

# **Utilisation des Matériaux Stabilisés comme Supports de Catalyseurs : Application à l’Hydrogénolyse du Glycérol**



## Table des Matières

---

<b>6.1 La réaction d'hydrogénolyse du glycérol .....</b>	<b>230</b>
6.1.1 Produits visés.....	230
6.1.2 Choix du catalyseur.....	231
<b>6.2 Présentation des catalyseurs .....</b>	<b>231</b>
6.2.1 Caractérisation des catalyseurs.....	232
<b>6.3 Tests catalytiques .....</b>	<b>235</b>
<b>6.4 Caractérisation des catalyseurs usés.....</b>	<b>238</b>
6.4.1 Analyse structurale par DRX .....	238
6.4.2 Teneur en boehmite par RMN $^{27}\text{Al}$ .....	239
6.4.3 Détermination de la taille des particules de Ru par MET .....	241
6.4.4 Conclusion sur la partie catalyse .....	244
<b>6.5 Etude de l'instabilité des catalyseurs .....</b>	<b>244</b>
6.5.1 Impact des conditions réactionnelles.....	245
6.5.2 Impact de la phase métallique .....	245
<b>Conclusion du Chapitre 6 .....</b>	<b>249</b>

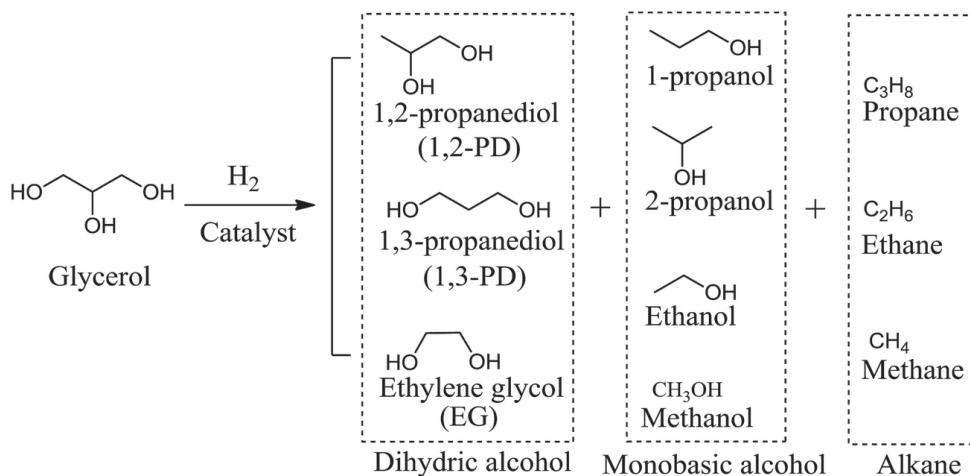


Les résultats présentés jusqu'à présent ont eu comme objectif de développer des supports de catalyseurs à base d'alumines stables en conditions hydrothermales afin de pouvoir être utilisés pour des réactions de transformation de produits biosourcés en phase aqueuse. Au départ du projet de thèse, une collaboration a été construite avec l'IRCELYON. Les supports de catalyseurs développés durant la thèse devaient être utilisés dans le cadre d'une seconde thèse (Thèse de M. Rivière, Transformation de polyols biosourcés par hydrogénolyse en phase aqueuse, 2017) portant essentiellement sur l'hydrogénolyse du xylitol<sup>1,2</sup>. Le xylitol étant un stabilisant fort de l'alumine (Chapitre 4), les catalyseurs supportés sur alumine non modifiée se sont montrés stables dans les conditions opératoires de la réaction (solution aqueuse de xylitol à 100 g/L, 200°C, 24 h, 60 bars H<sub>2</sub>, Annexe 8). Le choix du réactif initial n'est donc pas approprié pour évaluer la stabilité du support en conditions réactionnelles et son importance sur les performances catalytiques. Il a donc été choisi de procéder à l'hydrogénolyse du glycérol, molécule qui ne permet pas de stabiliser l'alumine en conditions réactionnelles. Ce chapitre présente les résultats catalytiques obtenus avec un focus sur l'impact de la stabilité des supports.

## 6.1 La réaction d'hydrogénolyse du glycérol

### 6.1.1 Produits visés

Le glycérol fait partie des 12 composés retenus comme molécules clés par l'USDOE (U.S. Department of Energy) pour les recherches dans les domaines des biocarburants et des bioproducts chimiques à haute valeur ajoutée<sup>3,4</sup>. Une des voies de valorisation très étudiée consiste à le convertir en diols par hydrogénolyse en présence d'un catalyseur hétérogène sous atmosphère réductrice<sup>5-7</sup>. Les produits visés sont généralement le 1,2-propanediol qui est utilisé dans les peintures, les détergents liquides, les cosmétiques, les industries alimentaire et pharmaceutique et dans la préparation de polyesters<sup>8</sup>, et le 1,3 propanediol qui est majoritairement utilisé comme monomère pour la fabrication de polytriméthyltéraphthalate (PTT, polymère biodégradable), des polyéthers et des polyuréthanes<sup>9</sup>. Les réactions compétitives incluent des ruptures de liaisons C-C et/ou de plusieurs liaisons C-O pour mener à l'éthylène glycol, à des mono-alcools (propanols, éthanol et méthanol) et à des alcanes (propane, éthane, méthane). L'ensemble des produits potentiellement accessibles par hydrogénolyse du glycérol est présenté sur la Figure 6. 1. Cette réaction représente toujours un défi important du point de vue de la sélectivité.

Figure 6. 1 Produits potentiels issus de l'hydrogénolysé du glycérol<sup>6</sup>.

### 6.1.2 Choix du catalyseur

La réaction d'hydrogénolysé du glycérol nécessite l'utilisation d'un catalyseur métallique. Cette réaction ayant été très étudiée, l'utilisation d'un grand nombre de catalyseurs différents (Ru, Rh, Cu, Ni et plus marginalement Co, Ir et Pd) est reportée dans la littérature dans des conditions de transformation très variées (température, pression d'hydrogène, réacteur batch, réacteur continu, conditions d'acidité, etc.)<sup>6,9,10</sup>. Parmi les métaux utilisés pour cette réaction, le ruthénium fait partie des plus actifs<sup>10</sup>. Ce métal est connu pour être très hydrogénolysant<sup>11,12</sup> et provoque des coupures des liaisons C-C et C-O en excès, de telle façon qu'il résulte en la formation de sous-produits en phase liquide (EG, 1-propanol) et en phase gaz (méthane, éthane, propane) en quantités importantes. Il permet les coupures compétitives des liaisons C-C et C-O de telle façon que le méthane est un produit initial lors de l'hydrogénolysé du glycérol sur un catalyseur au ruthénium. Ce métal ayant été utilisé récemment dans des travaux consacrés à l'hydrogénolysé du xylitol (Thèse M. Rivière)<sup>1</sup>, nous avons également choisi de l'utiliser à des fins comparatives.

## 6.2 Présentation des catalyseurs

Les catalyseurs ont été synthétisés selon le protocole décrit dans le Chapitre 2 (p. 72). Trois supports différents ont été utilisés : l'alumine, un matériau  $C/Al_2O_3$  préparé par cycles adsorption/pyrolyse de sorbitol (Cycle 10 – excès, présenté dans le Chapitre 5, p. 185-186) et un oxyde mixte  $SiO_2/Al_2O_3$  préparé par greffage de TEOS sur alumine (SA-8,1 également présenté dans le Chapitre 5 (p. 199-204). Les propriétés principales de ces trois supports sont rappelées dans le Tableau 6. 1. Le ruthénium est déposé par imprégnation humide à partir

d'un précurseur nitrosyle nitrate Ru(NO)(NO<sub>3</sub>) (voir détails dans le Chapitre 2, p. 72). La teneur en ruthénium est fixée à 3% m ( $m_{Ru}/m_{support} = 0,03$ ). La réduction du ruthénium s'opère à des températures proches de 200°C<sup>13</sup>. Dans notre cas, la réduction a été réalisée à 300°C sous flux d'hydrogène. Cette température est suffisamment basse pour éviter la dégradation des supports carbonés par méthanation.

*Tableau 6. 1 Propriétés des supports utilisés pour l'hydrogénolyse du glycérol*

Support	S <sub>BET</sub> <sup>1</sup> (m <sup>2</sup> /g)	D <sub>p</sub> <sub>dés</sub> <sup>2</sup> (nm)	V <sub>p</sub> (mL/g)	%mC <sup>3</sup>	%mSiO <sub>2</sub> <sup>4</sup>	%mAlOOH <sup>5</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	212	9	0,55	0	0	100
Cycle 10 – excès	176	5,6	0,28	5,8	0	15
SA-8,1	177	7,9	0,42	0	8,1	1

<sup>1</sup>mesurée par physisorption d'azote à 77K

<sup>2</sup>déterminé par rapport à la branche de désorption

<sup>3</sup>déterminé par ATG

<sup>4</sup>déterminé par fluorescence X

<sup>5</sup>déterminé par DRX après traitement HT de 10 heures à 200°C

### 6.2.1 Caractérisation des catalyseurs

#### a) Analyse structurale par DRX

La dispersion de la phase métallique est tout d'abord estimée par des analyses DRX sur les catalyseurs frais. Les diffractogrammes sont présentés sur la Figure 6. 2. Les analyses DRX de ce chapitre ont été réalisées sur des portes échantillons en wafer de silicium afin de s'affranchir du signal des portes échantillons en fer visible sur les diffractogrammes des chapitres précédents (Chapitres 3, 4 et 5). Ce pic pourrait en effet poser problème pour observer le pic de diffraction majoritaire du ruthénium situé à 44,5° 2θ et correspondant à la diffraction par les plans (101). En Figure 6. 2, ce pic n'est pas visible sur les diffractogrammes. Les cristallites de Ru sont donc très petites, suggérant une très bonne dispersion des particules de Ru (en règle générale, les cristallites commencent à être visibles par DRX à partir d'un diamètre de particule supérieur à 2-3 nm). Du point de vue de la DRX, les trois supports présentent donc une dispersion similaire.

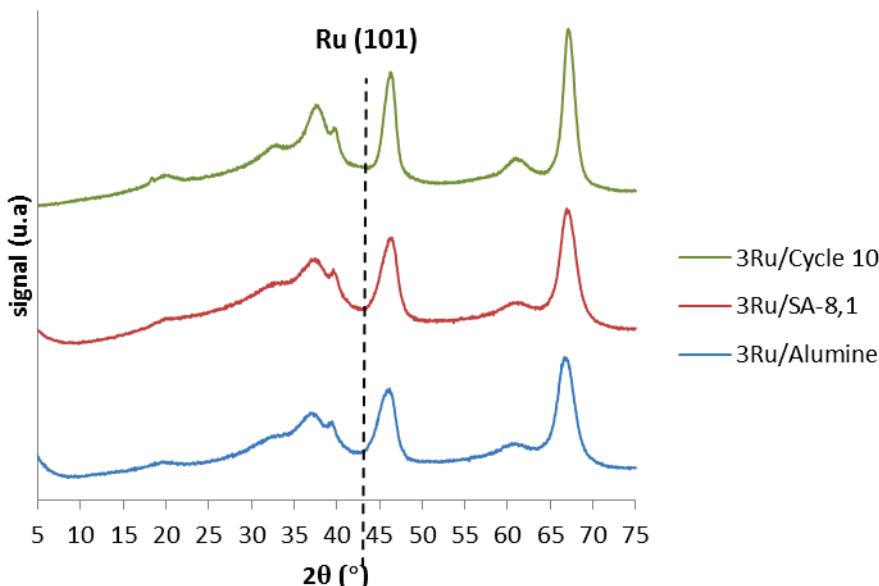


Figure 6. 2 Diffractogrammes des catalyseurs frais

### b) Taille des particules par MET

Des analyses par MET ont été effectuées pour déterminer la distribution en taille des particules de Ru et en déduire la dispersion. Les clichés sont présentés sur la Figure 6. 3 et les histogrammes correspondants sur la Figure 6. 4. Dans le cas des catalyseurs 3Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  et 3Ru/Cycle 10, la distribution des diamètres de particule est étroite et centrée sur 1,5-2 nm (Figure 6. 3-(a) et (b)). Ce diamètre moyen est légèrement plus élevé dans le cas du support SA-8,1 avec une répartition centrée sur 2-2,5 nm. Les résultats sont donc concordants avec les analyses DRX ( $\text{dp} < 3$  nm). Le diamètre moyen des particules ainsi que la dispersion ont été calculés selon la méthode décrite dans le Chapitre 2 (p. 78, Tableau 6. 2). Des analyses complémentaires de chimisorption d'hydrogène réalisées sur l'échantillon 3Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  donnent des résultats concordants sur les valeurs de dispersions calculées selon les deux méthodes. Seuls les résultats MET seront utilisés par la suite. La dispersion des catalyseurs 3Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  et 3Ru/Cycle 10 sont très similaires et proches de 50%. La dispersion du catalyseur 3Ru/SA-8,1 est légèrement plus faible : on peut donc s'attendre à ce stade à des performances catalytiques différentes pour ce matériau.

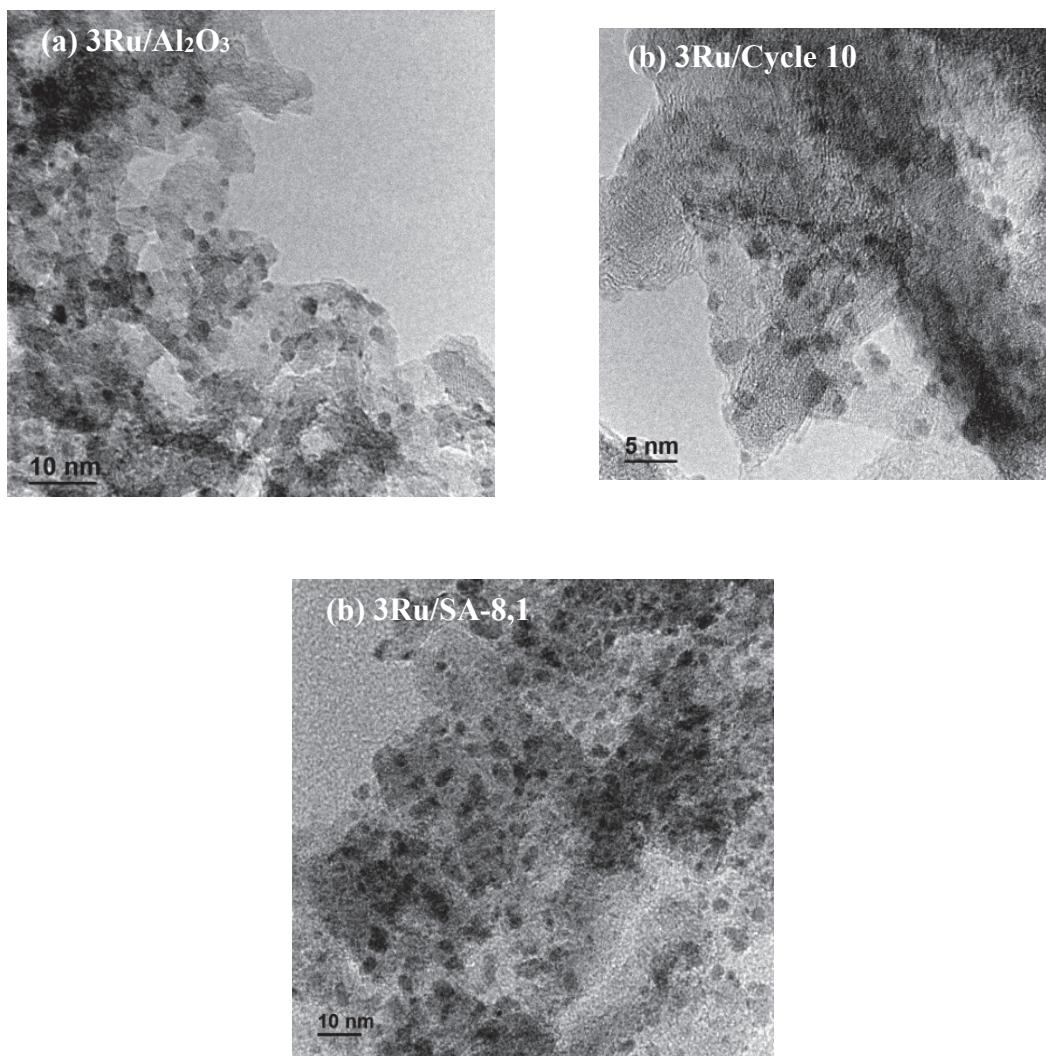


Figure 6. 3 Clichés MET des catalyseurs 3Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a), 3Ru/Cycle 10 (b) et 3Ru/SA-8,1 (c)

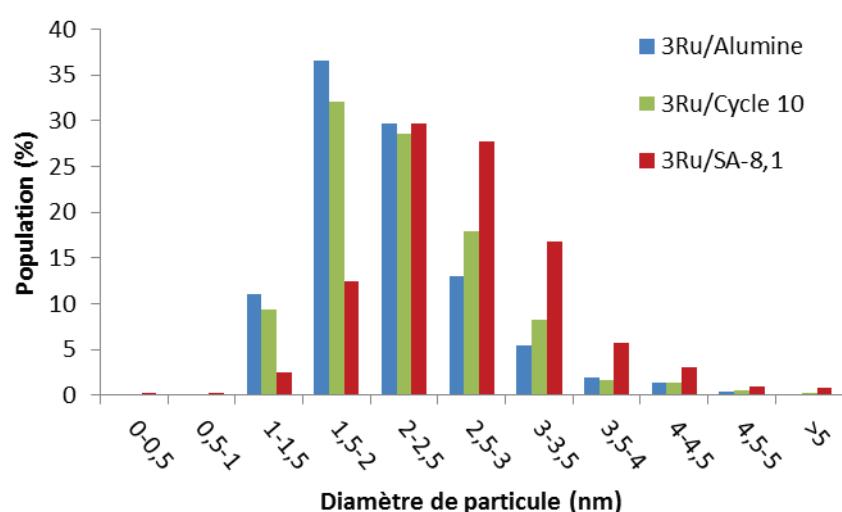


Figure 6. 4 Distribution de taille des particules de ruthénium

*Tableau 6. 2 Diamètre de particules moyen et dispersion du ruthénium*

Catalyseur	$d_a$ (nm) <sup>1</sup>	D (%) <sup>1</sup>	D (%) <sup>2</sup>
<b>3Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2,2	51	49
<b>3Ru/Cycle 10</b>	2,3	49	nd
<b>3Ru/SA-8,1</b>	2,6	43	nd

<sup>1</sup>mesurée par MET<sup>2</sup>déterminée par chimisorption d'hydrogène

### 6.3 Tests catalytiques

Le test d'hydrogénolyse du glycérol est réalisé selon le protocole décrit dans le Chapitre 2 (p. 86). La Figure 6. 5-(a) présente l'évolution de la conversion du glycérol en fonction du temps pour les trois catalyseurs. Les catalyseurs 3Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 3Ru/Cycle 10 donnent des résultats très similaires. Les taux de conversion après 24 h sont respectivement de 74% et de 63% avec une vitesse de réaction diminuant petit à petit au cours du test dans les deux cas (Figure 6.5-(b)). Le comportement est très différent dans le cas de 3Ru/SA-8,1. L'activité est très élevée dès le début de la réaction (55 mmol/g/h vs. environ 20 mmol/g/h pour les autres catalyseurs) et la conversion est totale entre 10 et 24 h. Ce résultat est très surprenant puisque ce catalyseur est celui qui possède la moins bonne dispersion. A ce stade, on peut donc penser à un effet du support sur les performances catalytiques. Vasiliadou et al. ont mis en évidence des effets de supports importants pour l'hydrogénolyse du glycérol par des catalyseurs contenant du ruthénium<sup>14</sup>. Leurs travaux démontrent un impact fort de l'acidité de surface du support sur l'activité catalytique du matériau. Ainsi, un catalyseur sur alumine préparé à partir d'un précurseur chloré (Ru(Cl)<sub>3</sub>), qui engendre un légère chloration de la surface (environ 1% m en chlore détecté par XPS) et donc une augmentation de son acidité (mesurée par thermodésorption d'ammoniac), est deux fois plus actif qu'un catalyseur préparé à partir d'un précurseur nitrosylnitrate (Ru(NO)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) (Tableau 6. 3). La légère acidité de surface du support SA-8,1 pourrait donc constituer une première hypothèse pour expliquer les différences observées.

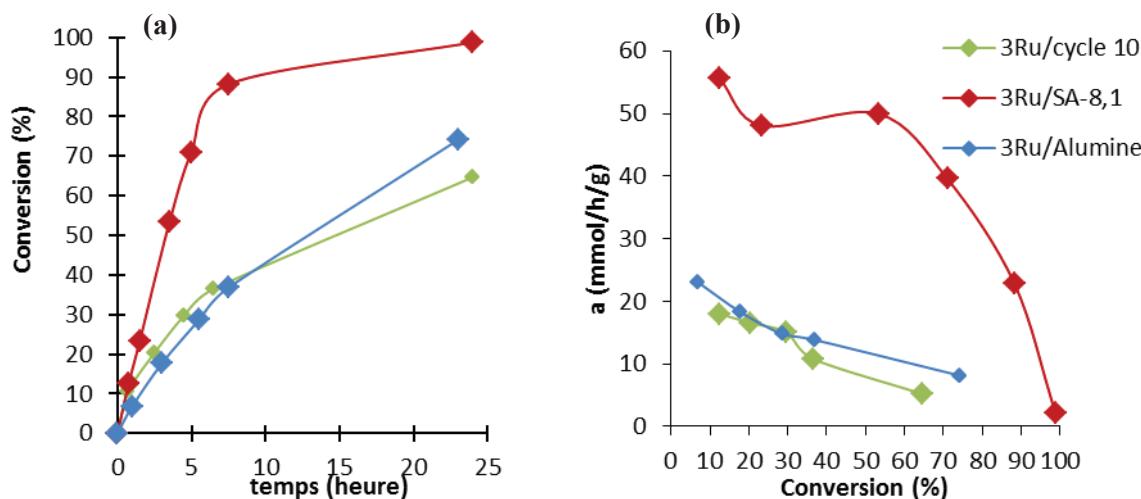


Figure 6.5 Conversion du glycérol en fonction du temps (a) et évolution de l'activité des catalyseurs en fonction de la conversion (b). La légende des deux figures correspond à la légende affichée sur la figure (b).

Tableau 6.3 Propriétés des catalyseurs préparés avec un précurseur chloré ou nitrosylnitrate par Vasiliadou et al.<sup>14</sup> (Conditions du test catalytique : 240°C, 80 bars H<sub>2</sub>, 0,9 g de catalyseur, 5 h, 120 mL de glycérol pur, agitation 1000 tours/min).

Catalyseur	SBET (m <sup>2</sup> /g)	Taille de particules par MET (nm)	Acidité <sup>a</sup> (μmol NH <sub>3</sub> /g)	Conversion après 5 h (%)	TOF (/h)
Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -(Cl <sub>3</sub> )	195	14,5	28	70	5600
Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -(NO <sub>3</sub> )	190	13,5	19	27	2000

L'évolution des sélectivités en fonction de la conversion pour les trois catalyseurs de l'étude est présentée en Figure 6.6. Dans les conditions de la réaction, l'hydrogénolyse du glycérol forme majoritairement des produits en phase gaz (près de 40% de la sélectivité en carbone après 15 % de conversion), ce qui est cohérent avec le fort pouvoir hydrogénolysant du ruthénium. Les produits détectés en phase liquide sont très majoritairement l'éthylène glycol et le propylène glycol avec des sélectivités proches de 20% après 15% de conversion pour les trois catalyseurs testés. Dans le cas du catalyseur 3Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, l'évolution de la sélectivité avec la conversion montre une augmentation de la formation des produits en phase gaz à partir de 35% de conversion, ce qui traduit une consommation des produits en phase liquide qui sont eux même transformés en gaz (Figure 6.6-(a)). Ce comportement est moins marqué dans le cas du catalyseur 3Ru/Cycle 10 (Figure 6.6-(b)). Le catalyseur 3Ru/SA-8,1

présente un comportement radicalement différent (Figure 6. 6-(c)). L'EG et le PG sont présents en début de réaction mais disparaissent rapidement au cours de la conversion. Les produits de la phase liquide sont donc consommés rapidement pour former des produits gazeux.

Là encore, l'acidité du support permet d'expliquer les tendances observées. Vasiliadou et al. ont montré que l'acidité du support favorisait les réactions d'hydrogénolyse et donc la formation de produits en phase gaz<sup>14</sup>. Le catalyseur le plus acide (3Ru/SA-8,1) présente bien la sélectivité en gaz la plus élevée. Dans le cas du catalyseur 3Ru/Cycle 10, il est possible que le carbone réduise l'acidité de l'alumine originelle par neutralisation d'hydroxyles acides, ce qui permettrait d'expliquer la plus faible sélectivité vers la phase gaz de ce catalyseur.

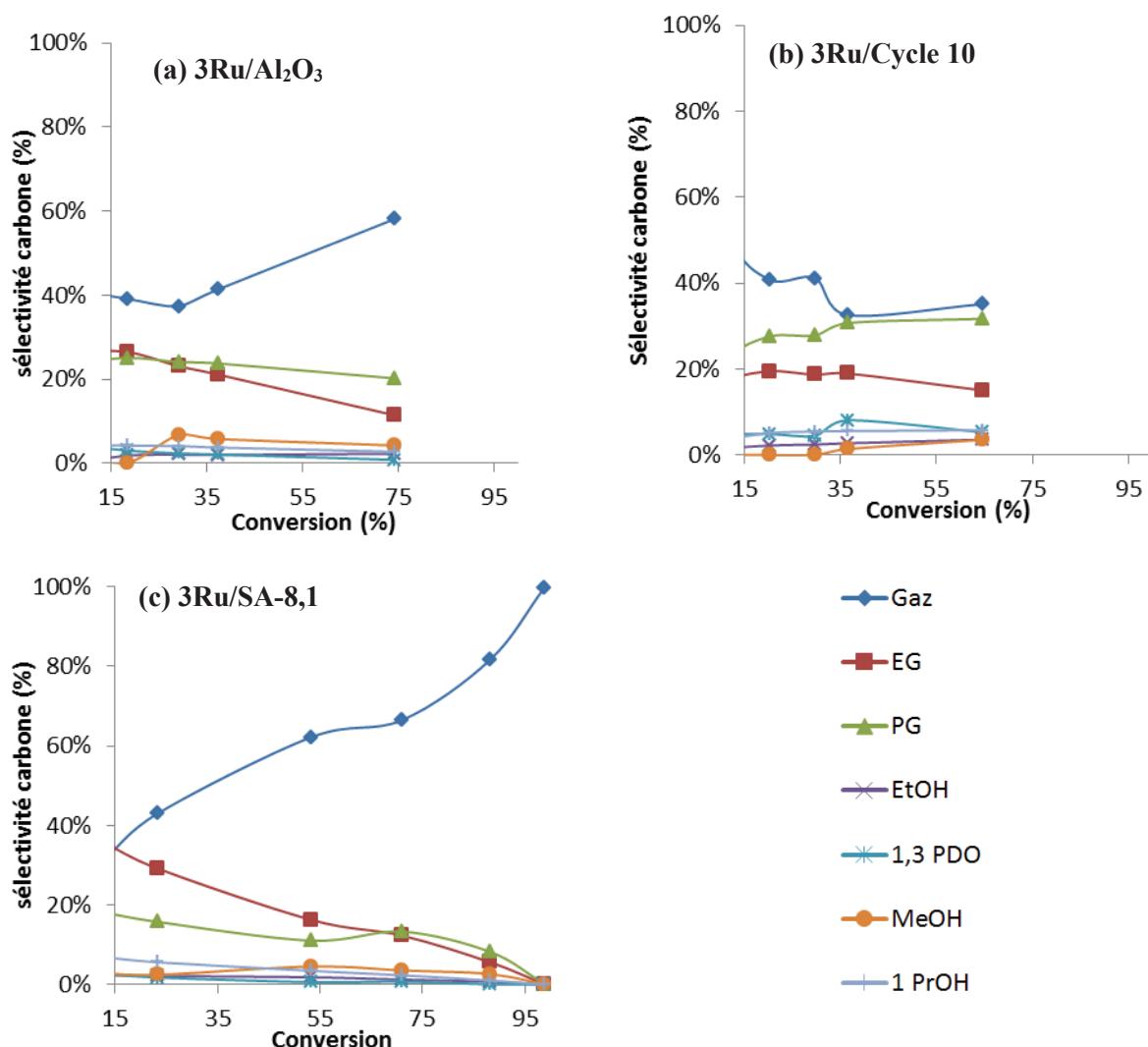


Figure 6. 6 Evolution de la sélectivité en fonction de la conversion pour les catalyseurs 3Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a), 3Ru/Cycle 10 (b) et 3Ru/SA-8,1 (c).

Deux comportements très différents sont donc observés lors de ces tests catalytiques. La légère acidité supplémentaire du support SA-8,1 permet, en partie, d'expliquer ces différences. En effet, il est vraisemblable que ce paramètre ne soit pas suffisant pour expliquer les écarts obtenus, l'acidité relative du support SA-8,1 étant faible par rapport à celle de l'alumine (Chapitre 5, p. 203-205).

Une seconde piste envisageable pour permettre d'expliquer les résultats obtenus est liée à la stabilité des catalyseurs. Dans le paragraphe suivant, nous étudierons les catalyseurs usés pour étoffer l'analyse des résultats obtenus en catalyse et envisager la seconde hypothèse.

## 6.4 Caractérisation des catalyseurs usés

### 6.4.1 Analyse structurale par DRX

La Figure 6. 7 présente les diffractogrammes des catalyseurs usés. Dans les trois cas, la phase boehmite est détectée et semble être la phase majoritaire. Ce résultats est très surprenant puisque les supports modifiés sont stables lors d'un test de stabilité HT « classique » (pour rappel, un test de stabilité HT consiste en un traitement HT de 200°C dans de l'eau pure pendant 10 heures et sous pression autogène). Un paramètre supplémentaire doit donc intervenir et provoquer la dissolution de l'alumine durant les tests catalytiques. D'autre part, la raie de diffraction principale du ruthénium à 44,5 20° est visible pour les catalyseurs 3Ru/Alumine et 3Ru/Cycle 10 usés, ce qui indique un frittage du ruthénium puisqu'elle n'est pas visible pour les catalyseurs frais (Figure 6. 2). Cette raie n'étant pas détectable sur le diffractogramme de 3Ru/SA-8,1, il semblerait que le frittage du ruthénium soit moins prononcé sur ce catalyseur alors que sa dispersion initiale était la plus faible.

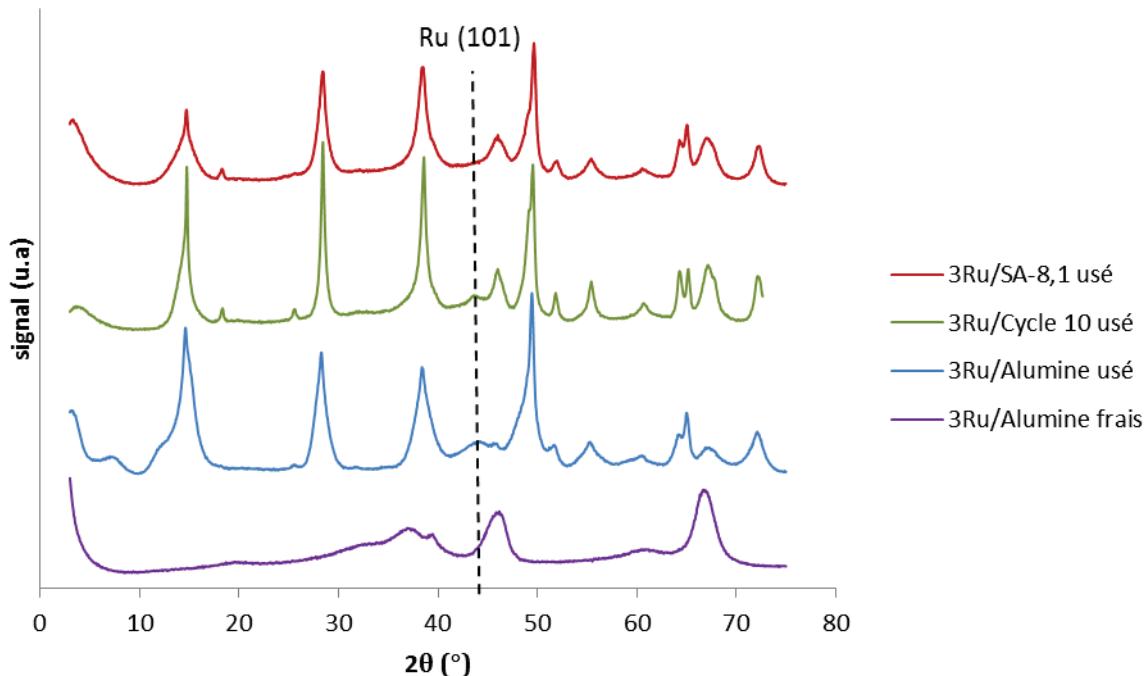


Figure 6. 7 Diffractogrammes des catalyseurs usés. Le catalyseur  $3\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  frais est présenté pour comparaison

#### 6.4.2 Teneur en boehmite par RMN $^{27}\text{Al}$

La méthode de détermination de la teneur en boehmite des échantillons à partir des diffractogrammes utilisée dans les Chapitres 3, 4 et 5 ne peut pas être appliquée aux catalyseurs usés. En effet, la boehmite précipitée lors des tests catalytiques n'est pas sous la même forme que lors des traitements HT dans de l'eau pure (Chapitre 4, p. 137-139, Tableau 4. 1). Afin de déterminer la proportion de boehmite formée, des analyses RMN  $^{27}\text{Al}$  ont été réalisées. L'alumine possède des atomes d'aluminium en coordination 4 et 6 ( $\text{Al}_{\text{IV}}$  et  $\text{Al}_{\text{VI}}$ ) alors que la boehmite ne possède que des atomes d'aluminium en coordination 6. Par comparaison des signaux de référence (alumine et boehmite pures) avec les signaux d'échantillons contenant une proportion variable des deux oxydes d'aluminium, il est possible de quantifier la teneur en boehmite des échantillons. La Figure 6. 8 présente les spectres RMN  $^{27}\text{Al}$  de l'alumine, de la boehmite et des catalyseurs usés. Le spectre de l'alumine présente deux raies centrées sur 4 ppm et 60 ppm qui correspondent aux  $\text{Al}_{\text{IV}}$  et aux  $\text{Al}_{\text{VI}}$  respectivement<sup>15</sup> (Figure 6. 8-(a)) (les raies détectées à 80 et -60 ppm sont des artefacts dus à la rotation limitée de l'échantillon). Le spectre de la boehmite, ainsi que le spectre du catalyseur  $3\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  usé, présentent une seule raie centrée sur 4 ppm qui correspond aux  $\text{Al}_{\text{VI}}$  (Figure 6. 8-(b) et (c)). Les raies des deux types d'aluminium sont présentes sur les spectres des catalyseurs  $3\text{Ru}/\text{Cycle 10}$  et  $3\text{Ru}/\text{SA-8,1}$  (Figure 6. 8 -(d) et (e)). La teneur en

boehmite déterminée par soustraction du signal de l'alumine est proche de 70% m dans les deux cas (72% dans le cas de 3Ru/Cycle 10 usé et 68% dans le cas de 3Ru/Cycle 10). Ces teneurs étaient beaucoup plus faibles après un traitement HT « classique » des supports seuls (15% pour Cycle 10 et 1% pour SA-8,1, Chapitre 5, p. 186 et p.206). **Les catalyseurs sont donc beaucoup moins stables durant le test catalytique que les supports correspondants lors du test de stabilité HT.**

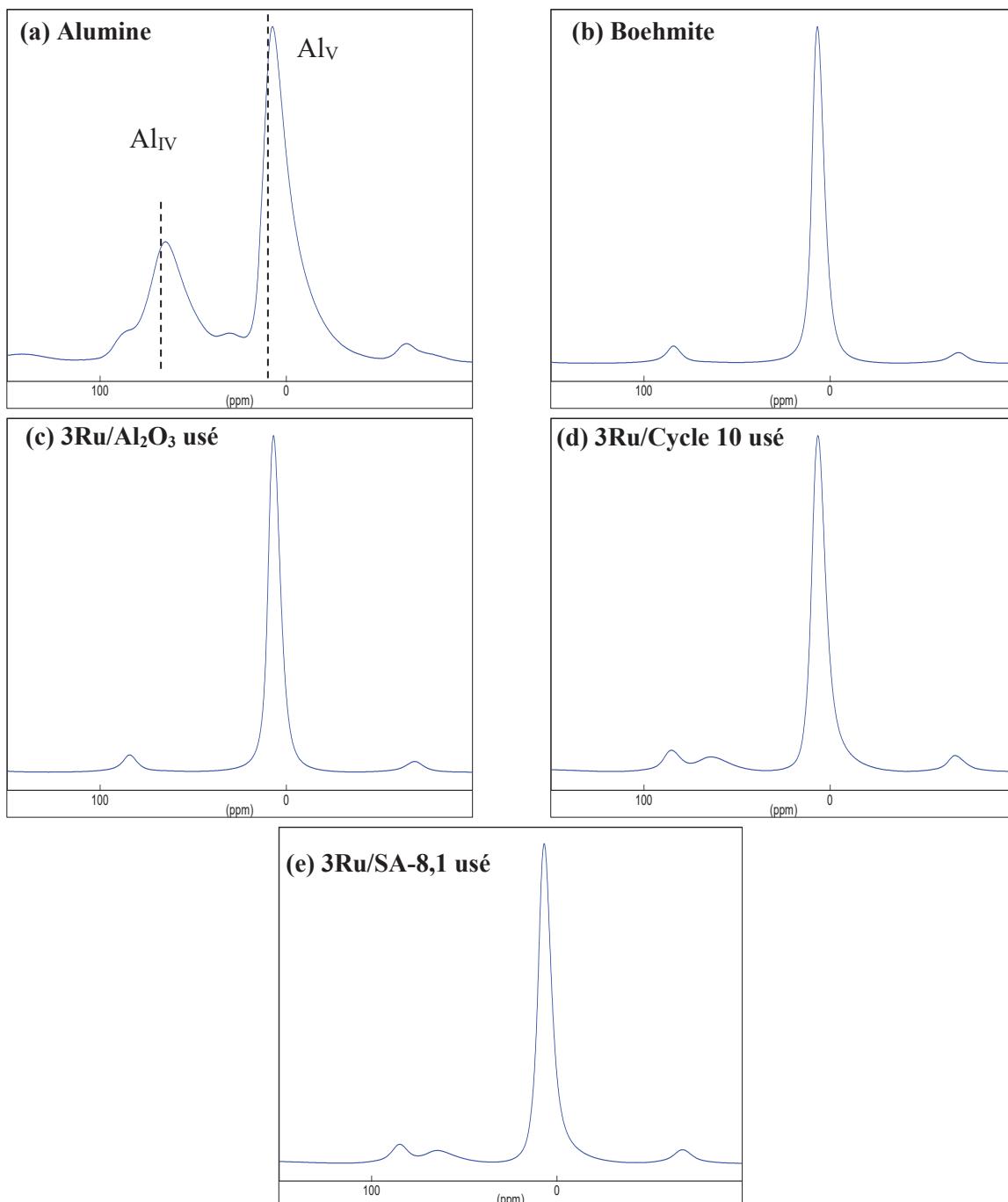
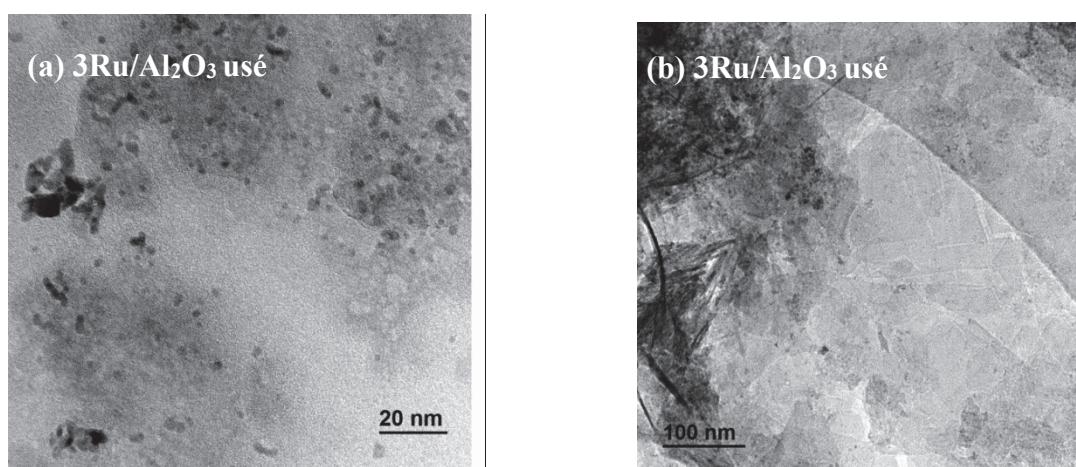


Figure 6. 8 Spectres RMN  $^{27}\text{Al}$  de l'alumine (a), la boehmite (b) et des catalyseurs 3Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (c), 3Ru/Cycle 10 (d) et 3Ru/SA-8,1 (e) usés.

Les fortes teneurs en boehmite des catalyseurs usés indiquent que les différences observées en catalyse ne proviennent pas d'une différence de stabilité du support. En effet, dans le cas du catalyseur 3Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, le support est totalement transformé en boehmite mais ce matériau est aussi performant que le catalyseur 3Ru/Cycle 10 dont 30% du support est toujours sous la forme alumine gamma et n'a donc pas été modifié. De plus, le catalyseur 3Ru/SA-8,1 est le plus actif en catalyse mais son support n'est pas plus stable que 3Ru/Cycle 10, ce qui indique que la stabilité du support n'est pas le critère premier permettant d'expliquer l'activité des catalyseurs.

#### 6.4.3 Détermination de la taille des particules de Ru par MET

La Figure 6. 9 présente les clichés MET des catalyseurs usés à différentes résolutions. Dans les cas des catalyseurs 3Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 3Ru/Cycle 10, il semblerait que les particules de ruthénium s'agglomèrent laissant de grandes zones de boehmite sans métal (Figure 6. 9-(b) et (d)). Des nanoparticules sont toujours présentes et sont visibles sur les clichés à plus haute résolution (Figure 6. 9 (a) et (c)). Ces particules sont de plus grande taille moyenne que sur les clichés des catalyseurs frais (Figure 6. 3). Dans le cas du catalyseur 3Ru/SA-8,1, cette agglomération semble moins prononcée. Les nanoparticules restent relativement bien dispersées malgré la modification du support. Ces observations sont confirmées par la distribution de taille des particules (Figure 6. 10 et 6. 11) et les valeurs de dispersion associées (Tableau 6. 4). En effet, la dispersion sur 3Ru/SA-8,1 baisse seulement de 43% pour le catalyseur frais à 39% pour le catalyseur usé. Dans le cas des deux autres catalyseurs, la baisse de la dispersion est beaucoup plus importante (de 50 à 30% approximativement, Tableau 6. 4), ce qui est cohérent avec les observations faites à partir des analyses DRX.



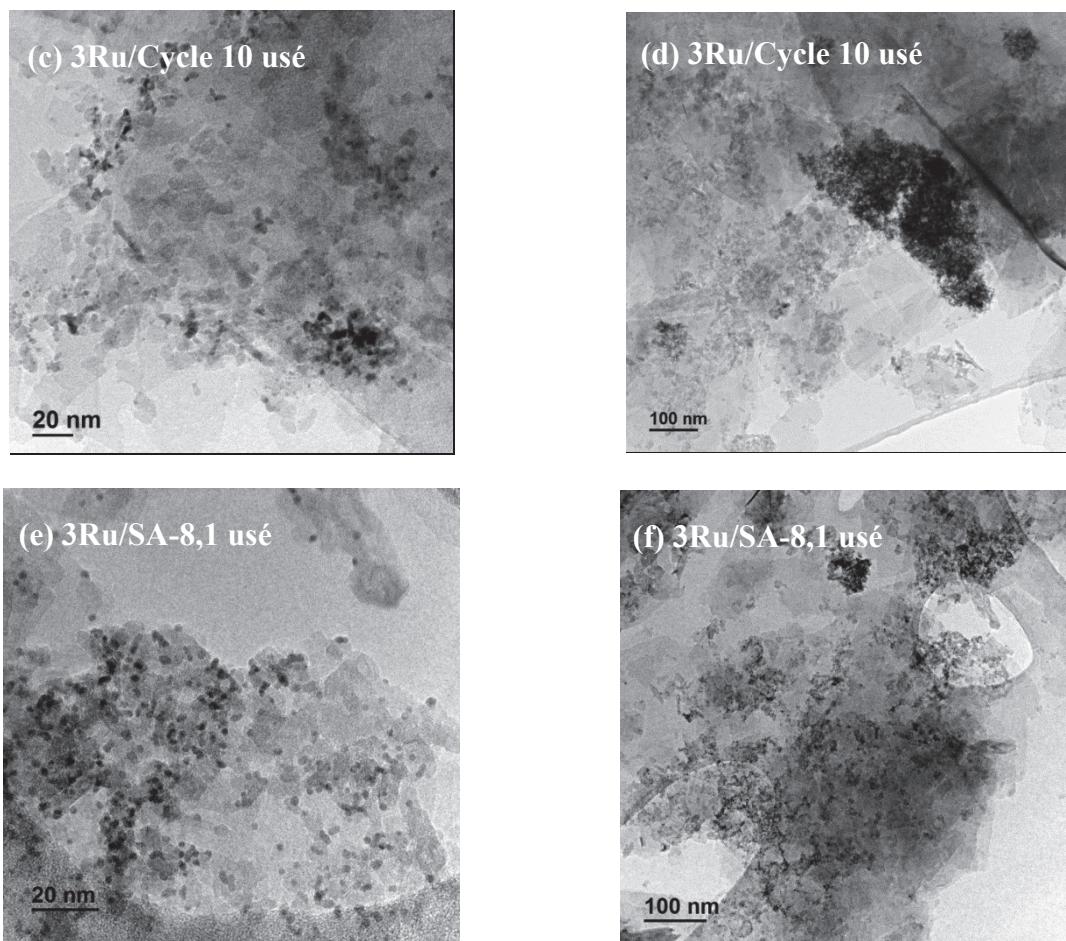


Figure 6. 9 Clichés MET des catalyseurs  $3\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (a) et (b) ;  $3\text{Ru}/\text{Cycle}~10$  (c) et (d) et  $3\text{Ru}/\text{SA}-8,1$  (e) et (f) à différentes résolutions.

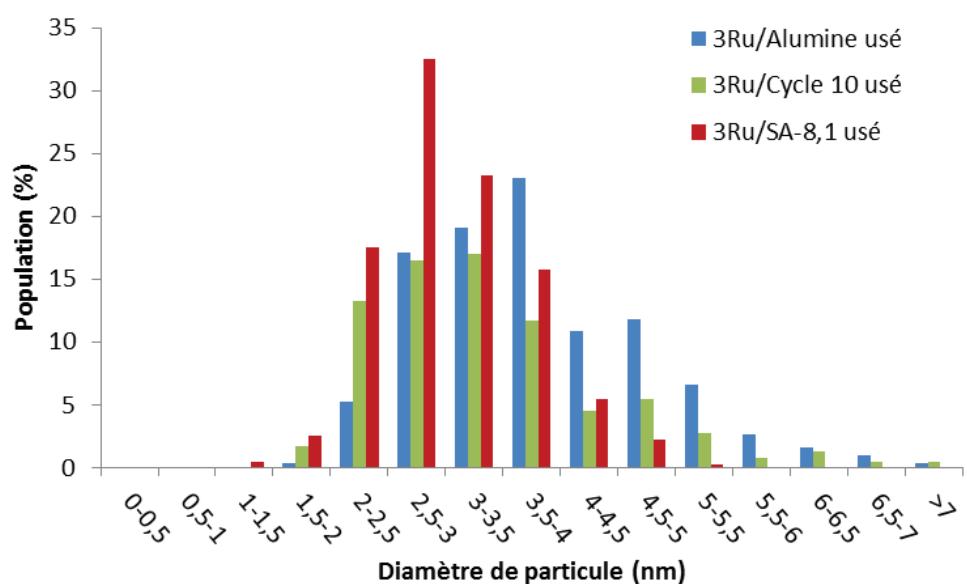


Figure 6. 10 Distribution de taille des particules de ruthénium sur les catalyseurs usés.

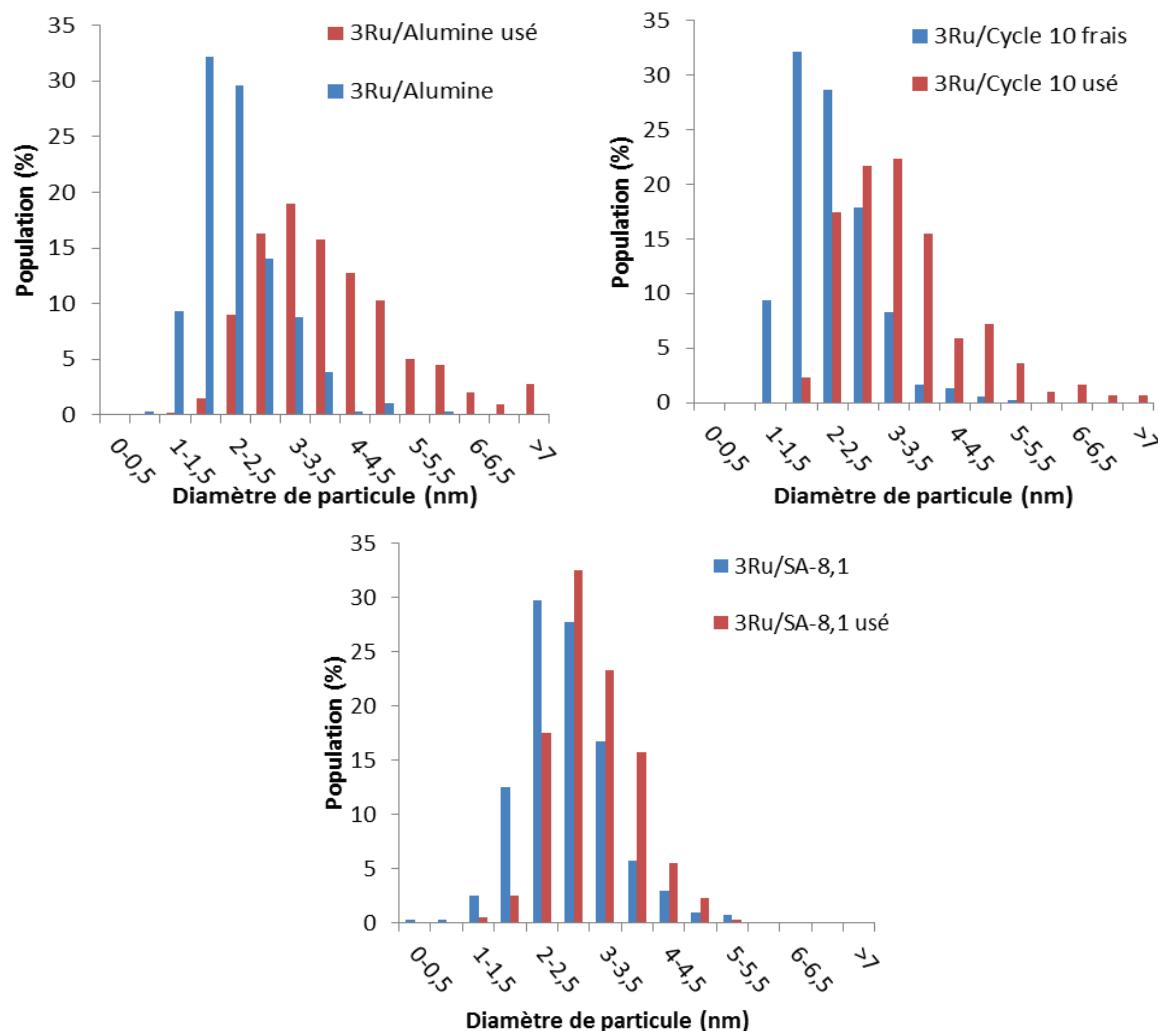


Figure 6. 11 Comparaison des distributions de tailles de particules de ruthénium entre les catalyseurs frais et usés.

Tableau 6. 4 Diamètre de particule moyen et dispersion pour les catalyseurs frais et usés.

Catalyseur	$d_a$ (nm)	D (%)
3Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,2	51
3Ru/Cycle 10	2,3	48
3Ru/SA-8,1	2,6	43
3Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> usé	3,9	29
3Ru/Cycle 10 usé	3,7	30
3Ru/SA-8,1 usé	2,9	39

Les différences de stabilité de la phase métallique pourraient constituer une piste supplémentaire permettant d'expliquer les différentes propriétés catalytiques des trois matériaux. La phase métallique du catalyseur 3Ru/SA-8,1 est la plus stable et ce catalyseur est le plus actif. La phase métallique des deux autres catalyseurs est affectée de la même manière et ces deux matériaux ont le même comportement en catalyse. Cependant, l'écart de dispersion observé ne peut à lui seul expliquer les différences d'activité.

#### 6.4.4 Conclusion sur la partie catalyse

Trois matériaux aluminiques avec des degrés variables de stabilité hydrothermale ont été utilisés comme support de catalyseurs pour l'hydrogénolyse du glycérol. Alors que certains matériaux étaient stables en conditions HT, **les trois catalyseurs Ru se sont avérés instables en conditions réactionnelles.**

D'un point de vue de la réactivité, **la stabilité du support n'était pas le paramètre le plus important sur les performances catalytiques des matériaux.** En effet, les différences de performances catalytiques proviendraient de l'acidité du support et de la stabilité de la phase métallique. A ce stade, il n'est pas possible d'expliquer pourquoi le support SA-8,1 permet de mieux conserver la dispersion du ruthénium. Des études complémentaires avec d'autres supports à base de silice alumine pourraient permettre de répondre à cette question. Dans la suite du chapitre, nous essayerons d'expliquer pourquoi les supports SA-8,1 et Cycle 10 sont stables lors d'un test de stabilité HT et les catalyseurs associés instables en conditions de test catalytique.

### 6.5 Etude de l'instabilité des catalyseurs

Pour expliquer l'instabilité des catalyseurs durant le test catalytique, plusieurs hypothèses peuvent être formulées. Premièrement, il est possible que le milieu réactionnel favorise la dissolution du support (pH légèrement acide, forte pression d'hydrogène, présence de molécules oxygénées). Il est également possible qu'un effet cinétique plus important que prévu intervienne, les tests catalytiques durent en effet 24 heures contre seulement 10 heures pour les tests de stabilité HT. Enfin, le dépôt de la phase métallique pourrait éventuellement provoquer une modification des propriétés des supports induisant une diminution de sa stabilité HT. Pour vérifier ces hypothèses, plusieurs expériences ont été effectuées et sont présentées dans les paragraphes suivants.

### 6.5.1 Impact des conditions réactionnelles

Un test catalytique a été réalisé avec le support SA-8,1 seul (sans phase métallique) dans les mêmes conditions que lors des tests précédents (80 bars H<sub>2</sub>, 24 heures, solution aqueuse de glycérol à 100 g/L, 200°C). Dans ces conditions, la conversion du glycérol est inférieure à 3% après 24 heures ce qui est cohérent puisque la réaction est catalysée par des sites métalliques. Le pH mesuré après test est de 4,7 soit du même ordre de grandeur que lors des tests avec des catalyseurs au ruthénium (pH entre 4,5 et 5 pour les trois tests présentés précédemment). Le diffractogramme de SA-8,1 usé est présenté en Figure 6. 12. La phase boehmite n'est que très peu visible, de la même façon qu'après un test HT classique. La formation de boehmite lors des tests catalytiques ne provient donc pas d'un effet cinétique, du milieu réactionnel, du pH ou de la pression partielle en hydrogène dissout.

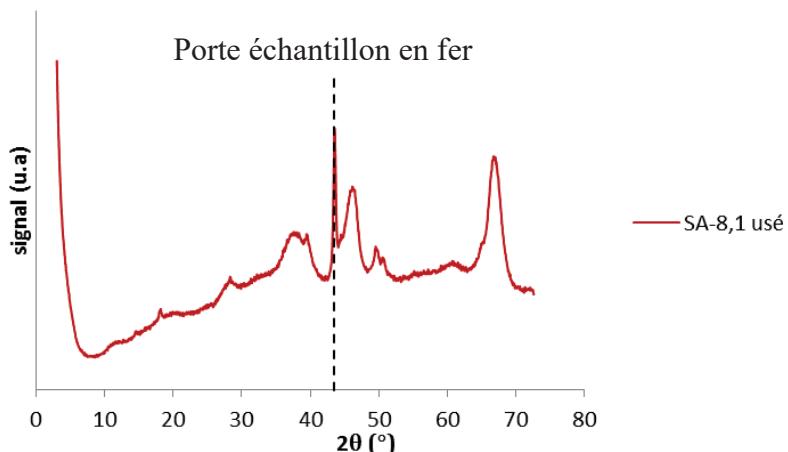


Figure 6. 12 Diffractogramme de SA-8,1 usé

### 6.5.2 Impact de la phase métallique

Afin d'évaluer l'impact de la préparation des catalyseurs ou de la présence de ruthénium sur la stabilité HT des matériaux, des tests de stabilité HT classiques ont été réalisés sur les catalyseurs 3Ru/Cycle 10 et 3Ru/SA-8,1. Les diffractogrammes après test sont présentés en Figure 6. 13. Dans les deux cas, la phase boehmite est bien plus présente dans les catalyseurs que dans les supports seuls. La proportion de boehmite formée déterminée par DRX est proche de 30% dans les deux cas contre 1 et 15% pour les supports seuls (Tableau 6. 5). Elle reste néanmoins inférieure à celle obtenue après un test catalytique. L'origine de cette différence n'est pas encore établie mais provient probablement de la durée plus importante des tests catalytiques (24 h au lieu de 10 h).

Tableau 6. 5 Teneurs en boehmite après un test catalytique ou un test de stabilité HT des catalyseurs et des supports associés.

	%AlOOH après test catalytique	%AlOOH après test de stabilité HT
<b>3Ru/Alumine</b>	100	100
<b>3Ru/SA-8,1</b>	68	33
<b>3Ru/Cycle 10</b>	70	31
<b>SA-8,1</b>	1	1
<b>Cycle 10</b>	-	15
<b>3Cu/SA-8,1</b>	-	2

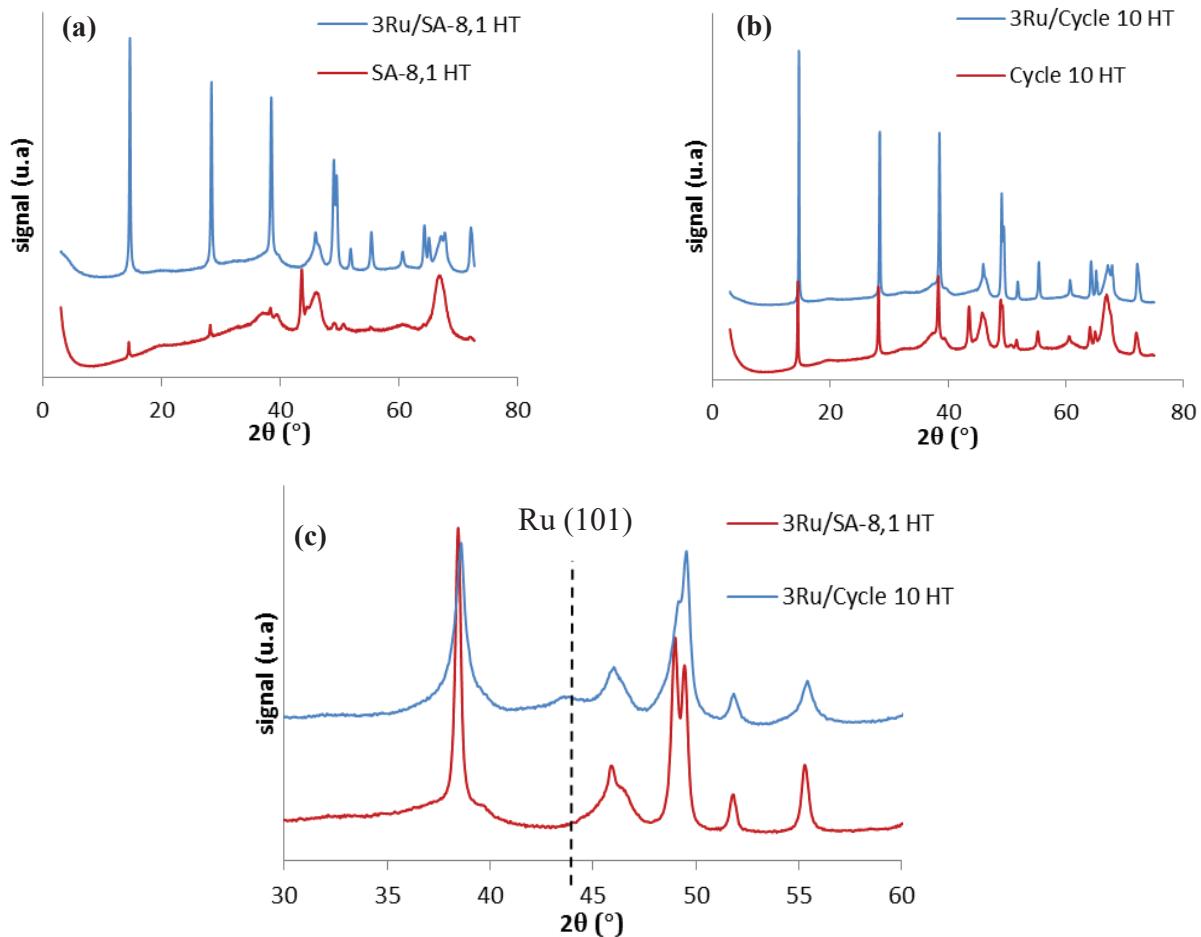


Figure 6. 13 Diffractogrammes des catalyseurs 3Ru/SA-8,1 (a) et 3Ru/Cycle 10 (b) et des supports SA-81, et Cycle 10 après un traitement HT de 10 heures à  $200^{\circ}\text{C}$  dans l'eau liquide. La figure (c) est un zoom sur la raie de diffraction du ruthénium (101) à  $44,6^{\circ}2\theta$ .

Les résultats observés ici semblent en contradiction avec ceux de Ravenelle et al. qui ont montré que la présence d'une phase métallique (nickel et platine) entraînait un ralentissement des cinétiques de dissolution de l'alumine<sup>16,17</sup>. Il est possible que, contrairement aux autres métaux (ou du moins des métaux testés par Ravenelle et al.), la présence de ruthénium ait un impact négatif sur la stabilité des matériaux. Il est à noter qu'un léger frittage du ruthénium est à nouveau décelable sur le catalyseur 3Ru/Cycle 10 HT (Figure 6. 13- (c)) alors qu'il n'apparaît pas pour 3Ru/SA-8,1-HT, résultats en cohérence avec les observations faites précédemment.

Pour confirmer l'impact atypique du ruthénium par rapport à un autre métal, un catalyseur à base de cuivre (3% m) déposé sur SA-8,1 a été synthétisé par imprégnation à sec puis réduction à 300°C sous flux d'hydrogène (3Cu/SA-8,1). Le diffractogramme après test de stabilité HT de ce catalyseur est présenté Figure 6. 14. La présence de cuivre n'affecte pas la stabilité HT du matériau contrairement à celle du ruthénium. Ce résultat démontre le comportement particulier du ruthénium vis-à-vis de la stabilité HT des supports associés. Ce phénomène n'est pas expliqué pour l'instant. Il est possible que le fort pouvoir hydrogénolysant du ruthénium induise une modification de l'environnement local de la surface de l'alumine qui favoriserait sa dissolution. D'autres expériences qui dépassent le cadre de cette thèse devront être réalisées pour mieux comprendre ce phénomène.

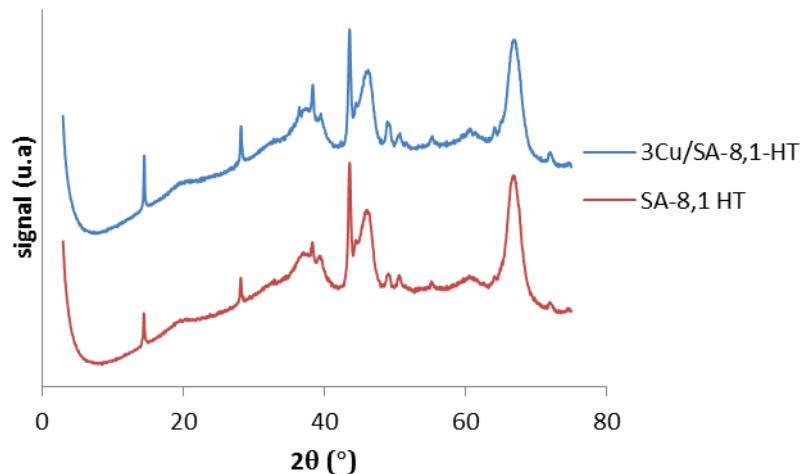


Figure 6. 14 Diffractogrammes de 3Cu/SA-8,1 et de SA-8,1 après un traitement HT de 10 h à 200°C dans de l'eau liquide.

En effet, pour évaluer rigoureusement l'impact de la stabilité du support sur les performances de catalyseurs associés, il serait nécessaire de procéder à d'autres tests

catalytiques en utilisant un métal dont la présence n'affecte pas (ou peu) la stabilité des supports. Le cuivre est un bon candidat pour une telle étude. Bien que moins actif que le ruthénium, ce métal est connu pour être plus sélectif vers les glycols<sup>10</sup>.