieu, une étude du mécanisme réactionnel a été proposée pour les deux produits principaux (glycéraldéhyde noté « Gal », et acide glycérique noté « Gac ») incluant un mécanisme d'adsorption de l'oxygène et en utilisant un modèle cinétique de type Langmuir-Hinshelwood.

Les travaux de modélisation cinétique présentés ici sont le 100% le fruit du travail de stage de master de Melle. Helena Ocana Biedma et de M. Jonathan Kratz sur nos données expérimentales. Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Génie des Procédés Catalytiques (LGPC), sous la direction du professeur Pascal Fongarland et nous vous les exposons comme ils ont pu le faire eux-mêmes.

Étude du mécanisme réactionnel

Une rupture O-H puis une rupture C-H, ainsi qu'une formation C-O permettent de passer du glycérol au glycéraldéhyde. Une formation C-OH puis une rupture C-H permettent de passer du glycéraldéhyde à l'acide glycérique.

Les résultats expérimentaux montrent que la réaction débute uniquement lorsque le catalyseur et l'oxygène sont présents dans le milieu. Gangwal *et coll.* [9] ont proposé un mécanisme au cours duquel l'oxygène est adsorbé de manière dissociative. Ceci a été confirmé par des résultats ultérieurs [12], [13]. Chibani *et coll.* [12] ont démontré par calcul DFT, et en accord avec les observations expérimentales, que la présence de groupements hydroxyles (OH) à la surface du catalyseur facilite l'oxydation du glycérol.

L'oxygène possède un rôle primordial comme l'observent Zope *et coll.*[13]. L'étude de ces derniers montre que l'oxygène mais également l'eau interagissent à la surface du catalyseur pour produire des groupements OH*. Ces informations ont été traduites *via* les équations suivantes :

* représente un site actif libre du catalyseur. X* représente la forme adsorbée de l'espèce X.



Ici, toutes les étapes sont considérées réversibles mais les résultats publiés par Hu *et coll.* [14] suggèrent que l'adsorption de l'oxygène peut être considérée comme irréversible.

L'équation I est le bilan global de l'adsorption de l'oxygène, et, peut être développée comme suit : (I) = (1) x 2 + (2) + (3) x 2

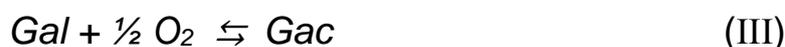
Dès lors que l'oxygène est adsorbé à la surface du catalyseur, la formation des produits peut être envisagée. Le glycérol est transformé en glycéraldéhyde par la rupture d'une liaison O-H, suivie par la rupture d'une liaison C-H. Ces deux étapes ont lieu à la surface du catalyseur et en présence d'OH*, la formation du glycéraldéhyde peut se traduire par la succession des réactions 4 à 7.

Le glycérol est noté Gly, et l'intermédiaire réactionnel issu de la première rupture (O-H) est noté Int1.



La réaction globale représentée par l'équation II est obtenue comme suit : (II) = (I) x 1/2 + (4) + (5) + (6) - (7) + (1) x (-2)

De la même manière, l'addition d'un groupement hydroxyle et la rupture d'une liaison C-H mènent à la formation de l'acide glycérique. L'intermédiaire réactionnel issu de l'addition de OH sera noté Int2.



$$(III) = (I) \times \frac{1}{2} + (7) + (8) + (9) - (10) - (1)$$

Modèle cinétique

Dans un premier temps, un modèle cinétique de type Langmuir-Hinshelwood a été proposé, en considérant que les vitesses des réactions sont du premier ordre. Pour déterminer les lois de vitesse, nous avons appliqué l'approximation des états quasi-stationnaires (AEQS) qui permet de simplifier les calculs en considérant que les variations des concentrations des espèces adsorbées sont négligeables devant celles des espèces en solution. De plus, le choix d'une étape déterminant la vitesse (edv) permet à nouveau de simplifier les calculs en considérant que l'étape la plus lente est celle qui dicte la loi de vitesse pour la réaction globale. Dans notre modèle cinétique nous avons considéré que les réactions de surface sont beaucoup plus lentes que l'adsorption/désorption des différentes espèces.

La modélisation réalisée sur les données expérimentales sont présentées en annexe. Les paramètres cinétiques qui en découlent sont reportés dans le Tableau 1.

Tableau 1: Paramètres cinétiques de la réaction d'oxydation du glycérol sur les catalyseurs Pt/SiO₂.

	K_{Gly}	K_{Gla}	K_{Gac}	K_{O_2}	$K_{H_2O \cdot [H_2O]}$	K_{OH}	$k_5 \cdot [S]^2$	$k_8 \cdot [S]^2$
Valeur à 80°C	1300 l/mol	46000 l/mol	28000 l/mol	6.8 l/mol	0.38	10000	$9,0 \times 10^{-2}$ mol.l ⁻¹ .S ⁻¹	$6,2 \times 10^{-3}$ mol.l ⁻¹ .S ⁻¹
Terme préexponentiel	$6,9 \times 10^{-10}$	$7,4 \times 10^{-11}$	$3,6 \times 10^{-6}$	$2,0 \times 10^{-5}$	$1,9 \times 10^{-5}$	$4,3 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^5$	$1,6 \times 10^4$
Erreur relative (%)	10	12	96	12	5	5	13	38
Ea ou ΔH (kJ/mol)	-83	-100	-67	-37	-29	-50	42	43
Erreur relative (%)	10	9	56	13	6	6	2	28

Dans le Tableau 1 sont regroupés les paramètres du modèle cinétique pour le catalyseur 1.5%Pt/SiO₂. Les différentes valeurs de constantes cinétiques trouvées montrent que l'adsorption du glycéraldéhyde est très importante (46000 l/mol) tout comme l'adsorption de l'acide glycérique (28000 l/mol). Ces valeurs semblent indiquer qu'une forte adsorption de ces deux produits a lieu à la surface du catalyseur. Ceci pourrait expliquer l'empoisonnement du catalyseur après plusieurs utilisations.

Conclusion :

Cette étude montre, que l'oxydation du glycérol en milieu aqueux et neutre catalysée par du platine supporté sur silice présente une forte inhibition due à l'empoisonnement par les produits majoritaires : le glycéraldéhyde et l'acide glycérique.

Des études complémentaires permettant de comprendre le rôle de l'oxygène sont nécessaires pour affiner les modèles proposés. Acquérir et traiter de nouvelles données couvrant un plus large spectre de conditions expérimentales permettraient une estimation plus juste des paramètres calculés en retour.

Références

- [1] Y. Li and F. Zaera, "Factors affecting activity and selectivity in the oxidation of glycerol promoted by platinum catalysts," *Catal Sci Technol*, vol. 5, no. 7, pp. 3773–3781, 2015.
- [2] "Oxydation catalytique pour le traitement des polluants organiques michele besson.pdf." .
- [3] S. Chornaja *et al.*, "Selective Oxidation of Glycerol to Glyceraldehyde over Novel Monometallic Platinum Catalysts," *Key Eng. Mater.*, vol. 604, pp. 138–141, Mar. 2014.
- [4] T. Mallat and A. Baiker, "Oxidation of Alcohols with Molecular Oxygen on Solid Catalysts," *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 6, pp. 3037–3058, Jun. 2004.
- [5] L. Prati, P. Spontoni, and A. Gaiassi, "From Renewable to Fine Chemicals Through Selective Oxidation: The Case of Glycerol," *Top. Catal.*, vol. 52, no. 3, pp. 288–296, Apr. 2009.
- [6] S. Carrettin, P. McMorn, P. Johnston, K. Griffin, C. J. Kiely, and G. J. Hutchings, "Oxidation of glycerol using supported Pt, Pd and Au catalysts," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 5, no. 6, pp. 1329–1336, Feb. 2003.
- [7] R. Garcia, M. Besson, and P. Gallezot, "Chemoselective catalytic oxidation of glycerol with air on platinum metals," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 127, no. 1–2, pp. 165–176, Jun. 1995.
- [8] H. Kimura, K. Tsuto, T. Wakisaka, Y. Kazumi, and Y. Inaya, "Selective oxidation of glycerol on a platinum-bismuth catalyst," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 96, no. 2, pp. 217–228, 1993.
- [9] V. Gangwal, J. Vanderschaaf, B. Kuster, and J. Schouten, "Influence of pH on noble metal catalysed alcohol oxidation: reaction kinetics and modelling," *J. Catal.*, vol. 229, no. 2, pp. 389–403, Jan. 2005.
- [10] Y. Kang, X. Bu, G. Wang, X. Wang, Q. Li, and Y. Feng, "A Highly Active Cu–Pt/SiO₂ Bimetal for the Hydrogenolysis of Glycerol to 1,2-Propanediol," *Catal. Lett.*, vol. 146, no. 8, pp. 1408–1414, Aug. 2016.

- [11] D. Liang, J. Gao, J. Wang, P. Chen, Y. Wei, and Z. Hou, "Bimetallic Pt—Cu catalysts for glycerol oxidation with oxygen in a base-free aqueous solution," *Catal. Commun.*, vol. 12, no. 12, pp. 1059–1062, Jul. 2011.
- [12] S. Chibani, C. Michel, F. Delbecq, C. Pinel, and M. Besson, "On the key role of hydroxyl groups in platinum-catalysed alcohol oxidation in aqueous medium," *Catal Sci Technol*, vol. 3, no. 2, pp. 339–350, 2013.
- [13] B. N. Zope, D. D. Hibbitts, M. Neurock, and R. J. Davis, "Reactivity of the Gold/Water Interface During Selective Oxidation Catalysis," *Science*, vol. 330, no. 6000, pp. 74–78, Oct. 2010.
- [14] W. Hu, B. Lowry, and A. Varma, "Kinetic study of glycerol oxidation network over Pt—Bi/C catalyst," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 106, pp. 123–132, May 2011.

Chapitre 5 : Oxydation du glycolaldéhyde en glyoxal et acide glycolique

Introduction

Après l'optimisation des différents paramètres (*c.-à-d.*, catalyseur, température, pression, concentration, etc...) qui nous a permis d'identifier les conditions les plus favorables pour orienter notre réaction et former majoritairement du glycéraldéhyde, ce dernier doit ensuite être transformé *via* l'utilisation d'une enzyme de type aldolase en glycolaldéhyde qui est, en soit, une molécule d'intérêt. L'oxydation sélective de cette molécule conduit à la formation d'acide glycolique et de glyoxal, et cette dernière réaction fait l'objet de ce dernier chapitre.

Rappel : L'intérêt de cette méthode de synthèse est de produire les deux molécules d'intérêt à savoir le glyoxal et l'acide glycolique en milieu neutre. Ce dernier peut être obtenu par réaction directe du glycérol en milieu basique en présence d'un catalyseur à base d'Ag [1]. Cependant, l'utilisation d'un milieu alcalin est contraignante pour nombre d'extrapolations industrielles. L'obtention de l'acide glycolique en milieu neutre serait donc une avancée majeure et permettrait une application industrielle facilitée d'autant plus si elle pouvait être réalisée en utilisant un seul réacteur.

Dans ce chapitre, nous avons utilisé le même catalyseur (Pt/SiO₂) que nous avons utilisé pour l'oxydation du glycérol en glycéraldéhyde (toujours dans l'optique de n'utiliser qu'un seul réacteur). Dans un premier temps, nous avons décidé d'appliquer les meilleures conditions réactionnelles déterminées pour l'oxydation du glycérol, et, dans un second temps, de vérifier si la production de l'acide glycolique et de glyoxal pouvait être améliorée en faisant évoluer les paramètres de réaction facilement contrôlables (*c.-à-d.*, *P*, *T*, ...). Nous avons décidé de travailler avec une concentration de 0,1 M en glycolaldéhyde qui correspondra à la quantité maximale qui pourra être produite en partant d'une concentration initiale en glycérol de 0,3M. Cette molécule sera obtenue par transformation enzymatique du glycéraldéhyde lui-même obtenu *via* l'oxydation du glycérol.

Optimisation des paramètres de la réaction

V.1.1 Évolution des produits de réaction en appliquant les conditions optimales de la première étape

Dans un premier temps, nous avons testé les meilleures conditions de réaction déterminées pour l'oxydation du glycérol en glycéraldéhyde (c.-à-d., 0,1 M glycolaldéhyde, 80 °C, 5 bars d'O₂, 1000 rpm, 0,5 g Pt/SiO₂) pour l'oxydation du glycolaldéhyde.

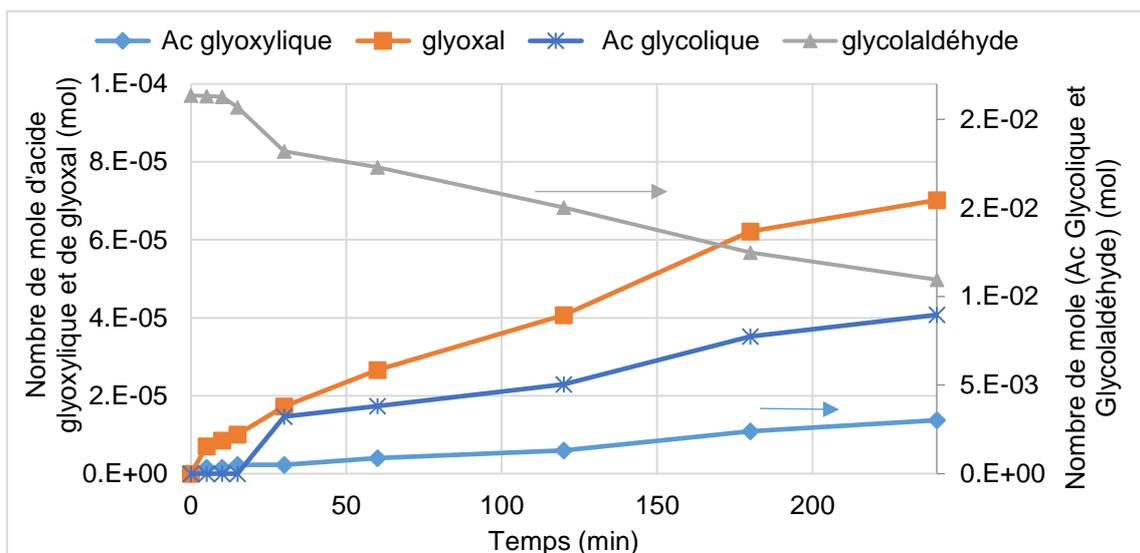


Figure 1 : Evolution du nombre de moles du glycolaldéhyde et des produits obtenus au cours du temps dans les conditions réactionnelles suivantes : 0,1 M glycolaldéhyde, 80 °C, 5 bars d'O₂, 1000 rpm et 0,5g Pt/SiO₂.

Comme on peut le voir sur la Figure 1, à faible conversion, le glyoxal et l'acide glyoxylique sont produits en faibles quantités. Après 15 minutes, l'oxydation du glycolaldéhyde produit 0,01 mmol de glyoxal et 0,002 mmol d'acide glyoxylique. Après 3 h de réaction, la production de ces molécules reste faible pour atteindre respectivement 0,07 et 0,01 mmol. La production d'acide glycolique progresse quasi

linéairement en fonction du temps et après 3 h de réaction il est largement majoritaire avec 8,97 mmol.

V.1.2 Effet de la température sur la réaction

Nous avons suivi la même méthodologie que celle appliquée pour l'oxydation du glycérol pour l'optimisation des différents paramètres de conditions de réaction. Pour cette réaction, 3 températures ont ainsi été testées, 60 °C, 70 °C et 80 °C sous les conditions suivantes : 0,1 M glycolaldéhyde, 5 bars d'oxygène, 0,5 g Pt/SiO₂ et une vitesse d'agitation de 1000 rpm.

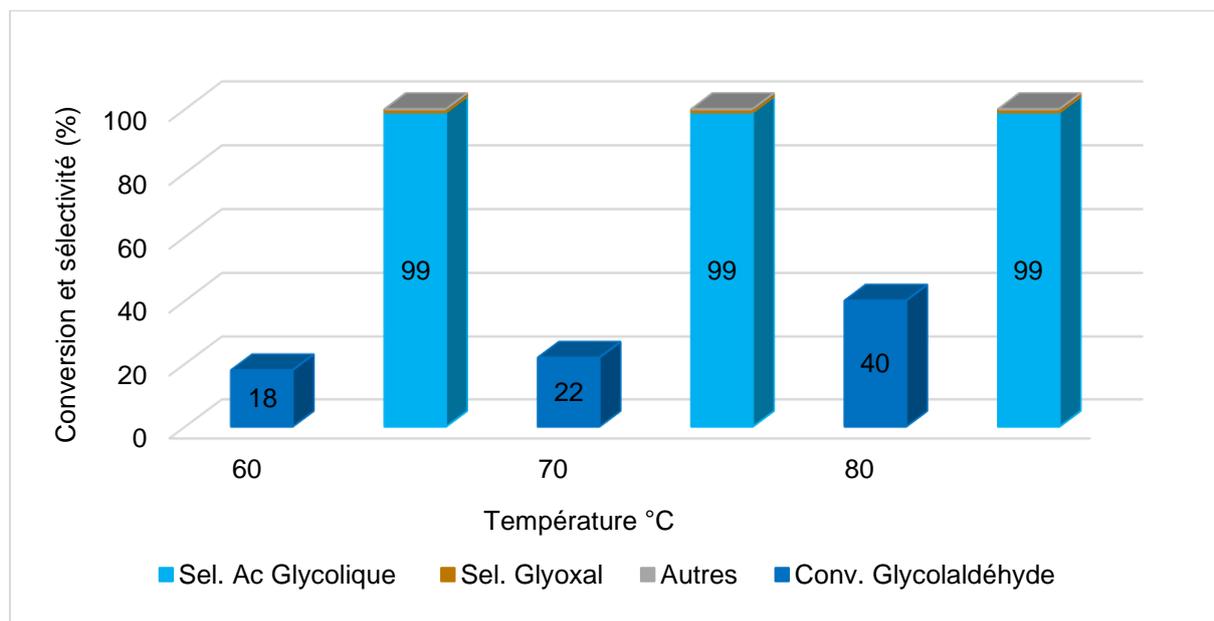


Figure 2 : Conversion du glycolaldéhyde et sélectivité des produits à différents température sous les conditions réactionnelles suivantes : 0, 1 M glycolaldéhyde, 5 bars d', 1000 rpm et 0,5 g Pt/SiO₂, 3 h.

Après 3 h de réaction, on peut observer sur la Figure 2 une production très sélective d'acide glycolique. On peut également remarquer que la température n'a pas

d'incidence sur la sélectivité *vis-à-vis* de l'acide glycolique mais possède un impact important sur la conversion du glycolaldéhyde. La conversion du glycolaldéhyde dans ces conditions est de 18% à 60 °C après 3 h de réaction, et elle atteint 40% à 80 °C. La température n'a pas été augmentée au-delà de 80 °C car c'est une température limite pour la stabilité de l'enzyme formant le glycolaldéhyde.

V.1.3 Effet de la pression d'oxygène

La pression de l'oxydant (oxygène) a été le deuxième paramètre pris en compte pour optimiser la réaction. Nous avons étudié 3 pressions différentes d'O₂ : 2, 5 et 10 bars en gardant les conditions suivantes identiques : 0,1 M glycolaldéhyde, $T = 80\text{ °C}$, 0,5 g 1,5% de Pt / SiO₂, 1000 rpm.

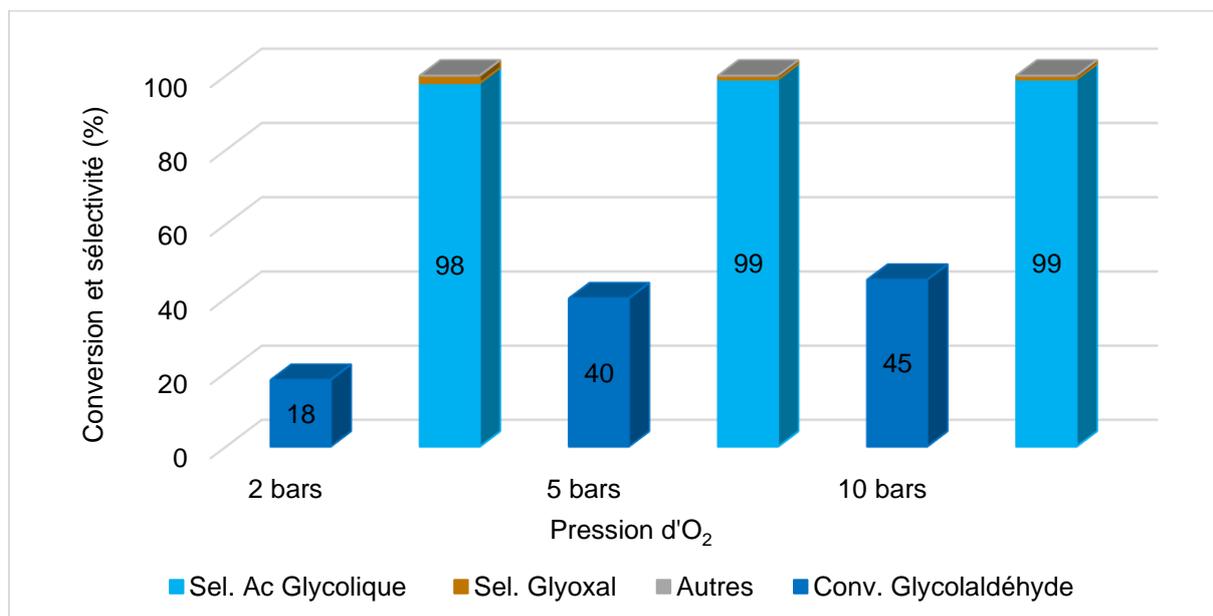


Figure 3 : Conversion du glycolaldéhyde et sélectivité des produits à différents pression d'oxygène dans les conditions réactionnelles suivantes : 0,1 M glycolaldéhyde, 80 °C, 1000 rpm et 0,5 g Pt/SiO₂, 3 h.

La Figure 3 montre l'influence de la pression d'oxygène sur la conversion de glycolaldéhyde et la sélectivité des différents produits. Contrairement à la première

réaction étudiée, la pression d'O₂ possède un impact significatif sur la conversion du glycolaldéhyde. En effet, à basse pression d'O₂ (2 bars), la conversion est relativement faible (18% après 3 h), puis l'augmentation de la pression d'oxygène engendre une augmentation de la conversion du glycolaldéhyde qui atteint 40% à 5 bar. Le passage à 10 bar d'O₂ n'augmente ensuite que légèrement la conversion (45% après 3 h). Cette faible augmentation peut traduire un empoisonnement partiel du catalyseur, ce qui est bien connu pour les catalyseurs à base de Pt [1,2]. Suite à ces résultats, nous avons décidé de travailler à 5 bars d'oxygène, nous estimons que le doublement de la pression n'induit pas une augmentation suffisante de l'acide glycolique. De plus cette augmentation, de 5 à 10 bars serait particulièrement préjudiciable à la bonne conduite de la première réaction (*c.-à-d.*, augmentation de la sélectivité vers l'acide glycérique au détriment de celle en glycéraldéhyde désiré).

V.1.4 Effet de la teneur en platine

La teneur en platine est un facteur important et nous avons décidé, de tester 3 teneurs différentes : 1,5%, 3% et 6% en Pt dans les meilleures conditions déterminées auparavant (0,1M glycolaldéhyde, 80 °C, 5 bars O₂, 1000 rpm).

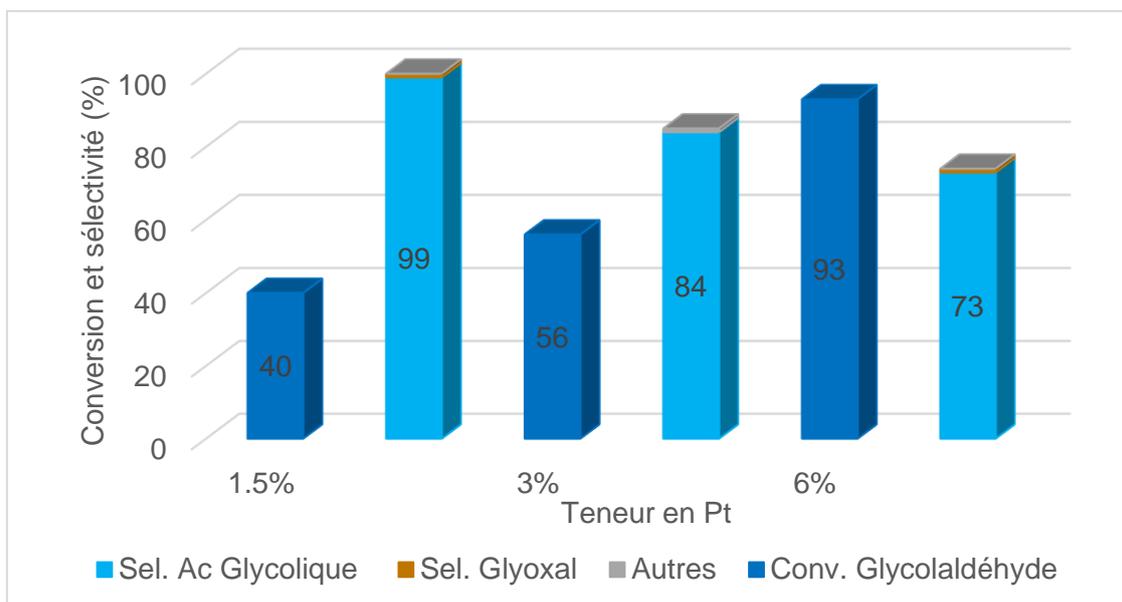


Figure 4 : Conversion du glycolaldéhyde et sélectivité des produits à différents teneurs de Pt dans les conditions réactionnelles suivantes : 0, 1 M glycolaldéhyde, 80 °C, 5 bars d'O₂, 1000 rpm et 0,5 g (X% Pt/SiO₂ (X=1.5, 3 et 6%), 3 h.

Nous pouvons voir sur la Figure 4 que la teneur en Pt du catalyseur impact fortement les performances en oxydation du glycolaldéhyde. La conversion augmente à mesure que la teneur en Pt du catalyseur augmente (de 40% à 1,5% en poids après 3 heures, à 56% à 3% en poids, et jusqu'à 93% à 6% en poids). Cependant, on peut également observer une importante diminution du bilan carbone de 99% à 73% lorsque la teneur en Pt du catalyseur augmente de 1.5% en poids à 6% en poids.

Afin de comprendre cette déviation du bilan carbone observée avec les catalyseurs à 3 et 6% en Pt, nous avons décidé d'examiner la stabilité des différents produits formés (*i.e.*, acide glycolique et glyoxal) dans les conditions suivantes : 0,1 M de réactif, 80 °C, 1000 rpm, 5 bars de O₂, 0,5 g de catalyseur Pt/SiO₂ à 1,5%. Nous avons choisi de conserver le catalyseur 1,5% Pt/SiO₂ qui est un peu moins actif que les deux autres catalyseurs avec des teneurs plus importantes en Pt afin de permettre d'identifier plus facilement des phénomènes potentiellement rapides et donc plus difficilement observables avec un catalyseur plus actif. L'oxydation du glycolaldéhyde permet l'obtention de différents produits : l'oxydation du groupement aldéhyde permet

l'obtention de l'acide glycolique (1), tandis que l'oxydation du groupement hydroxyle conduit à la formation de glyoxal (2) (Figure 5).

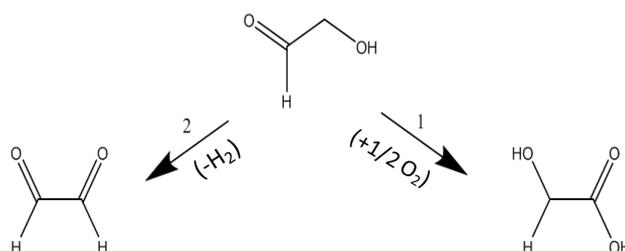


Figure 5 : Produits obtenus à partie de l'oxydation du glycolaldéhyde.

Le premier produit étudié est l'acide glycolique, en tant que produit principal, afin de vérifier si la molécule est stable au cours de la réaction d'oxydation dans nos conditions.

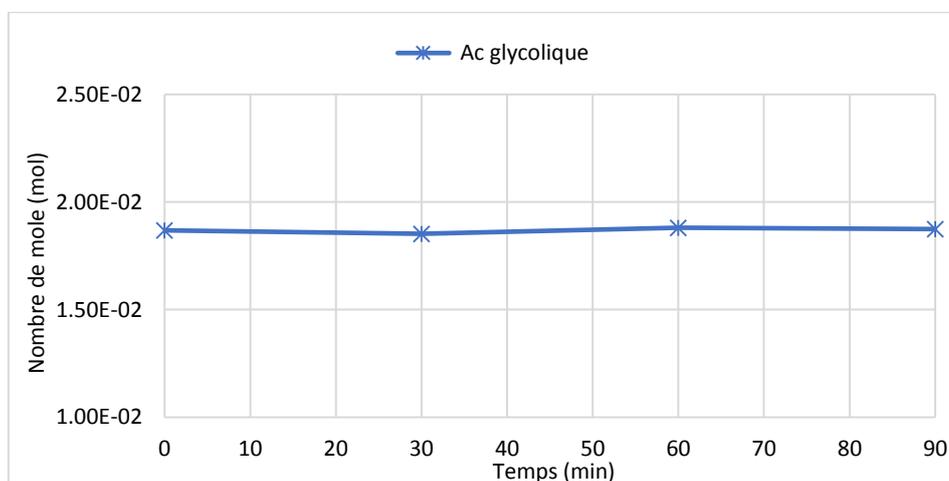


Figure 6 : stabilité de l'acide glycolique en fonction du temps dans les conditions réactionnelles suivantes : 0, 1 M acide glycolique, 80 °C, 5 bars d'O₂, 1000 rpm et 0,5 g Pt/SiO₂.

Comme on peut le voir sur la Figure 6, l'acide glycolique est stable tout au long de la réaction d'oxydation, n'étant ainsi pas « suroxydé » ou transformé par notre catalyseur dans ces conditions. La diminution du bilan carbone proviendrait donc

potentiellement de la transformation d'une autre molécule. La seconde voie présentée plus haut, induit une oxydation du glycolaldéhyde vers le glyoxal ; c'est donc la stabilité de cette molécule qui est testée sur la Figure 7.

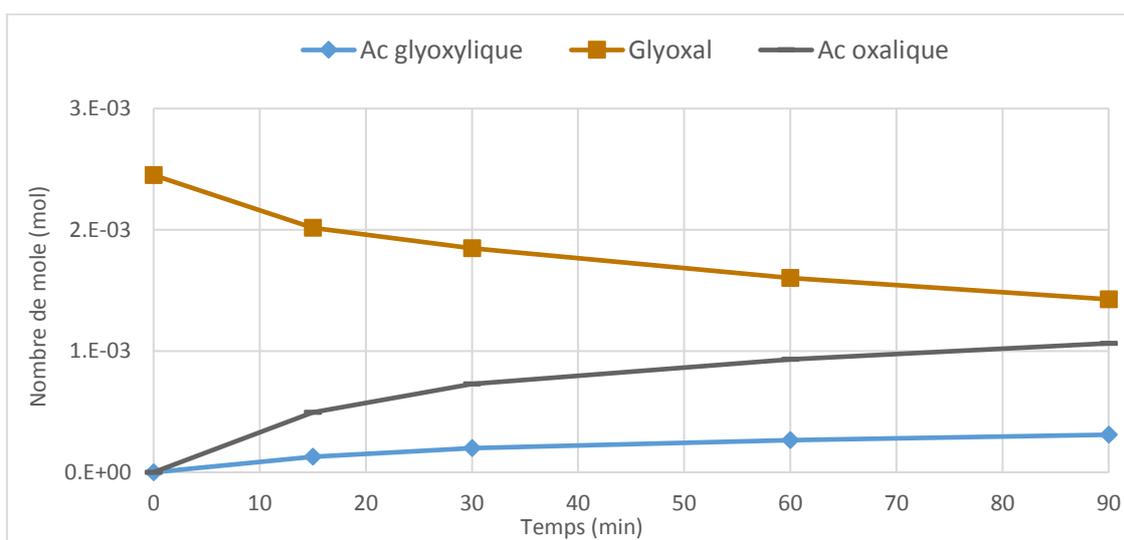


Figure 7 : stabilité du glyoxal en fonction du temps dans les conditions réactionnelles suivantes : 0, 1 M glyoxal, 80 °C, 5 bars d'O₂, 1000 rpm et 0,5 g Pt/SiO₂.

Sur la Figure 7, nous pouvons voir que le glyoxal est « suroxydé » pendant la réaction pour former majoritairement de l'acide oxalique et de l'acide glyoxylique. La réactivité de ces deux molécules dans le milieu réactionnel sera également étudiée pour bien comprendre toute la réaction.

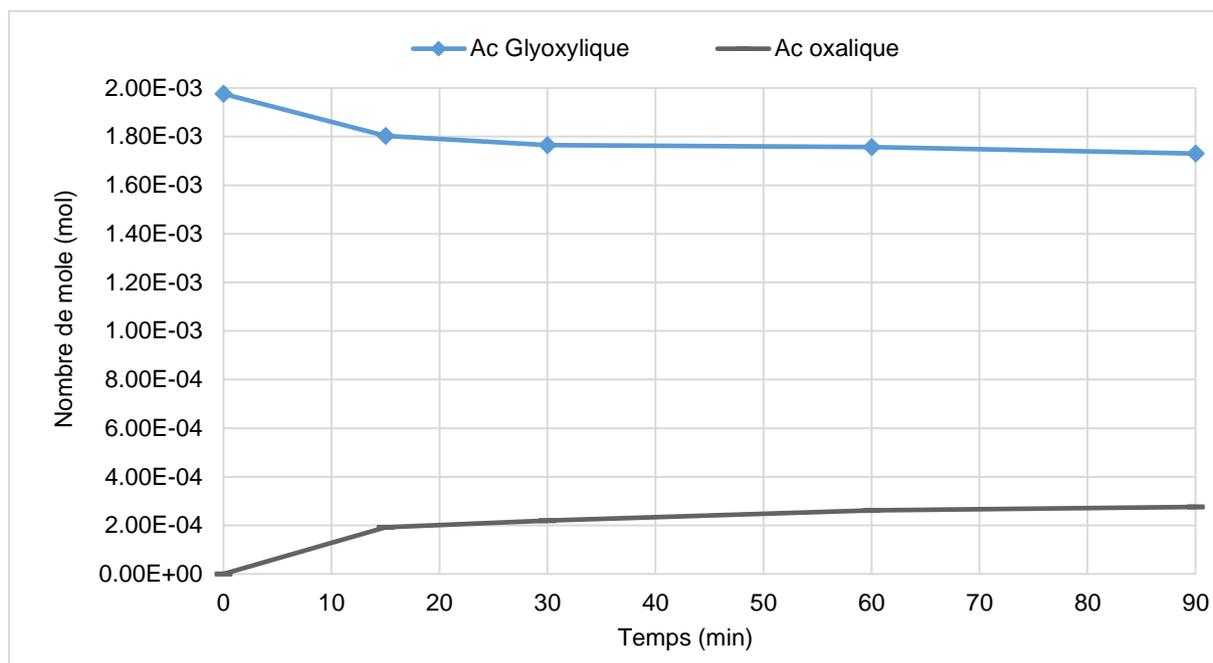


Figure 8 : stabilité de l'acide glyoxylique en fonction du temps dans les conditions réactionnelles suivantes : 0,1 M acide glyoxylique, 80 °C, 5 bars d'O₂, 1000 rpm et 0,5 g Pt/SiO₂.

La Figure 8 représente l'oxydation de l'acide glyoxylique. Nous pouvons observer que l'acide glyoxylique est « suroxydé » en acide oxalique sous l'effet du catalyseur placé dans les conditions réactionnelles étudiées.

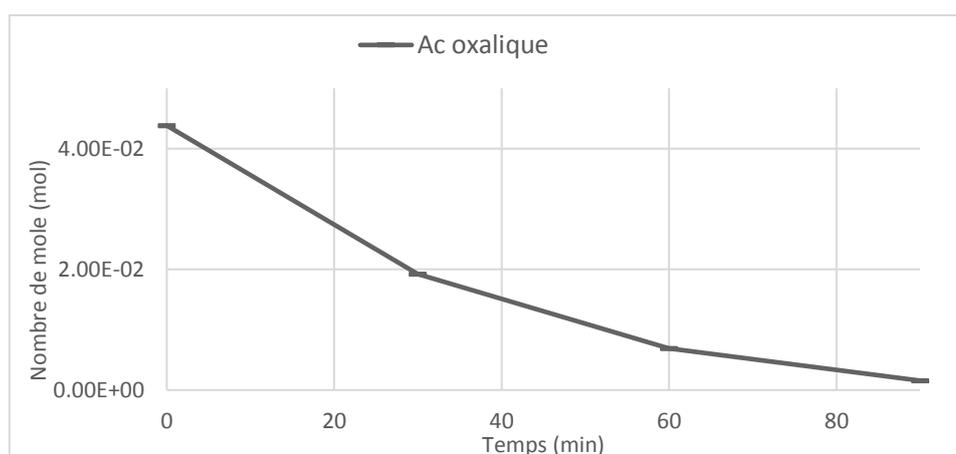


Figure 9 : stabilité de l'acide oxalique en fonction du temps dans les conditions réactionnelles suivantes : 0,1 M acide oxalique, 80 °C, 5 bars d'O₂, 1000 rpm et 0,5 g Pt/SiO₂.

Enfin, l'étude de la stabilité de l'acide oxalique est présentée sur la Figure 9. La concentration en acide oxalique diminue continuellement et aucun produit n'est détecté en HPLC. L'analyse du ciel gazeux montre la présence de CO₂. Dans nos conditions, nous ne pouvons malheureusement pas le quantifier. La présence de CO₂ provient certainement de l'oxydation d'acide formique qui est immédiatement transformé en dioxyde de carbone comme montré dans le chapitre précédent. Cette étude sur la stabilité des différents produits, nous a également permis de proposer un chemin réactionnel pour l'oxydation du glycolaldéhyde (Figure 10).

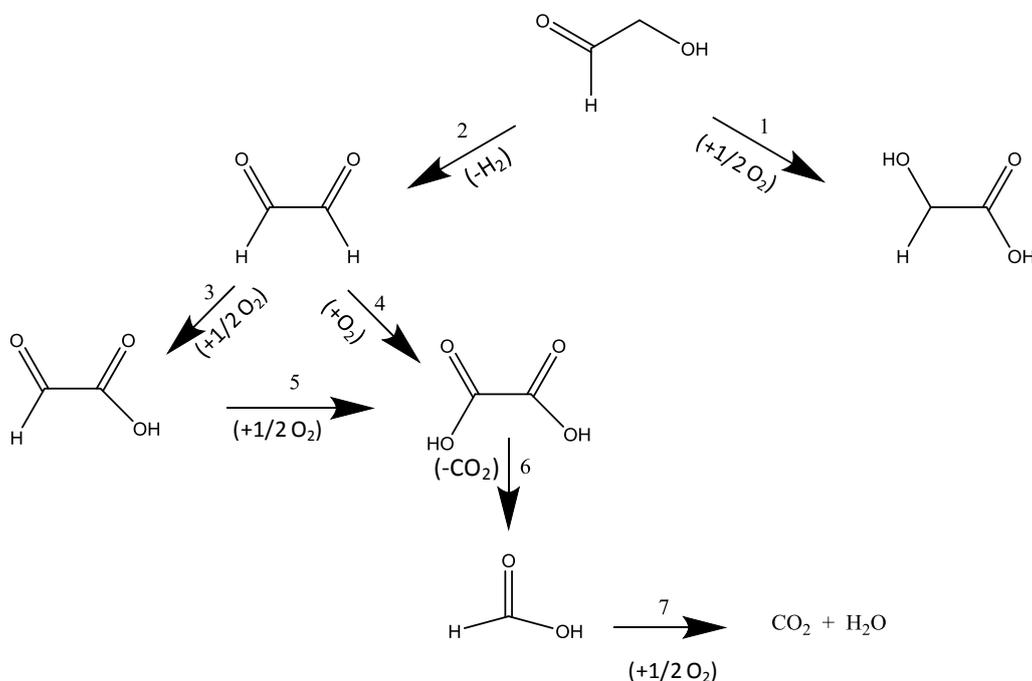


Figure 10 : Chemin réactionnel proposé pour la réaction d'oxydation du glycolaldéhyde.

Conclusion

Après avoir testé les conditions optimales déterminées sur la première réaction (c.-à-d., glycérol \rightarrow glycéraldéhyde) sur la réaction de transformation du

glycolaldéhyde, nous les avons optimisées dans le but d'améliorer la conversion du glycolaldéhyde en acide glycolique et en glyoxal. Les conditions optimales pour la seconde réaction étudiée en catalyse chimique sont ainsi : 80 °C, 0,1 M de glycolaldéhyde, 5 bars O₂ et 1,5% de Pt / SiO₂ comme catalyseur. Ces conditions sont très similaires à celles obtenues lors de l'optimisation de la première réaction (c.-à-d., 0,3 M glycérol, 80 °C, 1000 rpm, 5 bars de O₂, 0,5 g de catalyseur Pt/SiO₂ à 1,5%). Nous avons montré que l'utilisation de catalyseurs ayant une quantité de phase active plus importante engendre une diminution du bilan carbone. Une étude sur la stabilité des produits de réaction semble indiquer que l'utilisation de ces matériaux plus riche en phase active engendre une réorientation de la réaction vers la voie passant par le glyoxal (flèche 2) conduisant successivement à l'acide oxalique et au CO₂ (Figure 11). À ce stade de l'étude, aucun résultat de caractérisations de nos solides ne nous permet d'expliquer ce phénomène.

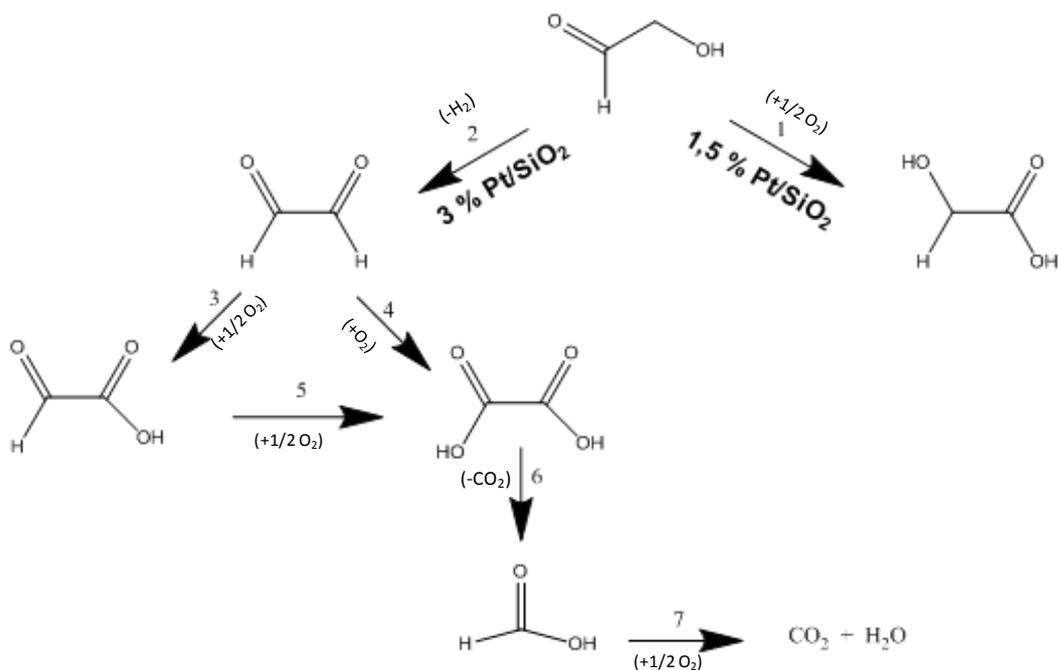


Figure 11 : Chemin réactionnel proposé pour la réaction d'oxydation du glycolaldéhyde.

Références

- [1] E. Skrzyńska, S. Zaid, J.-S. Girardon, M. Capron, and F. Dumeignil, "Catalytic behaviour of four different supported noble metals in the crude glycerol oxidation," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 499, pp. 89–100, Jun. 2015.
- [2] L. Prati, P. Spontoni, and A. Gaiassi, "From Renewable to Fine Chemicals Through Selective Oxidation: The Case of Glycerol," *Top. Catal.*, vol. 52, no. 3, pp. 288–296, Apr. 2009.
- [3] T. Mallat and A. Baiker, "Oxidation of Alcohols with Molecular Oxygen on Solid Catalysts," *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 6, pp. 3037–3058, Jun. 2004.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Ces travaux ont porté sur l'étude de la réaction d'oxydation du glycérol en aldéhydes et acide glycolique en absence de base. Ils s'inscrivent dans un projet plus large mettant en œuvre la combinaison de deux catalyses, hétérogènes et enzymatiques, possédant chacune leurs spécificités et leurs contraintes. Selon la cascade de réactions proposée, pour obtenir le glyoxal et l'acide glycolique, il faut en premier lieu oxyder le glycérol en glycéraldéhyde par catalyse chimique. Ce dernier est ensuite transformé *via* l'utilisation d'une enzyme de type aldolase en glycolaldéhyde qui est, en soit, une molécule d'intérêt. L'oxydation sélective du glycolaldéhyde par catalyse chimique permet finalement l'obtention du glyoxal et de l'acide glycolique (Figure).

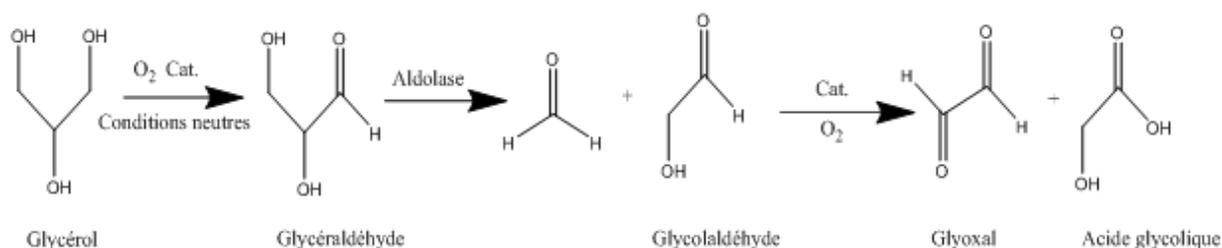


Figure 1 : Schéma réactionnel proposé dans le projet GLYCHYBRIDE.

Dans les présents travaux de thèse, nous nous sommes focalisés sur la partie mettant en jeu la catalyse hétérogène, *c.-à.-d.*, la première réaction (oxydation du glycérol en glycéraldéhyde) ainsi que l'obtention du produit final (oxydation du glycolaldéhyde en glyoxal et acide glycolique). Pour y parvenir, la stratégie adoptée au cours de ces travaux, a été subdivisée en trois parties :

La première partie a concerné l'utilisation de métaux nobles qui semble inévitable si l'on prétend transformer sélectivement le glycérol en glycéraldéhyde. Notre choix s'est donc porté principalement sur le platine, mais nous avons également testé des métaux comme le palladium et le ruthénium qui sont rarement utilisés pour

cette réaction. Une évaluation du rôle du support (*i.e.*, ZSM-5, TiO₂, SiO₂, γ -Al₂O₃) a fait par ailleurs l'objet d'une étude approfondie afin d'optimiser le système catalytique.

La deuxième partie s'est portée sur l'optimisation des différentes conditions de la réaction d'oxydation du glycérol (*c.-à-d.*, T , PO_2 , [glycérol], pH etc...), sur les performances catalytiques ainsi que l'optimisation de la formulation de notre matériau catalytique en jouant sur la teneur en Pt et en ajoutant un promoteur (Cu). Ainsi, la mise en point d'un schéma réactionnel par modélisation cinétique, en partenariat avec l'équipe du Pr. Pascal Fongarland du LGPC (Université de Lyon) a donc consisté à étudier cet aspect de la réaction, avec l'approvisionnement des modèles par collecte de résultats catalytiques expérimentaux obtenus en faisant varier des différents paramètres réactionnels avec le meilleur catalyseur sélectionné lors de la première partie.

La dernière partie a reposé sur l'utilisation du meilleur catalyseur et des meilleures conditions trouvées afin de les appliquer sur la réaction d'oxydation du glycolaldéhyde en acide glycolique et glyoxal. De plus, nous avons vérifié si les productions d'acide glycolique et de glyoxal pouvaient être améliorées en faisant ajustant les paramètres de réaction les plus facilement contrôlables (*c.-à-d.*, P , T , ...).

Les principaux résultats obtenus au cours de ce travail de thèse sont résumés comme suit, classés selon les trois parties décrites ci-dessus :

Optimisation du catalyseur d'oxydation du glycérol en glycéraldéhyde

Nous avons mis en évidence une réelle dépendance entre la sélectivité en molécule cible et la conversion du substrat, où la sélectivité du glycéraldéhyde diminue par oxydation en acide glycérique lorsque la conversion du glycérol augmente. Il faut donc un catalyseur qui ne soit pas trop actif afin que l'enzyme présente dans le milieu réactionnel puisse transformer le glycéraldéhyde en glycolaldéhyde avant que le catalyseur chimique ne l'oxyde en acide glycérique. Il ressort de cette étude que le catalyseur le plus adapté est celui possédant la plus faible dispersion en Pt et ainsi la taille moyenne de particules la plus grande (*c.-à-d.*, avec moins de sites actifs). Ce

Le catalyseur est le 1,5% Pt/SiO₂ (38), qui est le plus sélectif en glycéraldéhyde (83%) à faible conversion (12%) après 1 h de réaction, et avec une vitesse initiale de transformation du glycérol de 59 mmol glycérol.mol⁻¹Pt.h⁻¹.

Optimisation des différents paramètres pour obtenir le glycéraldéhyde

Les conditions optimales ainsi déterminées sont : 0,3 M glycérol, 80 °C, 5 bars d'O₂ et 0,5 g 1,5% Pt/SiO₂ avec une conversion de 12% à une sélectivité en glycéraldéhyde de 83% (*c.-à-d.*, 10% de rendement en glycéraldéhyde) après 1 h de réaction. De plus, le catalyseur garde sous ces conditions les mêmes performances après 4 réutilisations successives. Les raisons d'une désactivation subite après quatre réutilisations reste cependant à éclaircir.

En parallèle, l'étude basée sur l'ajout d'un métal de transition tel que le cuivre à la phase active à base de platine pour obtenir des catalyseurs bimétalliques, montre que l'utilisation d'un catalyseur bimétallique PdCu favorise l'augmentation des rendements en glycéraldéhyde de 13% à 17,5% sous les conditions suivantes : 0,3 M glycérol, 80 °C, 5 bars d'O₂. L'augmentation de la température à 100 °C permet d'augmenter le rendement jusqu'à 26,4%.

Élaboration du modèle cinétique et compréhension du mécanisme réactionnel

La modélisation des données expérimentales optimisées sur le catalyseur Pt/SiO₂ a mis en évidence, lors de la réaction d'oxydation du glycérol en milieu aqueux neutre, une forte inhibition due à l'empoisonnement par les produits majoritaires (le glycéraldéhyde et l'acide glycérique). En effet, ils présentent une forte constante d'adsorption de 46000 l/mol et 28000 l/mol pour le glycéraldéhyde et l'acide glycérique, respectivement.

Application des meilleures conditions obtenues précédemment, cette fois pour l'obtention d'acide glycolique et du glyoxal

Après avoir testé les conditions optimales déterminées sur la première réaction (*c.-à-d.*, glycérol → glycéraldéhyde) sur la réaction de transformation du glycolaldéhyde, nous les avons optimisées dans le but d'améliorer la conversion du glycolaldéhyde en acide glycolique et en glyoxal. Les conditions optimales pour la seconde réaction étudiée en catalyse chimique sont ainsi : 80 °C, 0,1 M de glycolaldéhyde, 5 bars O₂ et 1,5% de Pt / SiO₂ comme catalyseur, ce qui permet d'obtenir une conversion de 40% et une sélectivité en acide glycolique de 99%. Ces conditions sont très similaires à celles déterminées lors de l'optimisation de la première réaction (*c.-à-d.*, 0,3 M glycérol, 80 °C, 1000 rpm, 5 bars de O₂, 0,5 g de catalyseur Pt/SiO₂ à 1,5%). Si l'on se rappelle le but de ces travaux, à savoir effectuer une cascade de réactions dans le même réacteur, des conditions optimales très proches pour chaque étape sont ainsi favorables.

Perspectives

Il nous reste quelques points d'interrogation à soulever notamment concernant la compréhension de l'effet de promotion du cuivre (meilleure dispersion, effet de synergie au sein de nanoparticules CuPt, ...) et également sur la raison de la désactivation après plusieurs cycles alors que lors des premières réutilisations l'activité était très stable (leaching, agglomération de la phase active, blocage irréversible des sites avec les produits de réaction, ...). Des analyses complémentaires seront réalisées afin d'essayer de répondre à ces questions.

La perspective ultime sera de réaliser la réaction en « cascade » afin de vérifier le nouveau procédé proposer dans ce projet, pour obtenir l'acide glycolique par une oxydation du glycérol avec un catalyseur hybride (couplage de catalyseur hétérogène et catalyseur enzymatique). Il reste encore une phase d'optimisation assez conséquente pour réaliser efficacement un tel couplage. En effet, même si nous avons travaillé en catalyse hétérogène dans des gammes de pH, de températures et de pressions compatibles avec l'utilisation d'enzymes, la mise en œuvre en tant que telle de la réaction n'a pas encore pu être réalisée. Il reste encore de nombreuses questions concernant notamment le comportement des catalyseurs l'un vis-à-vis de l'autre, l'effet des impuretés (*c.-à-d.*, sous-produits) issues de la catalyse chimique sur la catalyse enzymatique (et vice-versa), etc...

Annexe

Modélisation cinétique et compréhension du mécanisme réactionnel de l'oxydation du glycérol en phase liquide par catalyse à base de platine

I. Évolution des concentrations théoriques/expérimentales

Les graphiques suivants montrent l'évolution des concentrations des espèces majoritaires en fonction du temps, en traits pleins pour les valeurs calculées alors que les données expérimentales sont représentées par des étoiles (vert : glycérol ; rouge : glycéraldéhyde ; bleu : acide glycérique).

II. Modélisation de l'effet de la température

La température varie entre 40 °C et 100 °C par pas de 20 °C. Les données expérimentales et calculées sont représentées sur la **Figure 1**.

L'évolution des données expérimentales et théoriques des concentrations de glycérol et des produits majoritaires de la réaction sont globalement en accord.

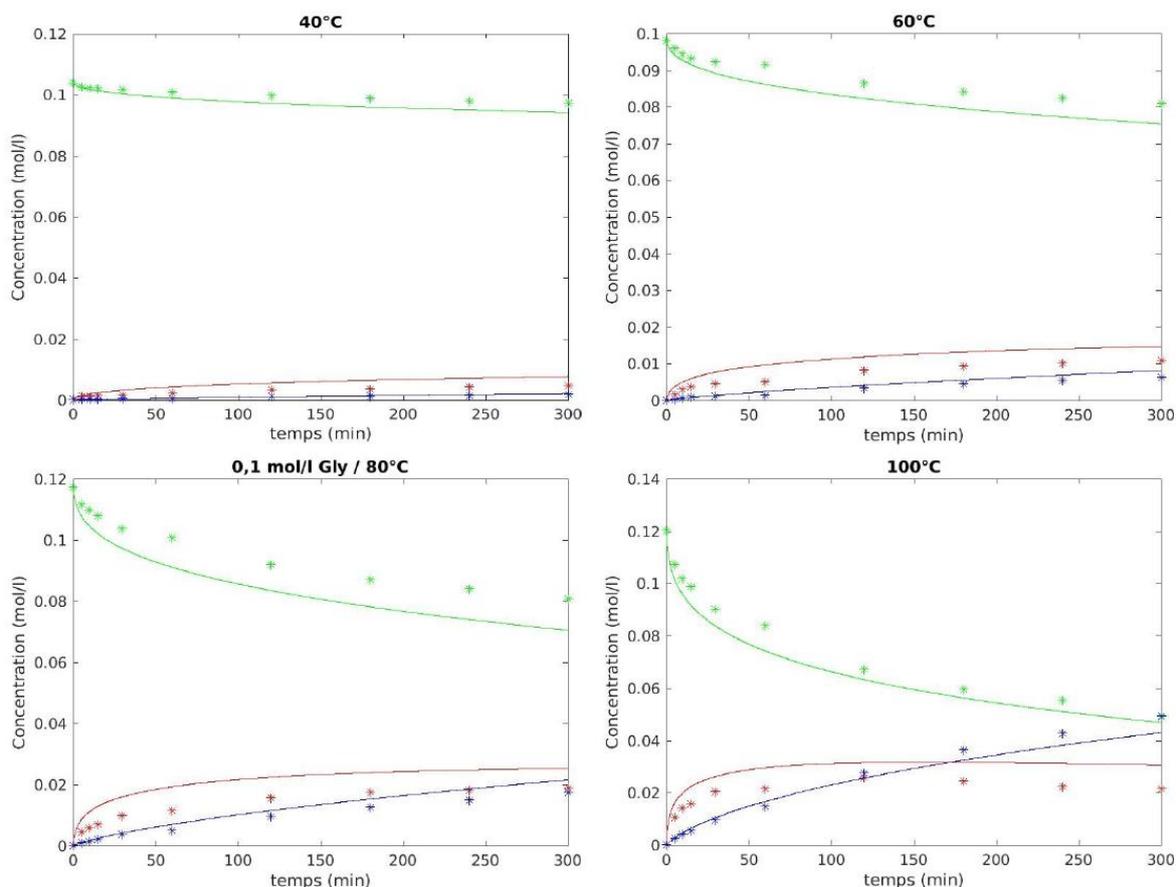


Figure 1 : Profil $C(t)$ des produits et réactifs issus de l'oxydation du glycérol avec variation de la température (40-100 °C), (conditions de réaction : 0,1M glycérol, $P_{O_2} = 5$ bars, 0,5 g (Pt/SiO₂), 1000 rpm. Données expérimentales (en étoiles) vs données calculées (en traits pleins).

III. Modélisation de l'effet de la concentration initiale du glycérol

Pour cette partie, la température a été fixée à 80 °C. Nous avons fait varier la concentration initiale de glycérol avec des valeurs de 0,1 ; 0,3 ; 0,6 et 1 M. L'évolution des données expérimentales et théoriques des concentrations de glycérol et des produits est présentée dans la **Figure 2**.

La **Figure 2** montre que l'évolution des concentrations expérimentales et théoriques du glycérol et des produits obtenus coïncide lorsque les concentrations

initiales du glycérol sont les plus élevées (0,3 ; 0,6 et 1 M). Une légère déviation entre les données expérimentales et les données théoriques est observée pour la concentration initiale de glycérol de 0,1 M. Ceci peut s'expliquer par une diminution de la précision de l'analytique pour les concentrations les plus basses. Le fait que la précision pour la concentration la plus faible peut expliquer l'écart que nous observons pour l'étude sur la température. A l'avenir ce paramètre devra être évalué à plus haute concentration initiale de glycérol.

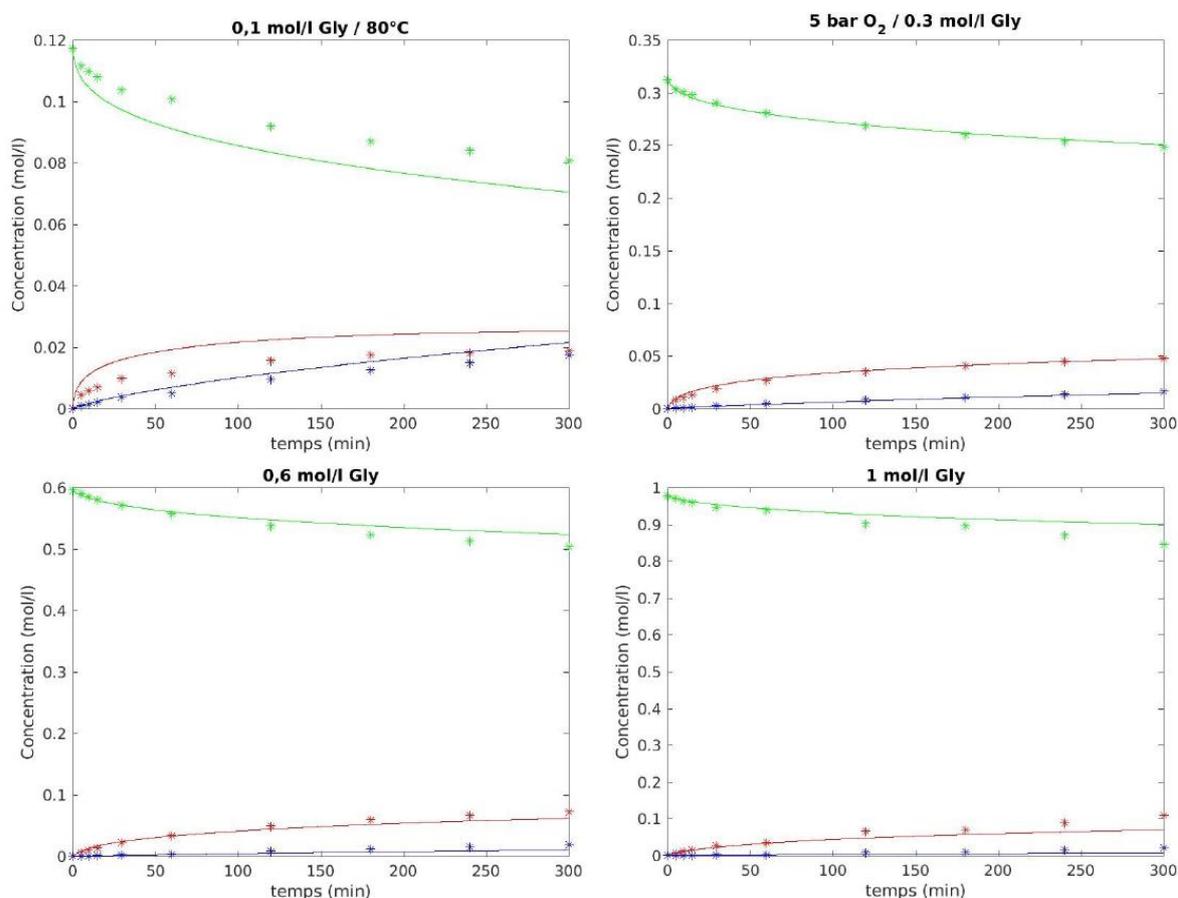


Figure 2 : Profil $C(t)$ des produits et réactifs issus de l'oxydation du glycérol avec variation de la concentration initiale de glycérol (0,1 ; 0,3 ; 0,6 et 1 M), (conditions de réaction : 80 °C, $P_{O_2} = 5$ bars, 0,5 g (Pt/SiO₂), 1000 rpm. Données expérimentales (en étoiles) vs. données calculées (en traits pleins).

IV. Modélisation de l'effet de la pression d'oxygène

Pour cette partie, la température et la concentration initiale de glycérol ont été fixés à 80 °C et 0,3 M, respectivement. Nous avons fait varier la pression d'oxygène avec des valeurs de 5, 10 et 15 bars.

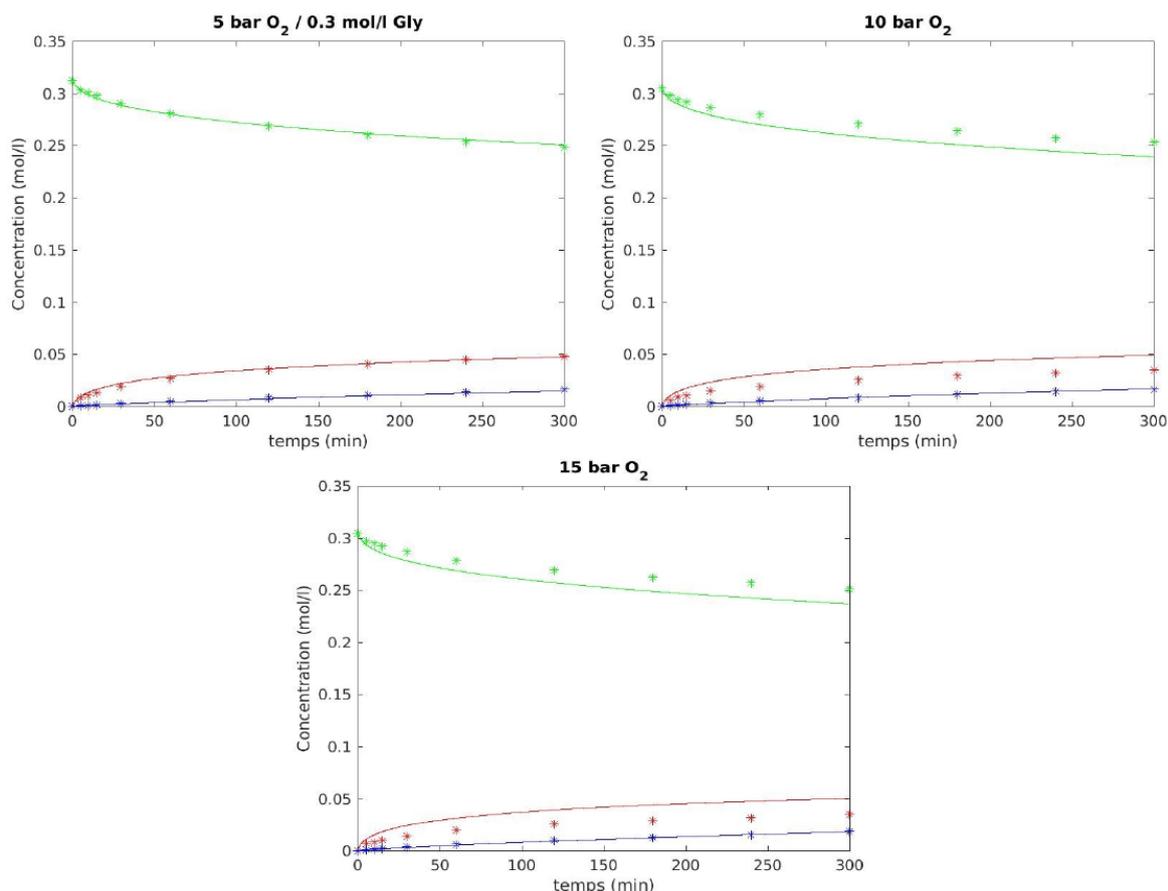


Figure 3 : Profil $C(t)$ des produits et réactifs issus de l'oxydation du glycérol avec variation de la pression d'oxygène (5, 10, 15 bars), (conditions de réaction : 0,3 M glycérol, 80 °C, 0,5 g (Pt/SiO₂), 1000 rpm. Données expérimentales (en étoiles) vs. Données calculées (en traits pleins).

Les graphiques (Figure 3) montrent l'évolution des concentrations des espèces majoritaires en fonction du temps. Les courbes théoriques et expérimentales du glycérol et des produits obtenus sont similaires. On n'observe que peu de différences lorsque la pression augmente de 5 à 15 bars.

V. Diagramme de parité

Les diagrammes de parité ont montré que de nombreuses valeurs calculées sortent du seuil de tolérance de 10% à faible concentration, c.-à.-d., entre 0 et 0,12 M - représenté par les pointillés. En revanche, tous les points sont dans le seuil de tolérance (10%) quand la concentration se situe entre 0,2 et 1 M. Ceci peut s'expliquer par une diminution de la précision de l'analytique pour les concentrations les plus basses (Figure 4). Il conviendrait d'optimiser notre modèle pour le rendre compatible avec tous les domaines de concentrations.

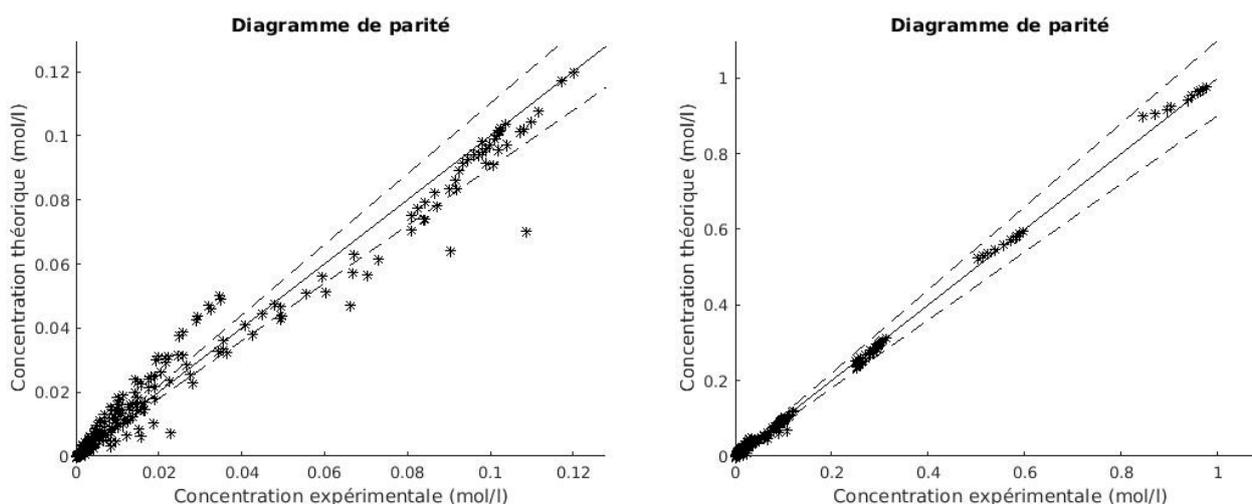


Figure 4: Diagramme de parité pour une gamme de concentration allant de 0 à 0,12 M (gauche) et de 0 à 1 M (droite).

Résumé

L'objectif de cette thèse vise à la mise au point d'un procédé catalytique hautement sélectif pour la transformation du glycérol en aldéhyde et acide glycolique en l'absence de base. Pour cela, nous avons développé une approche de type catalyse hybride (*i.e.*, couplage de catalyse enzymatique et de catalyse chimique). Cette étude résulte de la collaboration entre 3 laboratoires universitaires (*i.e.*, l'UCCS, l'institut Viollette, le LGPC). Le travail de thèse présenté ici, est relative à la partie catalyse hétérogène.

Afin d'atteindre nos objectifs, nous avons travaillé sur phase active à base de platine supporté sur différents supports (*i.e.*, ZSM-5, TiO₂, SiO₂, γ -Al₂O₃). Les catalyseurs ont été caractérisés (DRX, BET, XPS, ICP et MET) et testés en phase liquide en l'absence de base. Les conditions réactionnelles (température, concentration du glycérol, pression d'O₂) ainsi que la formulation du catalyseur ont été optimisées. Cette optimisation a été couplée à une étude cinétique pour acquérir une meilleure compréhension des mécanismes de réaction et les facteurs les plus importants sur l'activité catalytique.

Le glycéraldéhyde ainsi formé est ensuite transformé en un autre aldéhyde (*i.e.* le glycolaldéhyde) par catalyse enzymatique. Lors de la dernière partie de la thèse, nous avons optimisé différents paramètres (température et pression d'O₂) afin d'augmenter l'oxydation du glycolaldéhyde en acide glycolique et glyoxal.

Mots clés : oxydation du glycérol, glycéraldéhyde, acide glycolique, milieu neutre, catalyseur à base de platine, modélisation cinétique.

Abstract

The objective of this thesis is to develop a highly selective catalytic process for the conversion of glycerol to aldehydes and glycolic acid in the absence of base. For this, we have developed a hybrid catalysis approach (*i.e.*, enzymatic catalysis and chemical catalysis coupling). This study results from the collaboration between 3 academic laboratories (*i.e.*, UCCS, Viollette institute and LGPC). The thesis work presented here is relative to the heterogeneous catalysis part.

In order to achieve our goals, we worked on a platinum-based active phase supported on different oxides (*i.e.*, ZSM-5, TiO₂, SiO₂, γ -Al₂O₃). The catalysts have been characterized (DRX, BET, XPS, ICP and MET) and tested in liquid phase in the absence of a base. The reaction conditions (*i.e.*, temperature, glycerol concentration, O₂ pressure) as well as the catalyst formulation have been optimized. This optimization was coupled with a kinetic study to gain a better understanding of the reaction mechanisms and the most important factors on catalytic activity. The glyceraldehyde thus formed is then converted into another aldehyde (*i.e.*, glycolaldehyde) by enzymatic catalysis.

The last part of the thesis consists on the optimization of the reaction conditions (temperature, O₂ pressure) to increase the oxidation of glycolaldehyde to glycolic acid and glyoxal.

Keywords: Glycerol oxidation, glyceraldehyde, glycolic acid, neutral medium, platinum catalyst, kinetic modeling.