N° d'ordre : **189-2011** Année 2011

THESE

présentée devant L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

pour l'obtention du **DIPLÔME DE DOCTORAT**
(arrêté du 7 août 2006)

ECOLE DOCTORALE de CHIMIE

soutenue publiquement le 17 octobre 2011

par

Florian AUNEAU

TRANSFORMATION DU GLYCEROL PAR CATALYSE HETEROGENE : ASPECTS THEORIQUES ET EXPERIMENTAUX

Directrices de thèse : Catherine PINEL et Françoise DELBECQ

JURY: M Henry CHERMETTE (président)
Mme Françoise DELBECQ
M Jean-Sébastien FILHOL (rapporteur)
M Alberto MARINAS (rapporteur)
M Philippe MARION
Mme Carine MICHEL (membre invité)
Mme Catherine PINEL

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université	**M. A. Bonmartin**
Vice-président du Conseil d'Administration	M. le Professeur G. Annat
Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire	M. le Professeur D. Simon
Vice-président du Conseil Scientifique	M. le Professeur J-F. Mornex
Secrétaire Général	M. G. Gay

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard	Directeur : M. le Professeur J. Etienne
Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux	Directeur : M. le Professeur F-N. Gilly
UFR d'Odontologie	Directeur : M. le Professeur D. Bourgeois
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques	Directeur : M. le Professeur F. Locher
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation	Directeur : M. le Professeur Y. Matillon
Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directeur : M. le Professeur P. Farge

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies	Directeur : M. le Professeur F. Gieres
Département Biologie	Directeur : M. le Professeur F. Fleury
Département Chimie Biochimie	Directeur : Mme le Professeur H. Parrot
Département GEP	Directeur : M. N. Siauve
Département Informatique	Directeur : M. le Professeur S. Akkouche
Département Mathématiques	Directeur : M. le Professeur A. Goldman
Département Mécanique	Directeur : M. le Professeur H. Ben Hadid
Département Physique	Directeur : Mme S. Fleck
Département Sciences de la Terre	Directeur : Mme le Professeur I. Daniel
UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives	Directeur : M. C. Collignon
Observatoire de Lyon	Directeur : M. B. Guiderdoni
Ecole Polytechnique Universitaire de Lyon 1	Directeur : M. P. Fournier
Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique	Directeur : M. G. Pignault
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. le Professeur C. Coulet
Institut de Science Financière et d'Assurances	Directeur : M. le Professeur J-C. Augros
Institut Universitaire de Formation des Maîtres	Directeur : M. R. Bernard

Ce travail a été réalisé en partenariat entre l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON) et le Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure de Lyon (ENS Lyon). Je remercie Monsieur Michel LACROIX, directeur de l'IRCELYON, et Monsieur Philippe SAUTET et Madame Chantal ANDRAUD, directeurs successifs du Laboratoire de Chimie de l'ENS Lyon, pour m'avoir accueilli dans ces deux établissements. J'associe à ces remerciements le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche pour le financement de ces travaux.

Madame Catherine PINEL et Madame Françoise DELBECQ, Directrices de Recherche au CNRS, ont encadré ce travail avec beaucoup de disponibilité et de patience. Je souhaite les remercier pour leurs qualités humaines et scientifiques. Elles ont rendu ce travail passionnant, et nous pourrions discuter encore longtemps des considérations mécanistiques de la réaction, ainsi que des moyens d'allier la théorie et l'expérience pour démontrer nos hypothèses. Leur expérience précieuse, et l'autonomie qu'elles m'ont accordée, m'ont permis de m'épanouir dans mon apprentissage de la recherche.

Je tiens à associer à ces remerciements Madame Carine MICHEL, chargée de Recherche au CNRS, pour ses qualités humaines et scientifiques, et en particulier pour ses extraordinaires qualités pédagogiques. Durant ces trois années, elle m'a permis de surmonter bien des obstacles rencontrés sur la voie de la chimie théorique.

Pour leur collaboration, pour l'intérêt qu'ils ont accordé à ce sujet et pour leur disponibilité, je remercie également Monsieur Guillaume AUBERT, Ingénieur d'Etudes au CNRS, Madame Michèle BESSON, Directrice de Recherche au CNRS, Monsieur Laurent DJAKOVITCH, Chargé de Recherche au CNRS et Monsieur Philippe SAUTET, Directeur de Recherche au CNRS.

Mes remerciements vont également à Monsieur Alberto Marinas, Professeur à l'Université de Córdoba, et à Monsieur Jean-Sébastien Filhol, Maître de Conférences à l'Université de Montpellier, qui ont accepté de juger ce travail en qualité de rapporteurs. Je remercie Monsieur Philippe Marion, Directeur de Recherches Scientifiques de la société Rhodia, qui a accepté de prendre part au jury de cette de cette thèse, ainsi que Monsieur Henri CHERMETTE, Professeur à l'Université Claude Bernard de Lyon, qui m'a fait l'honneur de présider le jury.

Pour son fabuleux programme OpenPath, et sa sympathie, j'adresse un remerciement tout spécial à Monsieur Paul Fleurat-Lessard, Maître de Conférences à l'ENS Lyon. Plus généralement, je souhaite remercier tous les personnels du Laboratoire de Chimie Théorique, pour leur sympathie, et en particulier Anne-Gaëlle, Boris, Christian, Elise, Fabrizio, Jean-Baptiste, Jérémie, Kevin, Leïla, Marion, Martin, Mikaël, Nicolas, Nuno, Raphaël, Rodrigo, Vincent…

Pour les discussions scientifiques que nous avons eues, mais également pour la bonne humeur qu'ils contribuent à maintenir dans notre demi-étage à l'IRCELYON, je tiens à remercier Messieurs Claude DESCORME et Alain PERRARD, Chargés de Recherche au CNRS. Plus généralement, ce sont les équipes « Traitement de l'eau et des effluents liquides » et « Valorisation des bioressources et chimie verte » de l'IRCELYON dans leur ensemble que je souhaite remercier, et tout particulièrement Ana, Cédric, Cyril, Doan, Désirée, Dung Franck, Flora, Julien, Justine, Guillaume, Khanh, Manuel, Marie, Marie-Angel, Marion, Mary, Nam, Nathalie, Nelly, Nicolas, Rodrigo, Thiago, Thu…

Partager son temps entre deux laboratoires permet de faire deux fois plus de rencontres. Marie-Laure et François, merci pour votre accueil chaleureux dans votre bureau aux bonbons ! Carine et Céline se sont chargées par la suite d'y maintenir une ambiance plus que sympathique. Un clin d'oeil spécial au bureau 225 de l'IRCELYON : Antonio, Fatima et Virginie, sans vous cette thèse n'aurait pas été la même !

Une dernière dédicace pour tous les membres du bureau de l'ATEC que j'ai côtoyés, et pour la nouvelle génération qui prend le relais. Merci pour tous ces moments passés à la préparation des divers événements festifs, qui rythment la vie du labo, ou plus sérieux, qui nous ont permis de transmettre un peu de notre passion aux plus jeunes…

SOMMAIRE

Introduction générale 7

Chapitre I – Etude bibliographique 11

Part A: Transition metal catalysis for the glycerol hydrogenolysis 12

1. Non noble metal catalysts 12
1.1 Copper-based catalysts 12
1.1.1 Supported copper catalysts 13
1.1.2 Copper-chromite catalysts 17
1.1.3 Copper-zinc catalysts 19
1.1.4 Bimetallic copper-based catalysts 22
1.2 Nickel-based catalysts 24
1.3 Cobalt-based catalysts 26
2. Noble metal catalysts 27
2.1 Ruthenium-based catalysts 27
2.1.1 Ruthenium supported on activated charcoal 27
2.1.2 Ruthenium catalysts using alternative supports 30
2.1.3 Ruthenium bimetallic catalysts 33
2.2 Rhodium-based catalysts 35
2.3 Platinum and palladium based catalysts 36
2.3.1 Platinum-based catalysts 36
2.3.2 Palladium-based catalysts 38
3. Mechanistic considerations 39
3.1 Dehydrogenation mechanism 39
3.2 Dehydration mechanism 41
3.3 Reforming mechanism 45
Conclusion 47

Partie B: Production d'acide lactique 48

1. Production enzymatique de l'acide lactique 48
2. Synthèse chimique de l'acide lactique 51
2.1 Transformation chimique de sucres 51
2.2 Isomérisation des trioses en acide lactique 53
2.3 Autres procédés 54
3. Du glycérol à l'acide lactique 55
Conclusion 57

Partie C : Contexte théorique 58

1. Conformations du glycérol 58
2. Adsorption et réactivité des monoalcools sur les surfaces métalliques 59
2.1 Adsorption des monoalcools et de leurs dérivés sur les surfaces métalliques 59
2.2 Ruptures de liaisons des monoalcools 60

3. Adsorption et réactivité du glycérol sur les surfaces métalliques 62
4. Corrélations et aspects prédictifs de la chimie théorique 64
Conclusion 66

Conclusion de l'étude bibliographique 67

Chapitre II – Outils et méthodes 69

Partie expérimentale 69

1. Préparation des catalyseurs hétérogènes 69
1.1 Echange cationique 69
1.2 Traitement des catalyseurs 70
2. Techniques physico-chimiques de caractérisation des catalyseurs 71
2.1 Analyse élémentaire 71
2.2 Diffractométrie de rayons X 71
2.3 Microscopie électronique à transmission 72
3. Résultats des analyses structurales des catalyseurs 72
3.1 Analyse élémentaire 72
3.2 Diffractométrie de rayons X 73
3.3 Microscopie électronique à transmission 74
4. Réacteurs utilisés 75
4.1 Parallel Slurry Phase Reactor 16 75
4.2 Réacteur discontinu sous pression 77
5. Méthodes d'analyse 78
5.1 Analyse chromatographique en phase liquide 79
5.2 Analyse chromatographique en phase gaz 80
5.3 Analyse du carbonique organique total 82
5.4 Mesure du pH 82
6. Expression des résultats 82

Partie théorique 85

1. Les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité 85
2. Les fonctionnelles d'échange-corrélation 87
3. Le calcul périodique 87
4. Optimisation de géométrie 89
4.1 Détermination des minima d'énergie potentielle 89
4.2 Détermination des états de transition 89
5. Code et paramètres de calcul 91
6. Définitions 93
Annexe A : fichiers INCAR utilisés dans VASP 94

Chapitre III - Catalyseurs au rhodium pour l'hydrogénolyse du glycérol 97

1. Catalyseur 0,7% Rh/C 97
1.1 Influence du pH 97
1.2 Influence de la nature de l'atmosphère 98
1.3 Etude cinétique 99
2. Catalyseur 4,2% Rh/C 102
2.1 Influence du pH et de l'atmosphère 102
2.2 Influence de la température et de l'atmosphère 103
2.3 Etude cinétique 106
3. Etude de la phase gaz 108
4. Etude de la stabilité des produits 111
Conclusion 114

Chapitre IV – Etude théorique de la réactivité du glycérol sur une surface modèle de Rh (111) 117

1. Adsorption du glycérol 119
2. Stabilité des produits et des intermédiaires sur la surface de Rh (111) 121
3. Déshydrogénation du glycérol 124
3.1 Structure des intermédiaires et des états de transition 124
3.2 Chemins de réaction 127
4. Déshydratation du glycérol 129
4.1 Structure des intermédiaires et des états de transition 130
4.2 Chemins de réaction 130
Conclusion 132

Chapitre V – Discussion du mécanisme de l'hydrogénolyse du glycérol catalysée au rhodium 133

1. Déshydratation vs. déshydrogénation 135
1.1 Eléments expérimentaux 135
1.2 Variations de pression 136
1.3 Eléments théoriques 137
1.4 Conclusion 138
2. Sélectivités en AL et en 1,2-PDO 139
Conclusion 140

Chapitre VI : Catalyseurs à l'iridium pour la transformation sélective du glycérol en acide lactique. 143

1. Catalyseur Ir/C 144
1.1 Influence de la température 144
1.2 Influence du pH et de l'atmosphère 146
1.3 Etude cinétique 148
1.4 Stabilité des produits et analyse de la phase gaz 152

1.5 Conclusion partielle 154
2. Catalyseur Ir/$CaCO_3$ 155
2.1 Influence du pH 155
2.2 Etude cinétique 157
2.3 Stabilité des produits et analyse de la phase gaz 158
2.4 Conclusion partielle 160
3. Vers la formation d'acide lactique à pH neutre 160
3.1 Réactivité du glycérol à 220 °C 161
3.2 Mécanisme de la réaction dans l'eau à 220 °C 163
3.3 Conclusion partielle 164
Conclusion 165

Chapitre VII – Aspects prédictifs de la réactivité des molécules oxygénées sur les surfaces métalliques 167

1. Déshydrogénations de l'éthanol et du glycérol 170
1.1 Déshydrogénation de l'éthanol 170
1.2 Déshydrogénation du glycérol 171
2. Corrélations 174
2.1 Corrélations des dissociations O-H 175
2.2 Corrélations des dissociations C-H 181
2.3 Aspect prédictif des corrélations 185
Conclusion 187

Conclusion générale 189

Bibliographie 193

Liste des Abréviations

1,2-PDO : 1,2-propanediol

1,3-PDO : 1,3-propanediol

1-PO : 1-propanol

2-PO : 2-propanol

AA : acide acétique

AAL : acétaldéhyde

Acétol : hydroxyacétone

AF : acide formique

AL/LA : acide lactique

APR : réformage en phase aqueuse/aqueous phase reforming

ASA : amorphous alumina-silica

Atm : atmosphère

BEP : Brønsted-Evans-Polanyi

Cat : catalyseur

CLHP : chromatographie en phase liquide à haute performance

Conc : concentration

Conv : conversion

COT : carbone organique total

CsPW : $Cs_{2.5}H_{0.5}[PW_{12}O_{40}]$

CPG : chromatographie en phase gaz

DFT : théorie de la fonctionnelle de la densité

DHA : dihydroxyacétone

DRX/XRD : diffractométrie de rayons X/X-ray diffraction

DP : deposition-precipitation

E_{act} : énergie d'activation (eV)

E_{ads} : énergie d'adsorption (eV)

EG : éthylène glycol

EtOH : éthanol

E_{react} : énergie de réaction (eV)

EXAFS : Extended X-Ray Absorption Fine Structure

GAL : glycéraldéhyde

GGA : generalized gradient approximation

Gly : glycérol

HMS : hexagonal mesoporous silica

HPA : hydroxypropanaldéhyde

HT : hydrotalcite

IM : impregnation

LDA : local density approximation

LHSV : liquid hourly space velocity

MeOH : méthanol

MET/TEM : microscopie électronique à transmission (transmission electronic microscopy)

NEB : nudged elastic band

P : pression

PAL : pyruvaldéhyde

PAW : projector augmented wave

PLA : polymère d'acide polylactique

ref : référence

RMN : résonance magnétique nucléaire

Sel : sélectivité

SPR16 : slurry phase reactor 16

STA : acide silico-tungstique ($H_4SiW_{12}O_{40}$)

surface BET : surface spécifique

T : température

TOF : turn-over frequency

TPR : temperature programmed reduction

TS : état de transition

VASP : Vienna *Ab Initio* Simulation Package

VAL : alcool vinylique

WHSV : weight hourly space velocity

XANES : X-ray Absorption Near Edge Structure

XPS : X-Ray photoelectron spectrometry

Introduction générale

Dans le contexte actuel de diminution des ressources pétrolières, la biomasse est considérée comme une alternative renouvelable pour leur remplacement dans les domaines des carburants et de la fabrication des produits chimiques. De plus, la transformation chimique des bio-ressources a un impact réduit en termes d'émissions de dioxyde de carbone, comparativement aux procédés industriels dépendants du pétrole.

Le glycérol est un co-produit de la production du biodiesel à partir des huiles végétales par transestérification : il s'agit d'un « building-block » potentiel, à transformer dans les bio-raffineries.[1, 2] La valorisation de cette molécule plateforme abondante (1 kg de glycérol produit pour 9 kg de biodiesel) a été intensément mise en œuvre expérimentalement selon plusieurs voies.[3-5] Sa transformation par catalyse hétérogène en produits à forte valeur ajoutée a été particulièrement ciblée : en acroléine par déshydratation,[6] en esters ou éthers de glycérol par estérification ou éthérification,[7] en 1,2-propanediol ou 1,3-propanediol par hydrogénolyse,[8] ou en produits d'oxydation tels que la dihydroxyacétone, l'acide glycérique ou l'acide lactique. Etant donné sa disponibilité, le glycérol a aussi été envisagé comme une source potentielle pour la production de combustibles, notamment par réformage en phase aqueuse.[9] Par ailleurs, le glycérol est un polyol simple, et il peut être considéré comme une molécule modèle pour anticiper la réactivité de polyols plus complexes (par exemple, le sorbitol).

L'hydrogénolyse du glycérol à l'aide de catalyseurs métalliques a toujours été une réaction représentant un challenge, à cause des problèmes de sélectivité rencontrés sous les pressions d'hydrogène usuellement employées, qu'elles soient hautes ou modérées (de 0,1 à plus de 100 bar). Le but de la réaction est généralement la formation sélective des propanediols, et il est en conséquence nécessaire d'éviter les coupures de liaisons C-C, qui génèrent des produits de dégradation tels que l'éthylène glycol, l'éthanol, le méthane, le méthanol et le dioxyde de carbone.

La transformation du glycérol en propanediol est formellement une déshydratation couplée à une hydrogénation : Glycérol + H_2 $\rightarrow$ PDO + H_2O. Il est connu que les étapes de déshydratation sont sensibles au pH du milieu réactionnel, et il est attendu que les processus

d'hydrogénation soient dépendants de la nature de l'atmosphère. Par conséquent, le pH et la nature de la phase gaz sont probablement deux paramètres clefs pour contrôler la conversion du glycérol en propanediols et seront particulièrement analysés au cours de cette étude.

Par ailleurs, l'interprétation de ce système complexe tirerait bénéfice d'une meilleure compréhension des phénomènes de surface d'un point de vue fondamental. Dans cette optique, la modélisation moléculaire apparaît comme un outil utile et complémentaire à l'expérience. Des travaux antérieurs réalisés au Laboratoire de Chimie se sont ainsi focalisés sur l'étude de la stabilité du glycérol et de certains intermédiaires réactionnels sur des surfaces métalliques variées,[10] dans le but d'identifier les points clefs gouvernant la sélectivité de la réaction.

Dans le chapitre I, nous verrons au travers de la bibliographie comment la nature du métal, le pH et la composition de l'atmosphère influencent la réactivité et la sélectivité de la réaction. Dans le même temps, nous détaillerons les mécanismes proposés et nous en ferons une synthèse critique. Nous nous intéresserons ensuite plus particulièrement à la production de l'acide lactique, de manière à estimer si sa synthèse à partir du glycérol est une voie de valorisation pertinente. Enfin, nous établirons le contexte théorique du sujet, en analysant l'adsorption des monoalcools et des polyalcools sur les surfaces métalliques, ainsi qu'en résumant les informations disponibles sur leur réactivité.

Le chapitre II sera consacré à la description des méthodes expérimentales et théoriques utilisées respectivement pour la mise en œuvre de la réaction et l'étude de son mécanisme sur les surfaces métalliques modèles.

Dans le chapitre III, nous présenterons l'étude expérimentale de la transformation du glycérol en 1,2-propanediol et acide lactique par catalyse hétérogène en milieu basique en présence de catalyseurs à base de rhodium. Cette étude se situe dans la ligne directe des travaux réalisés précédemment à l'IRCELYON.[11] Nous analyserons l'influence des différents paramètres de la réaction sur l'activité et la sélectivité.

Le chapitre IV portera sur l'étude théorique de la réactivité du glycérol sur une surface métallique modèle de rhodium. Il s'agira d'analyser le mécanisme de la réaction par des calculs DFT. Pour cela, la stabilité du glycérol, des intermédiaires de la réaction, et des

produits sur la surface sera déterminée. La première étape sera tout particulièrement examinée par le calcul des états de transition.

Dans le chapitre suivant, les résultats théoriques et expérimentaux seront combinés afin de poser les fondations d'une argumentation solide pour la démonstration du mécanisme de la réaction en présence d'un catalyseur métallique à base de rhodium.

En parallèle, d'autres aspects ont été étudiés, que ce soit d'un point de vue expérimental ou théorique. Ainsi, le chapitre VI permettra de découvrir les capacités d'un métal qui a été très peu étudié pour la transformation catalytique du glycérol : l'iridium. Nous comparerons ses performances à celles des catalyseurs au rhodium. Les effets du support sur la réactivité seront également mis en avant.

D'autre part, dans le chapitre VII, nous examinerons les aspects prédictifs de la chimie théorique. Il serait en effet avantageux de pouvoir prévoir la réactivité complexe des polyalcools par la modélisation d'alcools plus simples. De la même manière, il serait intéressant de pouvoir extrapoler la réactivité du glycérol pour un métal donné à partir des données obtenues sur la surface modèle de rhodium.

Chapitre I – Etude bibliographique

La synthèse de la littérature se déroulera selon trois axes. Premièrement, nous remettrons en perspective les travaux dédiés à la réaction d'hydrogénolyse du glycérol en 1,2-propanediol par catalyse hétérogène, en comparant les performances des différents métaux de transition. Au travers de l'étude de chaque métal, les effets sur la vitesse et la sélectivité de la réaction du support, de la méthode de préparation du catalyseur, de l'addition d'un deuxième métal, du pH et de la nature de l'atmosphère seront mis en avant. L'influence du type de procédé utilisé (discontinu ou continu) sera également discutée. Les différents mécanismes proposés pour cette réaction seront passés en revue, en apposant un regard critique sur les arguments fournis dans les différentes études. Cette partie a été rédigée en anglais, dans le but de préparer la publication d'une revue.

Une piste évoquée dans cette première partie, mais *a priori* peu intéressante pour l'obtention sélective du 1,2-propanediol, concerne l'utilisation d'un pH basique, qui a un effet promoteur sur la vitesse de la réaction et améliore la sélectivité des produits en phase liquide. En contrepartie, d'importantes quantités d'acide lactique sont formées. Une manière de dépasser cette contrainte serait d'imaginer un procédé de valorisation du glycérol en acide lactique par catalyse hétérogène. Or, de nos jours, la synthèse de l'acide lactique s'effectue exclusivement par voie biochimique à partir des bio-ressources. Dans une deuxième partie, nous passerons en revue ces différentes techniques biochimiques, et nous mettrons en balance leurs avantages et leurs inconvénients avec ceux des techniques chimiques de production d'acide lactique.

Enfin, nous allons nous attacher au cours de cette étude à mettre en lumière, grâce à l'étude théorique, les phénomènes complexes prenant place à la surface du catalyseur. Il est donc avant tout important d'établir le contexte théorique autour de cette réaction, de manière à faire un point sur les connaissances préliminaires concernant l'adsorption et la réactivité des monoalcools et polyalcools sur les surfaces métalliques.

Part A: Transition metal catalysis for the glycerol hydrogenolysis

Transition metals catalysts have been widely investigated for glycerol hydrogenolysis into 1,2-propanediol (1,2-PDO). In this purpose, ruthenium, rhodium, platinum, copper and nickel have been particularly studied while cobalt, iridium and palladium have been more marginally employed. It is well-known that the nature of the support impacts sharply the reactivity of a given metal, and a variety of supports has been investigated. We will examine and compare the performances of the supported transition metals catalysts to outline the current trends in the heterogeneous catalysts development for this reaction.

Historically, the first works focusing on the comparison of supported transition metals in the field of glycerol hydrogenolysis are due to Montassier *et al*.[12, 13] The authors examined the reactivity of Ru, Rh, Ir and Pt supported on silica at a 5 wt% loading, of 10 wt% Co/SiO_2 and of Raney® copper and nickel. Cobalt and platinum appeared to be inactive, while all the other metals were able to catalyse the reaction. Among them, ruthenium was the most efficient for the glycerol conversion, but also presented the most important hydrogenolysis behaviour for C-C and C-O bonds, hence resulting in the formation of huge amounts of liquid (ethylene glycol and 1-propanol) and gaseous (methane, ethane and propane) by-products. On the contrary, the iridium catalyst exhibited the highest initial selectivity into 1,2-PDO and the lowest initial selectivity into by-products. The Rh/SiO_2 and Raney® Ni catalysts lead to intermediate results.

1. Non noble metal catalysts

1.1 Copper-based catalysts

Copper is an interesting metal for glycerol hydrogenolysis, because it is known to avoid C-C bond ruptures[12, 13]. In addition, it is cheaper and more abundant than noble metals. Although somehow active in the glycerol hydrogenolysis reaction when used as bulk, copper-based catalysts are most of the time more efficient when supported on a metal oxide. Zinc and chrome were mainly considered for this purpose, with several preparation methods. The parameters of the reaction such as the temperature or the pressure are also known to have an influence on the reaction. Concerning the temperature, most of the studies have been carried

out at 453-493 K, to get significant reaction rate and to avoid the formation of by-products. The type of process involved, batch or continuous, can also impact the reactivity. We will try to assess the existing bibliography through a synthetic and critical summary.

1.1.1 Supported copper catalysts

First trials with heterogeneous copper were performed by Montassier with a Cu Raney® catalyst[13]. This catalyst was less efficient than other metals (Ir, Rh, Ru) supported on silica at a 5 wt% loading and than Raney® nickel in glycerol conversion and lead to 1,2-PDO as a major product, together with ethylene glycol. However, on the contrary of all the others metals, no gaseous products were obtained. Recent results from experiments over a fixed bed Cu Raney® catalyst in trickle bed mode confirmed the efficiency of this catalyst, leading to a 94% 1,2-PDO yield (Table 2, entry 1) even after 5 days on stream.[14] Montassier *et al* have also implemented the reaction in the presence of copper supported on charcoal catalysts.[15] The charcoal was impregnated with copper nitrate by evaporation to dryness and reduced under hydrogen at 573 K for 3 hours. The experiment was set up in a dynamic flow reactor and a rapid deactivation of the catalyst was observed, due to copper sintering, this triggering off an increase of the size of the copper particles and a decrease of the metallic surface area. For instance, at 533 K and 40 bar of hydrogen, the conversion decreased continuously from 95% to 40% over 65 hours, while the selectivity (*ca* 85%) underwent low variations during the deactivation process.

More recently, Chen and Xia developed a convenient precipitation-gel method for the preparation of highly dispersed Cu nanoparticles supported on silica.[16] After calcination (723 K for 3 hours) and reduction (553 K for 3 hours), metallic Cu and Cu_2O phase were observed by XRD. The coexistence of the Cu^0 and Cu^+ species was confirmed by XPS. TEM analysis showed a narrow size distribution of small size particles from 3 to 8 nm (mean diameter 6 nm). Effective loading was 31.4 wt%, the BET surface area was 181 m^2/g and the dispersion was 29.4%. Significant conversions (73-97%) were obtained together with high selectivities in 1,2-PDO *ca* 90% (Table 1, entry 1). An experiment in a fixed-bed flow reactor highlighted the remarkable stability of the catalyst. The reaction was allowed to run during 200 hours without deactivation, with a good conversion (around 80%) and an excellent selectivity better than 97% (Table 2, entry 2). In particular, the authors evidenced the better performances of this catalyst compared to another one prepared by impregnation method, this latter one being

less performing in batch conditions (Table 1, entry 2) and rapidly deactivated on stream (Table 2, entry 3).

Table 1: Batch experiments in the presence of supported copper catalysts

N°	Catalyst	mol_{cat} /mol_{gly} (%)	Gly conc (wt%)	P (bar)	T (K)	Time (h)	Conv (%)	Sel 1,2-PDO (%)	ref
1	31.4[a] wt% Cu/SiO_2[b]	2.84	80	90	473 493	12	73 97	93 89	[16]
2	30.0[a] wt% Cu/SiO_2[c]	2.72	80	90	473 493	12	26 55	95 89	[16]
3	5 wt% Cu/SiO_2[c]	0.05	100	80	513	5	10	84	[17]
4	5 wt% Cu/HMS[c]	0.04	100	80	513	5	28.5	93	[17]
5	20 wt% Cu/HMS[c]	0.16	100	80	513	5	43	91	[17]
6	14.6[d] wt% Cu/γ-Al_2O_3[c]	3.00	50	36	473	10	35	94	[18]
7	15 wt% Cu/MgO[e]	3.62	75	30	453	20	72	98	[19]
8	$Cu_{0.4}/Mg_{5.6}Al_2O_{8.6}$[e]	-	75	30	453	20	80	98	[20]

[a] metal loading in terms of metal oxide; [b] catalyst prepared by a precipitation-gel method; [c] catalyst prepared by an impregnation method; [d] value calculated on the basis of the protocol provided in the experimental section; e catalyst prepared by a co-precipitation method

The use of mesoporous silica SBA-15 as a support has been envisaged by Wang *et al*.[21] 1 wt% and 5 wt% Cu/SBA-15 and Cu/SiO_2 were prepared by the ion-exchange method. Their properties for glycerol hydrogenolysis were evaluated in a continuous fixed-bed flow reactor. For both catalysts, a very low influence of the loading was observed, the selectivity in 1,2-PDO diminishing slightly with the increase of the metallic charge. The 1 wt% Cu/SBA-15 catalyst kept converting glycerol with the same efficiency on stream for 20 hours (96% conversion and 92% selectivity, Table 2, entry 4) while the performances of the Cu/SiO_2 catalyst slowly decreased along the time (95% conversion and 86% selectivity after 6 hours and 95% conversion and 80% selectivity after 20 hours, Table 2, entry 5).

Claus *et al* studied several Cu/SiO_2 catalysts, prepared either by incipient wetness (IW) or ion exchange (IE) impregnation, with various copper surface area from 1.1 to 3.5 $m^2.g^{-1}$. They established a correlation between the copper surface area and the catalytic activity.[22] In addition, in their best conditions, a 87% selectivity into 1,2-PDO was obtained

at full conversion in a continuous process (Table 2, entry 6). However there was no information about the stability of the catalyst.

Table 2: Continuous experiments in the presence of supported copper catalysts

N°	Catalyst	m (g)	P (bar)	T (K)	Time on stream (h)	Hourly velocity (h^{-1})	Gly conc (wt%)	Conv (%)	Sel 1,2-PDO (%)	ref
1	68 wt% Cu Raney	-	14	478	220	n.s.	80	100	94	[14]
2	31.4[a] wt% Cu/SiO_2[b]	3-4	60	453	200	WHSV 0.25	40[c]	80	>98	[16]
3	30.0 wt% Cu/SiO_2[d]	3-4	60	453	0 100	WHSV 0.25	40[c]	55 20	>98	[16]
4	1 wt% Cu/SBA-15[e]	1.5	40	523	20	LHSV 0.8	80	96	92	[21]
5	1 wt% Cu/SiO_2[e]	1.5	40	523	20	LHSV 0.8	80	95	80	[21]
6	10 wt%[f] Cu/SiO_2[e]	1	15	528	n.s.	n.s	40	100	87	[22]
7	5 wt% Cu/Al_2O_3[d]	4	60	513	n.s.	LHSV 0.9	10	61	85	[23]
8	5 wt% Cu-STA/Al_2O_3[d,g]	4	60	513	250	LHSV 0.9	10	90	90	[23]

n.s.: not specified [a] metal loading in terms of metal oxide; [b] catalyst prepared by a precipitation-gel method; [c] 40 wt% glycerol in 10 wt% water and 50 wt% methanol; [d] catalyst prepared by an impregnation method; [e] catalyst prepared by an ion-exchange method; [f] value calculated on the basis of the protocol provided in the experimental section; [g] STA: $H_4SiW_{12}O_{40}$

Lemonidou and Vasiliadou recently investigated copper catalysts supported on commercial silica and home-made hexagonal mesoporous silica (HMS), respectively.[17] Silica was impregnated with copper and the material underwent a calcination step at 723 K for 3 hours. Prior to the reaction, the catalysts were reduced in a stream of H_2/N_2 at 593 K for 2 hours. At the same metal loading (5 wt%), 513 K and 80 bar hydrogen for 5 hours, the conversion of pure glycerol was increased by a factor 3 between the Cu/SiO_2 catalyst (10%) and the Cu/HMS catalyst (28.5%) whereas the selectivity was only slightly affected being of 84% and 91%, respectively (Table 1, entries 3-4). The higher activity was related to the

higher copper surface area in the Cu/HMS catalyst (32.5 $m^2.g^{-1}$) compared to the Cu/SiO_2 catalyst (17.4 $m^2.g^{-1}$). The authors indeed established a correlation between the conversion (or the 1,2-PDO yield) and the copper surface area. At a higher metal loading of 20 wt%, the Cu/HMS catalyst exhibited a better conversion (43%) and similar selectivity (91%) in the same conditions (Table 1, entry 5). The kinetic study nonetheless clearly showed that the latter catalyst underwent deactivation after 3 hours reaction, and a recycling test showed a 50% loss of activity while the selectivity was preserved. This deactivation was attributed to several factors: decrease of the surface area and increase of the particle size were provoked by the collapse of the mesoporous structure, strong adsorption of reactants and of carbonaceous deposit coming from oligomerization reactions.

Zhang *et al* diversified the possible supports for the copper catalysts.[18] Zeolites HY, 13X, HZSM-5 and Hβ were impregnated with the metal (14.6 wt%), and were tested in the hydrogenolysis reaction. These catalysts were not active, excepting for the Cu/HY for which a very low conversion (4%) was reached. However $Cu/\gamma\text{-}Al_2O_3$ was found to be both active (35% conversion in 10 hours) and very selective (94%) toward 1,2-PDO formation (Table 1, entry 6). When the reaction was allowed running for a longer time, constant selectivity was achieved. Sun, Wei, and their co-workers wished to enhance the catalytic abilities of these materials by impregnation of silico-tungstic acid ($H_4SiW_{12}O_{40}$, STA) on the alumina.[23] The solid was calcined at 623 K for 5 hours before and after the copper deposition and reduced under hydrogen at 573 K for 5 hours. A fixed-bed reactor was used for the evaluation of catalysts with a fixed copper content of 5 wt% but different loading of STA. STA impregnation entailed a decrease of pore volume and surface area, an increase of the acidity and a better reducibility of Cu species. At 513 K and 60 bar of hydrogen, the conversion was sorely improved from the Cu/Al_2O_3 (61%) catalyst to the $Cu\text{-}STA/Al_2O_3$ catalyst (90%) while the selectivity slightly increased from 85% to 90% (Table 2, entries 7-8). In addition to these impressive results, no deactivation of the catalyst was observed during 250 hours.

Chen, Hou and their co-workers also developed a new kind of catalysts for glycerol hydrogenolysis using MgO as a solid base support.[19] 15 wt% CuO/MgO catalysts were prepared by impregnation and co-precipitation methods and reduced prior to the reaction. The latter were much more active for reaction, allowing to achieve a 72% conversion in 20 hours, with an excellent 98% selectivity into 1,2-PDO (Table 1, entry 7). The authors explained that the catalysts with the smaller particle sizes are the most active. The size of MgO particles also impacted the performances of the catalyst, smaller particles being preferred. Then, in the direct line of their works on platinum supported on solid base materials (*vide infra*),[24] the

authors explored another set of homogenously dispersed copper on hydrotalcites.[20] The catalysts have been prepared by co-precipitation, impregnation and ion-exchange methods. The first one, $Cu_{0.4}/Mg_{5.6}Al_2O_{8.6}$, gave the best results with a 80% conversion in 20 hours and 98% selectivity in 1,2-PDO (Table 1, entry 8). This can be associated to a higher copper dispersion than for the other catalysts. The strength and the alkalinity of the basic sites was measured by CO_2 temperature programmed desorption. The authors reported the beneficial effect of NaOH addition on the conversion, without the expected concomitant lactic acid formation.

1.1.2 Copper-chromite catalysts

Suppes *et al* originally discovered the performances of copper-chromite catalysts in liquid phase hydrogenolysis of glycerol.[25] The authors have patented the use of a commercially available catalyst containing 45 wt% CuO, 47 wt% Cr_2O_3, 3.5 wt% MnO_2 and 2.7 wt% BaO (Süd Chemie), which has also been used in a further study for continuous gas phase dehydration of glycerol into acetol.[26] At a remarkably low hydrogen pressure (14 bar) and at 473 K, a 55% conversion was achieved in 24 hours, the selectivity into 1,2-PDO being 85% (Table 3, entry 1). The authors then focused on the reduction of by-products formation.[27] A continuous reaction in vapour phase into a packed-bed reactor was implemented in this purpose. To reduce the scavenging of glycerol for hydrogen, it was recommended to work under hydrogen flow, even when dehydration products such as acetol are targeted. Degradation reactions of this latter product can be limited by minimizing its concentration and by increasing the dilution of the glycerol feed. The formation of cracking products such as ethylene glycol can be avoided by diminishing the hydrogen pressure.

Liang *et al* focused on the preparation of high surface area (up to 88 $m^2.g^{-1}$) Cu-Cr catalysts using a carbon template.[28] The authors varied the molar ratio Cu/Cr from 5 to 0.2 and observed the highest conversions (> 50% in 10 hours) and selectivities into 1,2-PDO (>96%) for catalysts with < 0.5 Cu/Cr ratios (Table 3, entry 2). Consequently, the surface area does not seem to be an important parameter, as the catalysts with Cu/Cr ratios of 0.2 and 0.5 have BET surfaces of 33 and 88 $m^2.g^{-1}$, respectively. Yi *et al* performed a similar study[29] and within their conditions, the catalyst with a Cu/Cr ratio of 0.5 was also the most efficient. Starting from pure glycerol, they claimed a 80% conversion and a 84% selectivity in 1,2-PDO

after 12 hours (Table 3, entry 3). They attributed these highest performances to the highest content of the $CuCr_2O_4$ phase in the reduced catalyst.

Table 3: Batch experiments in the presence of copper-chromite catalysts

N°	Catalyst	mol_{cat}/mol_{gly} (%)	Gly conc (wt%)	P (bar)	T (K)	Time (h)	Conv (%)	Sel 1,2-PDO (%)	ref
1	$(CuO)_x(Cr_2O_3)_y$	-	80	14	473	24	55	85	[25]
2	Cu-Cr Cu/Cr=0.5	-	40	42	483	10	51	97	[28]
3	Cu-Cr Cu/Cr=0.5	-	100	80	493	12	80	84	[29]
4	Cu-Cr(Ba)	-	20[a]	52	493	5	34	84	[30]

[a] reaction in 2-propanol

Rode *et al* compared the performances of Cu-Cr catalysts in batch and continuous experiments to evaluate the influence of the type of process using 2-propanol as a solvent.[30] The catalysts were obtained by a coprecipitation method and a promoter (Al, Zn or Ba) was added during the preparation up to 30 wt% of the solid. Each promoter increased both the selectivity and conversion compared to the Cu-Cr catalyst, but Ba was slightly more efficient. Its role would be to prevent the catalyst from sintering by the formation of a $BaCrO_4$ phase but also to increase the total acidity of the material, which facilitates the first dehydration step into acetol.[31] This catalyst gave a 34% conversion after 5 hours in batch, with a good selectivity of 84% (Table 3, entry 4). The authors evaluated the performances of this catalyst in a trickle-bed reactor. After optimisation of the reaction conditions, 74% conversion of glycerol was achieved with 1,2-PDO selectivity of 91%. The catalyst was remarkably stable as no decrease of the conversion was observed after more than 800 hours. The authors have also prepared a nanostructured Cu:Al catalyst by coprecipitation and compared their performances with Cu-Cr catalysts, also obtained by a coprecipitation method.[32] The Cu:Al catalyst was more active and more selective than the Cu-Cr catalysts. The glycerol conversion after 5 hours depended on the solvent (47% in isopropanol and 38% in water) and the selectivity was around 90%. These better catalytic abilities were suggested to be related to a higher amount of acidic sites, hence leading to a faster dehydration of glycerol into acetol, and to the presence of Cu^+ species that would inhibit the sintering of the Cu particles and thus stabilize the nanoparticles. Interestingly, the glycerol concentration in water can be increased

to 60%, leading to a 45% conversion in 5 hours without affecting the selectivity. One should mention that the catalytic activity decreased slightly each time it was recycled (2 recycling performed).

1.1.3 Copper-zinc catalysts

The first mention in the literature of the use of a copper-zinc catalyst for the hydrogenolysis of glycerol is due to Chaminand *et al*.[11] Given the high loading of catalyst and the moderate conversion (19%) obtained after 90 hours, the activity was low, although the selectivity in 1,2-PDO was almost total (Table 4, entry 1). Liu *et al* then developed a series of catalysts, prepared by coprecipitation, varying the Cu/Zn molar ratio from 0.6 to 2.0.[33] Bulk CuO was found to be moderately active but quite selective for the conversion of glycerol into 1,2-PDO, while the use of ZnO did not allow obtaining hydrogenolysis products. The dehydration of glycerol into acetol was thus attributed to the acid sites of ZnO while the hydrogenating properties were assigned to the Cu surface. The catalyst was denominated Cu-ZnO, even when no pre-reduction under hydrogen was effected. XRD analysis showed initially the presence of CuO and ZnO, but Cu^0 crystallites were observed after the reaction, corresponding to the reduction of CuO. The conversion was found to be enhanced by smaller ZnO particle sizes, while the use of a pre-reduced Cu-ZnO catalyst (molar ratio Cu/Zn=1) greatly increased the selectivity into 1,2-PDO from 29 to 84% at similar conversions in 12 hours (Table 4, entry 2-3). The initial dehydration step was thus proposed to be the rate-limiting step. In the pre-reduced catalyst, the Cu particles were smaller and high selectivity into 1,2-PDO was associated to small Cu particles. The authors however questioned this proposed mechanism in a recent paper.[34] They indeed show that some 1,2-PDO can be obtained in absence of added hydrogen and proposed a dehydrogenation of glycerol into glyceraldehyde as the first step of the reaction.

Lingaiah *et al* have also studied Cu-ZnO catalysts prepared at various Cu/Zn weight ratios by coprecipitation (Cu-Zn 40:60, 50:50, 60:40 and 70:30).[35] The most active was the catalyst with a Cu-Zn weight ratio of 50:50. The performances of this catalyst (37% conversion in 16 hours, 92% selectivity, Table 4, entry 4) were similar to the ones of the catalyst developed by Liu *et al*[33] at the same molar ratio. The authors also suggested that dehydration of glycerol into acetol was the rate-determining step, since the conversion decreased at low Zn weight ratios. Here, the higher activity of the catalyst was related to

smaller size of metallic Cu particles (33 nm for the Cu-Zn weight ratio of 50:50). The authors also suggested that there was a relationship between Cu dispersion and catalytic activity, but the nature of this relationship is unclear since the highest activity was not achieved with the maximal Cu dispersion.

Table 4: Batch experiments for copper-zinc catalysts

N°	Catalyst	mol_{cat} /mol_{gly} (%)	Gly conc (wt%)	P (bar)	T (K)	Time (h)	Conv (%)	Sel 1,2-PDO (%)	ref
1	CuO/ZnO	50	19	80	453	90	19	100	[11]
2	Cu-ZnO[a] unreduced Cu/Zn=1	4.61	20	42	473	12	17	29	[33]
3	Cu-ZnO[a] prereduced Cu/Zn=1	4.61	20	42	473	12	22	84	[33]
4	Cu-ZnO[a] Cu/Zn=1.03	-	20	20	473	16	37	92	[35]
5	Cu/ZnO/Al_2O_3[a] 32.3 wt% Cu	2.34	60	50	473	10	20	80	[36]
6	Cu/Zn/Al 1:1:4[b] hydrotalcite type	-	80	13.8	473	24	48	94	[37]
7	CuO/ZnO[c]	0.65	100	50	473	7	46	90	[38]
8	Cu/ZnO[a]	0.72	90	50	493	6	84	81	[39]
9	Cu/ZnO/Ga_2O_3[a]	0.56	90	50	493	6	96	92	[39]

[a] prepared by a coprecipitation method; [b] prepared by an ion-exchange method; [c] prepared by an oxalate gel method

Zhu *et al* performed a screening of various catalysts, among which a Cu/ZnO/Al_2O_3 prepared by coprecipitation.[36, 40] This catalyst gave the best selectivity into 1,2-PDO (80%) with moderate conversion (20%) in 10 hours (Table 4, entry 5). Then, they developed a continuous process to convert solvent-free glycerol in 1,2-PDO. The conversion was almost total (97%) with a quite good selectivity in 1,2-PDO (73%) at atmospheric H_2 pressure. The selectivity was increased up to 92% by increasing the pressure at 6.4 bar (Table 5, entry 1). This was explained by an increase of the hydrogenation rate of acetol at higher H_2 pressure. However, no information was furnished about the lifetime of the catalyst.

Dalai *et al* focused on mixed-metal oxides obtained from hydrotalcite precursors prepared by the substitution of magnesium ions with copper or zinc cations.[37] The catalysts

were prepared by coprecipitation, and reduced under hydrogen prior to the reaction. Almost no conversion was achieved in the presence of Mg/Al and Zn/Al mixed-metal oxide catalysts and only traces of acetol were detected. The introduction of copper allowed converting the glycerol in the range of 48-69%, with selectivity into 1,2-PDO between 45 and 94% in 24 hours. The best result was obtained with a Cu:Zn:Al ratio of 1:1:4, giving 48% conversion in 24 hours and 94% selectivity (Table 4, entry 6). This latter catalyst was the one with the highest surface area, due to the presence of higher amounts of Al_2O_3 according to the authors. Moreover the analysis of the acido-basic properties of this catalyst indicated that strong acid sites were present in large amount together with weak basic sites. The reusability of the catalyst has been studied. Although the conversion was divided by two during the second run, the selectivity was maintained constant. The authors suggested that the loss of activity was caused by pore blockage in the spent catalyst. It must be underlined that the catalyst was as efficient with pure or crude glycerol.

Table 5: Continuous experiments in the presence of copper-zinc catalysts

N°	Catalyst	m (g)	P (bar)	T (K)	Hourly velocity (h^{-1})	Gly conc (wt%)	Conv (%)	Sel 1,2-PDO (%)	Ref
1	$Cu/ZnO/Al_2O_3$ [a] 32.3 wt% Cu	n.s.	1 6.4	473 463	WHSV 0.08	100	97 96	73 92	[36]
2	$Cu/ZnO/Al_2O_3$ [a] prereduced Cu:Zn:Al 1:1:0.5	3	40	493	LHSV 4.6	80	81.5	93	[41]

n.s.: not specified; [a] prepared by a coprecipitation method; no data were provided concerning the time on stream

Zhou *et al* screened in continuous processes Cu-ZnO-Al_2O_3 catalysts prepared by coprecipitation with various Cu:Zn:Al molar ratios.[41] The catalyst with the 1:1:0.5 molar ratio was the most active, with a conversion of 81.5% and a selectivity of 93% (Table 5, entry 2). Yin, Wang *et al* extended the investigation to other metallic oxides (ZrO_2 and TiO_2) and prepared various $Cu/ZnO/MO_x$ catalysts by coprecipiation which were evaluated in the gas phase hydrogenolysis of glycerol.[42] Whatever the catalyst and the temperature (513-573 K), the conversion of a 20 wt% feed of glycerol was complete under 1 bar of hydrogen. Under these reaction conditions, high selectivity in acetol (around 80%) was achieved at 513 K for

Cu:Zn:M ratio of 1:2:2 whatever the oxide (M = Zr, Ti) while the selectivity in 1,2-PDO was less than 20%. Moreover, no information about the yields was reported.

Claus *et al* developed a new preparation of CuO/ZnO catalysts *via* an oxalate gel method.[38] This catalyst was as selective (90%) as a reference catalyst prepared by coprecipitation, but almost 3 times more active, 46% of pure glycerol being converted in 7 hours (Table 4, entry 7). The copper surface area, which is doubled in the oxalate gel catalyst (30.1 $m^2.g^{-1}$) compared to the reference catalyst (16.7 $m^2.g^{-1}$), is the proposed reason for the increased activity as previously reported by the same authors.[22] Despite these excellent initial performances, the recycling of the catalyst yielded to disappointing results, since only 10% of the glycerol was converted. The loss of activity was explained by a significant increase of the copper crystallite size from 6.3 to 38.2 nm (and thus a decrease in the copper surface area to 5.3 $m^2.g^{-1}$) together with the growth of ZnO particles after the reaction. Water, produced by the dehydration of glycerol into acetol was proposed to be responsible for the catalyst deactivation. Indeed, the final size of the copper crystallites doubled between two experiments using as a solvent 1,2-butanediol (47.5 nm) and water (75.6 nm), respectively. The authors thus elaborated a new strategy to prevent the deactivation, by modifying the copper-zinc catalyst prepared by coprecipitation with gallium oxide, in order to prevent the growth of the Cu particles during the reaction.[39] From SEM analysis, no changed in the morphology occurred during the reaction for the gallium-stabilized catalyst. For the hydrogenolysis of glycerol, a promotion effect of gallium oxide can be observed, as the conversion increased from 84 to 96% in 6 hours at 493 K compared to a Cu/ZnO catalyst. The selectivity was slightly above 80% for both catalysts (Table 4, entries 8-9). Recycling experiments showed the expected deactivation of the Cu/ZnO catalyst, while the $Cu/ZnO/Ga_2O_3$ catalyst exhibited the same performances even after four runs. The authors assumed that this particular stability of the catalyst is due to the separation of the copper particles by gallium oxide or mixed gallium-zinc oxide.

1.1.4 Bimetallic copper-based catalysts

In some studies, copper has been used in association with a second metal. The first copper-based bimetallic catalysts for the glycerol hydrogenolysis were elaborated by Montassier *et al* in 1991.[43] Nevertheless, a Raney® copper catalyst modified with ruthenium was 5 times less active than before the addition of the second metal and the authors did not

described a positive effect on the selectivity into 1,2-PDO. This strategy was abandoned until recently: Zhang *et al* developed Cu-Ru catalysts supported on multi-wall carbon nanotubes (MWCNTs).[44] A Cu/MWCNTs catalyst was first obtained by mechanical mixing of the copper precursor and the nanotubes and treatment of the solid under argon at 573 K for 3 hours. Ruthenium was added by the exchange method and the Cu-Ru/MWCNTs catalyst was reduced under a H_2/Ar flow at 573 K for 1 hour. At 473 K and under 40 bar H_2, the Cu/MWCNTs catalyst lead to classical results for copper catalyst (31% conversion, 91% selectivity, Table 6, entry 1). The promotion effect of ruthenium was more than significant since in the same conditions a nearly full conversion was achieved with a high selectivity (86%, Table 6, entry 2). Ru was shown to form tiny clusters highly dispersed at the surface of the material, and no interactions between Cu and Ru were found. As the resulting products distribution was close to the one obtained with the Cu/MWCNTs catalyst (no gaseous cracking products), the hydrogenolysis of glycerol was suggested to take place on the copper particles. The increase of activity would be due to the spillover of hydrogen on the Ru particles toward the Cu active sites. The works of Liu *et al* can be related to the previous study, as the authors developed a 10wt% Cu-Ru@CNT/SiO_2 catalyst (among others) for glycerol hydrogenolysis.[45]

Table 6: Batch experiments for other bimetallic copper catalysts

N°	Catalyst	mol_{cat} /mol_{gly} (%)	Gly conc (wt%)	P (bar)	T (K)	Time (h)	Conv (%)	Sel 1,2-PDO (%)	ref
1	Cu/MWCNTs[a]	2.72	80	40	473	6	31	91	[44]
2	Cu-Ru/MWCNTs[a]	2.28 (Cu + Ru)	80	40	473	6	>99	86	[44]
3	Ni/Al_2O_3-CuCr[b]	-	n.s.	14-17	473	8 20	32 47	94 96	[46]
4	CuAg/Al_2O_3 Cu:Ag 7:3	3.00 (Cu + Ag)	50	36	473	10	27	96	[47]

n.s.: not specified; [a] multi-wall carbon nanotubes; [b] prepared by impregnation

Based on a copper-chromite catalyst, Marinoiu *et al.* prepared bimetallic catalysts after addition of nickel, either by mechanical admixture of an active nickel catalyst or by incipient wetness impregnation of a nickel salt.[46] At a mass ratio Ni/Cu below 0.03, the selectivity into 1,2-PDO was increased (87 and 94% for the mechanical mixing and impregnation

catalysts, respectively) compared to the commercial copper-chromite catalyst (67%) with similar conversion for the impregnated catalyst (32%). The catalyst prepared by mechanical mixing exhibited lower conversion (23%) than the commercial catalyst (34%). At longer reaction times (20 hours), a 47% conversion was reached with the same selectivity (Table 6, entry 3).

In the direct line of their previous work on Cu/Al_2O_3 catalysts,[18] Zhang *et al* dealt with the challenge of obtaining a very high selectivity into 1,2-PDO without any pre-reducing step of the catalyst under hydrogen.[47] Several copper bimetallic catalysts were prepared by incipient wetness impregnation of an alumina (γ-Al_2O_3) support. Among the catalysts tested, CuCr, CuNi and CuCo showed very little activities. CuZn was slightly active (6% conversion in 10 hours), and only CuAg was found to be reasonably active with a 27% conversion in 10 hours and a very high selectivity in 1,2-PDO (Table 6, entry 4). Ag/Al_2O_3 (8% conversion) was surprisingly more active than Cu/Al_2O_3 (2% conversion). The synergic effect between copper and silver was evidenced in the $CuAg/Al_2O_3$ catalyst. From TPR analysis it was demonstrated that the role of silver was to lower the reduction temperature of the Cu species, this reduction being even feasible *in situ*. XPS analysis of Cu species confirmed the presence of metallic copper in the spent catalyst, and the spectrum was identical to the one of a reduced catalyst, supporting the *in situ* reduction. Silver was also found to promote the dispersion of copper particles on the support from XRD analysis. Other acidic supports were tested (zeolites HT, HZSM-5 and Hβ), but very low conversions were achieved (no more than 2%). Strong metal support interactions were evidenced as the TPR analysis showed an enlargement of the reduction zone.

1.2 Nickel-based catalysts

Nickel was firstly employed for glycerol hydrogenolysis as a Raney® Ni catalyst by Montassier and was neither very active nor very selective into 1,2-PDO.[12, 13] It was considered again in 2005 by Perosa and Tundo.[48] After 20 hours at 463 K and 100 bar H_2, the conversion of pure glycerol was 63% with 77% selectivity into 1,2-PDO (Table 7, entry 1).

Table 7: Batch experiments in the presence of heterogeneous nickel catalysts

N°	Catalyst	mol_{cat}/mol_{gly} (%)	Gly conc (wt%)	P (bar)	T (K)	Time (h)	Conv (%)	Sel 1,2-PDO (%)	ref
1	Raney® Ni	39	100	100	463	20	63	77	[48]
2	Raney® Ni	n.s.	80	14	473	24	50	53	[25]
3	Ni/C	n.s.	80	14	473	24	40	69	[25]
4	Ni/SiO_2-Al_2O_3	n.s.	80	14	473	24	45	65	[25]
5	Ni/SiO_2-Al_2O_3[b]	1.4	n.s.	25	473	8	30	98	[49]
6	10 wt% Ni/NaX	7.8	25	60	473	10	94.5	72	[50]
7	10 wt% Ni/C	2.9	25	50	473	6	43	76	[51]
8	Ni-Ce/C[c]	2.9	25	50	473	6	90	66	[52]
9	Raney® Ni	n.s.	10	1[a]	453	1	100	25	[53]

n.s.: not specified; [a] N_2 pressure; [b] commercial catalyst with the following composition (in wt%): 17.73 wt% Ni, 5.7 wt% Cu, 1.7 wt% Mn, 45.5 wt% SiO_2, 22.48 wt% Al_2O_3; [c] 10 wt% Ni and 1 wt% Ce

In 2005, Suppes *et al* compared the activity of various nickel catalysts reduced at 573 K for 4 hours prior to the reaction.[25] At 473 K and 14 bar H_2 for 24 hours, Raney® nickel exhibited the best conversion (50%) and the lowest selectivity (53%, Table 7, entry 2). Nickel supported on carbon or silica-alumina were more selective (>65%) but less active, leading to conversions of 40% and 45%, respectively (Table 7, entries 3-4). In 2009, Marinoiu *et al.* focused on Ni/SiO_2, Ni/C and Ni/SiO_2-Al_2O_3 catalysts.[49] Only the latter one was active after it was reduced at 553 K and 10 bar H_2 for 4 hours. At 473 K and 25 bar H_2, 30% conversion were achieved with an excellent 98% selectivity (Table 7, entry 5). Nevertheless the copper (5.7 wt%) still present in the catalyst may play a role. Xu *et al* were interested in nickel catalysts supported on silica, alumina and various zeolites (NaMOR, NaZSM-5, NaA, NaX).[50] A nickel precursor was impregnated on the supports to reach a 10 wt% loading, dried, and reduced with a concentrated solution of KBH_4. After 10 hours at 473 K and 60 bar H_2, glycerol was moderately converted in the presence of Ni/NaMOR (14%), Ni/NaZSM-5 (48%), Ni/NaA (65%) and Ni/SiO_2 (57%) or almost completely in the presence of Ni/γ-Al_2O_3 (97%) or Ni/NaX (94.5%). Only this latter catalyst yielded to a good selectivity to 1,2-PDO (up to 72%, Table 7, entry 6). As reported with the copper-based catalysts, glycerol was supposed to be dehydrated into acetol over the acid sites of the zeolite. It was shown that the conversion increased together with the number of strong acid sites and that the selectivity into 1,2-PDO was optimal with an appropriated number of acid sites. The stability of the catalyst

was not investigated. The authors have equally investigated nickel supported on activated carbon catalysts and were particularly interested in the effects of different pretreatments.[51] It was demonstrated that the highest activity has been achieved with catalyst bearing highly dispersed nickel and residual acidity generated from oxygen-containing surface groups (Table 7, entry 7). To further increase the performances of this Ni/C catalyst, the authors introduced various promoters (Ce, Cu, Co, Sn, Zn, Al and Fe at 1 wt%) by impregnation onto the solid.[52] The materials were used for the catalytic reaction in the same conditions. Cobalt and tin inhibited the reaction (35% and 34% conversion, respectively), while the conversion was slightly enhanced by addition of copper (57.5%), zinc (66%), alumina (73%) or iron (68%) with selectivites above 70%. Cerium sharply impacted the conversion (90%) but the selectivity to 1,2-PDO was lowered to 66% (Table 7, entry 8). This was linked to the fact that cerium strongly raised the acidity of the material, improved the reducibility of the metallic species and could accelerate the hydrogenation of intermediate acetol.

Surprisingly, Dai *et al* reported the total conversion of a 10 wt% glycerol solution at 453 K under nitrogen atmosphere in 1 hour. The selectivity to 1,2-PDO was 25% (Table 7, entry 9) together with EG (32%).[53] It was suggested that a part of the glycerol underwent aqueous phase reforming into gaseous products to provide the hydrogen necessary to the reaction.

1.3 Cobalt-based catalysts

Until 2009, no cobalt catalyst was applied to the field of glycerol hydrogenolysis. This might be due to the fact that cobalt supported on silica was presented as an inactive catalyst by Montassier *et al*.[12, 13] Shen *et al.* prepared cobalt catalysts supported on magnesium oxide. MgO was calcined at 873 K for 4 hours prior to the addition of the metal by a deposition-precipitation method.[54] The resulting solid was calcined at 873 K for 4 h and reduced at 623 K for 1 h. At 473 K and 20 bar H_2 for 9 h, 45% glycerol conversion and 42% selectivity into 1,2-PDO were obtained (Table 8, entry 1). The authors have also developed cobalt nanoparticles and nanowires containing ruthenium (Ru/Co=0.025) for the glycerol hydrogenolysis.[55] At 493 K and 30 bar H_2 for 7 h, both materials gave moderate conversions below 40% and similar selectivities around 55% (Table 8, entries 2-3). CoNi nanowires were synthesised similarly and tested in the same conditions.[56] Interesting conversion (61%) and

selectivity (63%) were reported (Table 8, entry 4). Alternatively, other Co-based nanomaterials were synthesised by Yuan *et al.*, but the performances are lower for glycerol hydrogenolysis.[57]

Table 8: Batch experiments in the presence of supported cobalt catalysts

N°	Catalyst	mol_{cat}/mol_{gly} (%)	Gly conc (wt%)	P (bar)	T (K)	Time (h)	Conv (%)	Sel 1,2-PDO (%)	ref
1	15 wt% Co/MgO[a]	1.20	10	20	473	9	45	42	[54]
2	Co nanoparticles	n.s.	10	30	493	7	32	57	[55]
3	Co nanowires	n.s.	10	30	493	7	38	54	[55]
4	$Co_{70}Ni_{30}$ nanowires	n.s.	10	30	493	7	61	63	[56]

n.s.:not specified; [a] calcined at 873 K

2. Noble metal catalysts

2.1 Ruthenium-based catalysts

Despite the constraints inherent to its promotion of excessive bonds breaking, ruthenium has been widely considered because its initial activity was superior by more than one order of magnitude to the one of other metals in Montassier's study.[13]

2.1.1 Ruthenium supported on activated charcoal

Indeed, Montassier *et al.* kept investigating the reaction with this metal and tried to limit its reactivity by poisoning the metal with sulphur.[43] The initial selectivity into 1,2-PDO for a 10 wt% Ru/C catalyst at 483 K under 60 bar of hydrogen was below 15%, but the amount of gaseous by-products initially formed was reduced compared to the 10 wt% Ru/SiO_2 catalyst. Ethylene glycol was the major product. The sulfurized Ru/C (S-Ru/C) catalyst was obviously much less active (by a factor 50), but the initial selectivity into 1,2-PDO jumped to 79%. Kinetic studies for Ru/C and S-Ru/C catalysts were more recently

implemented by Shanks *et al*.[58, 59] They found that the reaction rates of glycerol, PDO and EG were affected by the pH. Moreover, sulfur modification of the ruthenium catalyst affected the apparent activation energy of the glycerol reaction.

In 2005, Tomishige *et al.* took up the torch with rigorous and extensive works.[60-63] Several carbon supported metallic catalysts (Ru, Rh, Pd, Pt) at a 5 wt% loading were compared without any pretreatment. Among them, Ru/C showed again the best activity but the lowest selectivity into 1,2-PDO. Nevertheless, with an inorganic solid exchange resin (Amberlyst 15) as a co-catalyst, a moderate conversion (33%) together with an acceptable selectivity (60%) was achieved under mild conditions (393 K, 40 bar, Table 9, entry 1). Other solid acid co-catalysts (various zeolites, sulfated zirconia, tungstic acid) have been evaluated but none of them reached the performances of the Amberlyst. It was proposed that the resin catalysed the dehydration of glycerol into hydroxyacetone (acetol), this intermediate being then hydrogenated on the metal catalyst. In the presence of H_2SO_4 (aq), lower yields were achieved due to the lower glycerol dehydration activity of this acid compared to Amberlyst. On the other hand using HCl (aq) reduced strongly the reaction rate of hydrogenation of the acetol formed intermediately.[61] The authors then focused on the preparation of Ru/C catalysts.[62] They evaluated a range of carbon supports, the ruthenium salt used for the impregnation and the conditions of the pre-treatment to design a battery of catalysts. Best results were obtained by using $Ru(NO)(NO_3)_3$ precursor deposit on low surface area active carbon. The catalyst was treated under argon at 573 K in order to get highly dispersed particles. A conversion superior to 20% was reached together with a remarkable 77% selectivity in the presence of the acidic resin, at 393 K and under a pressure of 80 bar for 10 hours (Table 9, entry 2). Unfortunately this resin is not stable at high temperature and the use of Amberlyst70, which allowed working at 453 K, exhibited higher conversion and selectivity to 1,2-PDO (49% and 70% respectively, Table 9, entry 3). Besides, the catalytic system is stable over 3 cycles.[63] Whatever the catalyst, the selectivity in 1,3-PDO was lower than 8%.

On the basis of these works, some authors tried to enhance the performances of the bifunctional catalytic systems. Using the same resin and a commercial 5 wt% Ru/C catalyst (without any pretreatment), Bolado *et al.* attempted to sequence the dehydration and the hydrogenation steps of the hydrogenolysis reaction.[64] Unfortunately, this had no positive influence on the selectivity and it even entailed a decrease of the conversion. Lingaiah *et al.* directed their research effort in the development of new acidic co-catalysts.[65] Glycerol was

reacted with a commercial 5 wt% Ru/C catalyst (not pretreated) at 453 K and under 60 bar H_2 pressure in the presence of niobium oxide, tungstophophoric acid supported on zirconium oxide (TPA/ZrO_2), cesium-exchanged TPA (CsTPA) and CsTPA supported on zirconium oxide (CsTPA/ZrO_2). Whatever the co-catalyst, the selectivity in 1,2-PDO was in the range of 60-70%. The conversion was much more important with niobium oxide or TPA/ZrO_2 (slightly below 45%, Table 9, entries 4-5) than with the cesium-exchanged co-catalysts (best 25%, data not shown). The conversion was correlated with the density of acid sites of the co-catalyst and a synergetic effect between the acid and the metal catalyst was put forward.

Table 9: Hydrogenolysis of glycerol ([Gly] = 20 wt%) with different Ru/C catalytic systems

N°	Catalyst	mol_{cat}/ mol_{gly} (%)	P (bar)	T (K)	Time (h)	Conv (%)	Sel 1,2-PDO (%)	ref
1	5 wt% Ru/C[a] + Amberlyst 15	0.2	40	393	10 40	12 33	58 60	[60]
2	5 wt% Ru/C[b] + Amberlyst 15	0.2	80	393	10	21	77	[62]
3	5 wt% Ru/C[b] + Amberlyst 70	0.02	80	453	10	49	70	[63]
4	5 wt% Ru/C[a] + Nb_2O_5	1.4	60	453	8	45	61	[65]
5	5 wt% Ru/C[a] + TPA/ZrO_2[c]	1.4	60	453	8	44	64	[65]
6	5wt% Ru/CNTs	0.3[d]	20	473	12	42	60	[66]

[a] commercial catalyst (S_{BET}=485 $m^2.g^{-1}$); [b] home-made catalyst (S_{BET}=250 $m^2.g^{-1}$); [c] TPA: tungstophosphoric acid; [d] 40 wt% glycerol concentration.

Alternatively, the alkaline promotion of a Ru/C catalyst has been attempted by Davis and Maris.[67] In the presence of base, the rate of glycerol hydrogenolysis was significantly enhanced, and the selectivity towards EG decreased dramatically. However this was not in favour of 1,2-PDO, as the main product was lactic acid formed in moderate to high selectivities.

Graphite and carbon nanotubes supported ruthenium catalysts were evaluated in glycerol hydrogenolysis under neutral conditions.[66] Ru/graphite exhibited lower activity in comparison to active carbon supported catalyst. On the other hand, Ru nanoparticles supported on nanotubes showed high performances for glycerol hydrogenolysis to 1,2-PDO

and EG (60% and 20% selectivity, respectively) at a moderate conversion (40%, Table 9, entry 6). The authors clearly showed that the mean size of Ru particles played a significant role in the glycerol conversion and product selectivities.

2.1.2 Ruthenium catalysts using alternative supports

As previously mentioned, first trials are due to Montassier *et al.* with a 10 wt% Ru/SiO_2 catalyst, very active but poorly selective.[12, 13] For almost 20 years, no other supports than carbon were investigated for ruthenium catalysts in glycerol hydrogenolysis. In 2008, Kozhevnikov *et al.* presented polyoxometalates impregnated with Ru, namely 5 wt% $Ru/Cs_{2.5}H_{0.5}[PW_{12}O_{40}]$ (Ru/CsPW).[68] The solid inorganic salt brought the acid promotion which is necessary to carry out the reaction. Under mild pressure conditions (493 K, 5 bar), 21% conversion and an outstanding 96% selectivity to 1,2-PDO were achieved (Table 10, entry 1). However the catalyst underwent deactivation as a plateau was reached at 30% conversion after 14 hours. The reduction of tungsten in the support would provoke this deactivation.

Simultaneously, Chen *et al.* published an extended study on the support effect for ruthenium catalyzed hydrogenolysis of glycerol.[69] They did not introduce an acid co-catalyst and completed the reaction at 453 K and under 50 bar H_2 for 12 hours. All supported Ru catalysts were prereduced in the autoclave under 50 bar H_2 and 473 K for 8 hours prior to the reaction. Conversions obtained with silica (3%), NaY zeolite (11%) and γ-Al_2O_3 (34%) supported catalysts did not allow outshining the results achieved with carbon support (43% conversion). However titanium dioxide supported ruthenium exhibited an outstanding conversion of 90%, although the selectivity into 1,2-PDO was as low as 20% together with 41% selectivity to EG (Table 10, entry 2). After optimization of the reaction conditions, moderate selectivity (48%) at a 66% conversion was reached (Table 10, entry 3). The catalytic activity did not seem to correlate with the reduction degree of Ru or with the surface area of the catalyst. On the contrary, there was a good agreement between particle sizes and reactivity, the smaller the particles are, the higher the activity is. This was particularly observed with the TiO_2 support for which the elevation of growth in Ru particles size and the strong metal-support interaction (SMSI) induced partial covering of Ru particles by TiO_2 species. This latter one influenced also the selectivity of the reaction. In addition, a slight aggregation of the Ru particles was observed for each catalyst after the reaction. The same

group has also analysed the effect of base additives on the activity.[70] Both activity and selectivity were claimed to be greatly ameliorated in alkaline conditions and it was suggested that the base catalyzed the initial dehydrogenation of glycerol to glyceraldehyde which was further hydrogenated to 1,2-PDO. The formation of LA usually observed in alkaline conditions was not mentioned.

Table 10: Batch experiments for supported ruthenium catalysts with alternative supports

N°	Catalyst	mol_{cat}/mol_{gly} (%)	Gly conc (wt%)	P (bar)	T (K)	Time (h)	Conv (%)	Sel 1,2-PDO (%)	ref
1	5 wt% Ru/CsPW[a]	0.9	20	5	423	10	21	96	[68]
2	3.6[b] wt% Ru/TiO_2[c]	0.3	20	50	453	12	90	21	[69]
3	3.6[b] wt% Ru/TiO_2[c]	0.3	20	30	443	12	66	48	[69]
4	5 wt%Ru/γ-Al_2O_3[c]	0.03	100	80	513	5	69	38	[71]
5	5 wt% Ru/SiO_2[d]	0.03	100	80	513	5	22	60.5	[71]
6	5 wt% Ru/ZrO_2[d]	0.03	100	80	513	5	41	60.5	[71]
7	5 wt% Ru/TiO_2-IM[c]	0.3	20	60	453	8	31	59	[72]
8	5 wt% Ru/TiO_2-DP[e]	0.3	20	60	453	8	44	58	[72]
9	2 wt% Ru/TiO_2-DP[e]	0.1	20	60	453	8	46	63	[72]

[a] CsPW: $Cs_{2.5}H_{0.5}[PW_{12}O_{40}]$; [b] value calculated on the basis of the experimental protocol; [c] precursor $RuCl_3$,IM= impregnation method; [d] precursor $RuNO(NO_3)_3$; [e] DP = deposition-precipitation method

Still in 2008, the community of the ruthenium supported catalysts applied to the glycerol hydrogenolysis was equally diversified thanks to He *et al.*[73] As in the aforementioned study, carbon and alumina supports were tested, but zirconium oxide was additionally investigated. Lemonidou *et al.* were also interested in the comparison of different oxide supports, that had been nonetheless already experienced in previous works: SiO_2, γ-Al_2O_3 and ZrO_2.[71] Two different ruthenium precursors were evaluated for the support impregnation: ruthenium chloride ($RuCl_3$) and ruthenium nitrosyl nitrate ($RuNO(NO_3)_3$). The catalysts were calcined at 393 K for 3 h. The authors noticed that the selectivity of the reaction into 1,2-PDO was lower than in the study of Tomishige[63] (70%) whatever the support and EG, 1-propanol and 2-propanol were formed in significant amount (see Table 10, entries 4-6). This could be attributed to the conditions of the reaction which were particularly harsh as pure glycerol was reacted at 513 K under 80 bar H_2 for 5 h. The Ru/γ-Al_2O_3 catalyst was the most active material (69% conversion) when prepared from $RuCl_3$ but it also

exhibited the lowest selectivity (38%). It is interesting to note that its activity was significantly decreased (27% conversion) when the nitrosyl nitrate precursor was used. The difference between the two catalysts was attributed to the residual presence of Cl^- ions incorporated in γ-Al_2O_3 when $RuCl_3$ was used as the precursor. These ions increased the acidity of the support, and this could be the cause of the higher activity: indeed a correlation was established between the yield of hydrogenolysis products and the total acidity of the catalyst. On the other hand, this increased activity would also favour the hydrogenolysis of 1,2-PDO, leading to propanols formation. Ru supported on silica was the most selective (65%) at 20% glycerol conversion when the precursor was $RuNO(NO_3)_3$. Moreover, Ru/ZrO_2 exhibited also high selectivity to 1,2-PDO (*ca* 60%) but with slightly higher TOF (1249 and 996 for ZrO_2 and SiO_2 supports, respectively). Optimization of the reaction conditions for the Ru/SiO_2 catalyst has been described recently.[74]

Lingaiah *et al.* have deeply investigated the surface and structural properties of different Ru/TiO_2 catalysts prepared by impregnation (IM) or deposition-precipitation (DP) methods with a $RuCl_3$ precursor.[72] The DP method consists in an exclusive precipitation on the support of $Ru(OH)_3$ species: the goal is to limit the incorporation of chloride ions into the support. At a 5 wt% metal loading, the reduced DP catalyst exhibited a slightly better conversion (44%) than the reduced IM catalyst (31%) with a similar selectivity to 1,2-PDO (below 60%) at 453 K and under 60 bar H_2 (Table 10, entries 7-8). The most active catalyst is the one prepared using the DP preparation method, because the reduction of Ru was shown to occur at lower temperatures in this case. This easier reducibility lead to a better dispersion of smaller Ru particles on the TiO_2 support. The authors then demonstrated that a 2 wt% loading was sufficient to reach similar conversion and selectivity (Table 10, entries 8-9), this catalyst having the highest dispersion among those tested. It was shown that the selectivity was not affected by the temperature (up to 473 K) and the pressure (up to 80 bar) while the conversion increased. Last, the use of crude glycerol (presence of inorganic salts) did not impact the performances of the catalyst, which was recycled 3 times without any significant change in conversion or selectivity. XPS, XRD and TEM analysis of the spent catalyst suggested that there were no significant modifications.

2.1.3 Ruthenium bimetallic catalysts

Once again this field of research was initiated by Montassier *et al.* with a Ru-Cu/C bimetallic catalyst.[75] The authors aimed at poisoning the catalyst and limiting the hydrogenolysis reactions towards cracking gaseous products. From this point of view, it was successful: with a sufficient Cu/Ru surface atomic ratio, only liquid phase products (1,2-PDO and ethylene glycol) were initially observed. However the conversion rate was sharply diminished and the initial selectivity into 1,2-PDO was only around 20%.

Table 11: Batch experiments in the presence of supported ruthenium bimetallic catalysts

N°	Catalyst	mol_{cat}/mol_{gly} (%)	Gly conc (wt%)	P (bar)	T (K)	Time (h)	Conv (%)	Sel 1,2-PDO (%)	ref
1	5 wt% Ru/Al_2O_3 + $Re_2(CO)_{10}$ (Ru/Re=1)	0.2	40	80	433	8	53	50	[73]
2	5 wt% Ru/C + $Re_2(CO)_{10}$	0.2	40	80	433	8	59	57	[73]
3	5 wt% Ru/SiO_2 + $Re_2(CO)_{10}$ (Ru/Re=1)	0.2	40	80	433	8	37	52	[76]
4	$Ru\text{-}Re/SiO_2$	0.2	40	80	433	8	52	45	[76]
5	5 wt% Ru/ZrO_2 + $Re_2(CO)_{10}$ (Ru/Re=1)	0.2	40	80	433	8	37	56	[76]
6	$Ru\text{-}Re/ZrO_2$	0.2	40	80	433	8	57	47	[76]
7	Ru-Cu/TMG-BEN[a] (Ru/Cu=3)	0.3	31.5	80	503	18	100	85	[77]
8	5 wt% $(Ru\text{-}Cu)/SiO_2$	0.02	100	80	513	5	39	86	[17]

[a] bentonite exchanged with the cations of tetramethylguanidinium lactate

He *et al.* focused on alternative strategy, based on the promotion of ruthenium catalysts by addition of a rhenium precursor ($Re_2(CO)_{10}$).[73] Commercial 5 wt% Ru/Al_2O_3 and 5 wt% Ru/C catalysts were used without pretreatment, while the 5 wt% Ru/ZrO_2 catalyst was prepared by impregnation with ruthenium chloride, calcined at 623 K in air for 4 h, reduced at 723 K for 4 h and passivated. With 19% conversion and around 35% selectivity after 8 hours at 433 K under 80 bar of H_2, neither the Ru/Al_2O_3 catalyst nor the Ru/ZrO_2 catalyst gave probing results. 30% conversion and 51% selectivity were reported for the Ru/C catalyst. When Re was added into the reaction system, the conversion of glycerol was

significantly increased especially in the case of the Ru/Al_2O_3 catalyst for which the conversion was more than doubled (53% and 19% with and without Re, respectively). A similar effect was observed starting from a Ru/C catalyst. In both cases the selectivity into 1,2-PDO jumped from around 35% to more than 50% (Table 11, entries 1-2). Simultaneously, the selectivity to 1,3-PDO increased (6-13%) while the selectivity to EG decreased (<8%). The field of investigation was extended to other supports (SiO_2, ZrO_2, TiO_2 and zeolites H-ZSM5 and H-β) and to the evaluation of a series of supported bimetallic catalysts prepared by impregnation.[76] The activity of Ru-Re/support bimetallic catalysts exhibited higher activity than Ru/support + $Re_2(CO)_{10}$ systems (Table 11, entries 3-6). Moreover, the 1,2-PDO selectivity was higher than using Ru/support + $Re_2(CO)_{10}$ systems It was suggested that rhenium improved the dispersion of the ruthenium (and so the activity) as well as prevented the aggregation of particles during reaction. Besides, rhenium oxide would act as a solid acid and promote the glycerol dehydration steps, so increasing activity as well as 1,2-PDO selectivity. 1,2-PDO conversion into hydrogenolysis degradation products would also be inhibited in the presence of rhenium species.

A bentonite-supported Ru-Cu bimetallic catalyst was evaluated in the hydrogenolysis of glycerol.[77] The bimetallic catalyst was prepared by successive impregnation-reduction of ruthenium then copper salts. After 18 h at 503 K, full conversion of glycerol was achieved. The best selectivity to 1,2-PDO (85%, Table 11, entry 7) was obtained when the bentonite was exchanged with ionic liquid (tetramethylguanidinium lactate). The modification of the support with ionic liquid was useful to prevent, by stabilization, the metallic particles from growing during the reaction. After 5 runs, the performances of the catalyst were not affected. Vasiliadou and Lemonidou prepared a $Ru\text{-}Cu/SiO_2$ catalyst by impregnation, firstly of a ruthenium salt followed by a calcination step at 773 K for 3 hours, then of a copper salt, the catalyst being finally calcined at 723 K for 3 hours.[17] Prior to the reaction, the catalyst was reduced in a stream of H_2/N_2 at 593 K for 2 hours. After 5 hours at 513 K and 80 bar hydrogen, 39% of the pure glycerol introduced was converted with 86% selectivity (Table 11, entry 8). Compared to a Ru/SiO_2 catalyst used in the same conditions, the conversion was increased by 17% and the selectivity by 25%. A synergy effect between Ru and Cu was evidenced from TPR experiments and was proposed to explain these better performances.

2.2 Rhodium-based catalysts

Although rhodium has been much less employed than ruthenium, because of its lower activity for the glycerol hydrogenolysis,[12, 13] some interesting studies were carried out. Rhodium-based catalysts were studied as they are known to be less efficient in C-C hydrogenolysis reaction in comparison to Ru-based catalysts. In 2004, our group investigated rhodium catalysts supported on various solids.[11] Low conversions were achieved after 168 hours at 453 K and 80 bar in the presence of rhodium supported on carbon (21%), alumina (27%), Nafion (8%) and HY zeolite (3%). A promotion effect of tungstic acid was additionally observed for Rh/C catalyst. Similar phenomenon was observed by Tomishige *et al*.[60] Rh/C was also used in combination with an acidic resin but the activity was low (*ca* 6% conversion in the best conditions).[60, 61] In the presence of Rh/SiO_2 catalysts, the addition of Amberlyst 15 allowed higher activity in the hydrogenolysis of glycerol (14% and 7% with and without Amberlyst, respectively).[78] It was clearly shown that low C-C hydrogenolysis was performed with this catalytic system, as almost no EG was detected, even if some methane was analyzed (8% selectivity). On the other hand a mixture of 1,2-PDO (26%), 1,3-PDO (10%), 1-propanol (42%) and 2-propanol (13%) was obtained due to over-hydrogenolysis (Table 12, entry 1). To tackle this drawback, the authors anticipated the modification of the 4 wt% Rh/SiO_2 catalyst with additives (Re, Mo, W, Mn, V, Zr).[79, 80] The bimetallic catalysts were prepared by impregnation followed by a calcination step at 773 K for 3 hours and were reduced in the autoclave prior to the reaction at 393 K for 1 hour. Only rhenium, molybdenum and tungsten had a positive influence on the activity, but the promotion effect of rhenium was particularly striking, as almost 80% of the glycerol was converted in 5 hours at 393 K and 80 bar H_2 with a moderate selectivity into 1,2-PDO of 42% (Table 12, entries 2-4). Recycling of the $Rh\text{-}ReO_x/SiO_2$ catalyst showed a slow decrease of the conversion while the selectivity remained constant. It must be underlined that this catalyst yielded an unusually high selectivity in 1,3-propanediol (*ca* 15%). 1-propanol and 2-propanol were also formed but almost no degradation products were analysed. The nature of the rhenium species at the surface of the reduced catalyst was studied accurately. XANES analysis revealed that the average valence of Re species was +2.2. EXAFS analysis showed the presence of Re-O single bond and of Re-Rh and Re-Re short bonds.

Table 12: Batch experiments in the presence of supported rhodium catalysts

N°	Catalyst	mol_{cat}/mol_{gly} (%)	Gly conc (wt%)	P (bar)	T (K)	Time (h)	Conv (%)	Sel 1,2-PDO (%)	ref
1	4 wt% Rh/SiO_2 + Amberlyst 15	0.13	20	80	393	10	14	26	[78]
2	Rh-ReO_x/SiO_2 Re/Rh=0.5	0.13	20	80	393	5	79	41.5	[79, 80]
3	Rh-MoO_x/SiO_2 Mo/Rh=0.06	0.13	20	80	393	5	46	32	[79, 80]
4	Rh-WO_x/SiO_2 W/Rh=0.13	0.13	20	80	393	5	34	43	[79, 80]

2.3 Platinum and palladium based catalysts

2.3.1 Platinum-based catalysts

Platinum was firstly considered by Montassier *et al.* as an inactive catalyst for glycerol hydrogenolysis when supported on silica.[12, 13] In 2005, a low activity was reported by Tomishige *et al.* at 453 K and 80 bar with an unreduced 5 wt% Pt/C catalyst[60] as well as at 393 K and 80 bar with reduced 5 wt% Pt/C catalyst or Pt/Al_2O_3 catalyst.[78] Simultaneously, Suppes *et al.* reported the hydrogenolysis of glycerol in the presence of prereduced Pt/C catalyst.[25] After 24 hours at 473 K under 14 bar H_2, 35% glycerol conversion and 83% selectivity into 1,2-PDO were achieved (Table 13, entry 1). In 2007, Davis and Maris reported a moderately active unreduced Pt/C catalyst.[67] Indeed, the reaction took place in the presence of a commercial platinum on carbon catalyst at a 1 wt% glycerol concentration and only 13% conversion were achieved after 5 hours reaction at 473 K under 40 bar H_2, while the selectivity into 1,2-PDO was 79% (Table 13, entry 2). The addition of a basic promoter (CaO or NaOH) enhanced the conversion significantly, but at the expense of the selectivity into 1,2-PDO since lactic acid was formed in alkaline conditions. Addition of ruthenium to form the bimetallic PtRu/C catalyst also increased the activity but this was detrimental to the selectivity and to the mass balance, as well as with a AuRu/C catalyst.[81]

Table 13: Batch experiments in the presence of supported platinum catalysts

N°	Catalyst	mol_{cat}/mol_{gly} (%)	Gly conc (wt%)	P (bar)	T (K)	Time (h)	Conv (%)	Sel 1,2-PDO (%)	ref
1	5 wt% Pt/C	n.s.	80	14	473	24	35	83	[25]
2	3 wt% Pt/C	0.14[a]	1	40	473	5	13	79	[67]
3	2 wt% Pt/Al_2O_3	0.1	20	30	493	20	39	81	[24]
4	2 wt% Pt/MgO	0.1	20	30	493	20	50	81	[24]
5	2 wt% Pt/HT[d]	0.1	20	30	493	20	92	93	[24]
6	2.7 wt% Pt/NaY	0.3	20	n.s.[b]	503	15	85	64	[82]
7	5 wt% Pt/Al_2O_3 + 5 wt% Ru/Al_2O_3[c]	0.3 Ru + Pt	10	14[b]	493	6	50	47	[83]
8	1 wt% Pt/SiO_2-Al_2O_3[e]	0.1	20	45	493	24	20	32	[84]
9	1 wt% Pt/SiO_2-Al_2O_3[e]	0.1	20	45[b]	493	24	27	35	[84]

n.s.: not specified; [a] ratio (surface metal atoms)/glycerol; [b] inert gas pressure; [c] physical admixture (1:1 w/w); [d] hydrotalcite (HT); [e] amorphous silica-alumina

Hou *et al.* prepared solid-basic supported platinum catalysts on hydrotalcite (HT) and magnesium oxide.[24] Moreover alumina, which owns both acidic and basic sites, and acidic zeolites (Hβ and HZSM-5) were tested. The supports were calcined at 673 K for 4 hours, impregnated with the metal, calcined again at 823 K for 2 hours and finally reduced at 523 K. Reactions were performed at 493 K under 30 bar H_2 for 20 hours. The zeolite-based catalysts exhibited low conversions (< 7%). Interestingly, Pt/Al_2O_3 lead to a 39% conversion with 81% selectivity (Table 13, entry 3). However, in this study, only the liquid products were analysed whereas Chaudhari *et al.* have indicated the formation of gaseous products with this kind of catalyst.[83] The claimed selectivities must thus be considered cautiously, even if the catalysts were less loaded and reduced while it was not the case in Chaudhari's study: this obviously impacted both the activity and the balance between liquid and gaseous products. The conversion was enhanced with the Pt/MgO (50%) and Pt/HT (92%) catalysts with selectivities of 81% and 93%, respectively (Table 13, entries 4-5). Recycling of this latter catalyst showed nevertheless a continuous decrease of the conversion. The activity was related to the alkalinity of the solid-base support, and the higher activity of HT compared to MgO was also attributed to a better dispersion of the metallic particles on the support.

In 2008, Jacobs *et al.* evidenced the conversion of glycerol into 1,2-PDO in the absence of added hydrogen thanks to a platinum catalyst supported on NaY zeolite.[82] The catalyst was prepared by impregnation, calcined then reduced. Under inert atmosphere 85% conversion and 64% selectivity were achieved in 15 hours at 503 K (Table 13, entry 6). In addition, carbon and zeolite Hβ supports were investigated but they lead to low selectivity in liquid products and almost no 1,2-PDO was obtained (<1%). It was proposed that aqueous phase reforming of glycerol into hydrogen, carbon dioxide and other gases occurred at the beginning of the reaction. CO_2 was supposed to bring acidity to the solution and the zeolite *via* dissolution and ion exchange with the dissolved species, respectively. Glycerol dehydration into acetol was thought to take place over the acidic material and the *in situ* generated hydrid species were involved in the hydrogenation of acetol to 1,2-PDO over the metallic particles. This strategy was also chosen by Chaudhari *et al.*, who described the use of a catalyst prepared from a physical admixture of 5 wt% Pt/Al_2O_3 and 5 wt% Ru/Al_2O_3 and used without any pretreatment.[83] At 493 K and 14 bar N_2 for 6 hours, 50% conversion and 47% selectivity were obtained (Table 13, entry 7). The catalyst was recycled 3 times with constant conversion and selectivity. Gandarias *et al.* examined platinum catalyst supported on amorphous silica-alumina at 493 K under both inert and reductive gas pressure (45 bar).[84] After 24 hours reaction, similar conversions (20-27%) and selectivities (32-35%) were attained whatever the atmosphere (Table 13, entries 8-9). From the analysis of the gas phase composition, aqueous phase reforming was proposed to occur under inert atmosphere, while it was suggested to be inhibited under reductive atmosphere. The dehydration of glycerol into acetol was supposed to take place on the acid sites of the support with the assistance of the metal. For further analysis, a detailed study of the mechanism of the reaction over a platinum supported on alumina catalyst has been realized by Lercher *et al*.[85]

2.3.2 Palladium-based catalysts

Palladium has rarely been employed for catalysing glycerol hydrogenolysis. An unreduced commercial 5 wt% palladium on carbon catalyst exhibited negligible activity at 393 or 453 K and 80 bar H_2,[60, 61] as well as an unreduced palladium supported on alumina at 393 K and 80 bar H_2.[78] Moreover, reduced commercial Pd/C catalysts at various loadings (5-20%) lead to small conversions (5-11%) at 473 K under 14 bar H_2 for 24 h.[25] To the best of our knowledge, the only efficient palladium-based catalyst for glycerol hydrogenolysis was

reported by Pietropaolo *et al.* in 2009.[86] A PdO/Fe_2O_3 catalyst (10 wt% metal loading) was prepared by coprecipitation and was used without pretreatment. After 24 h at 453 K and 5 bar inert gas pressure, a 12 wt% glycerol solution with ethanol or 2-propanol as a solvent was completely converted with a selectivity into 1,2-PDO superior to 90%. When the catalyst was reduced prior to the reaction, the reaction time to reach full conversion was shortened (8 h), but the selectivity was slightly lowered (84%). The hydrogen was proposed to come from solvent dehydrogenation on the palladium catalyst, since the corresponding dehydrogenated product was obtained at the end of the reaction. The palladium oxide was also shown to undergo *in situ* reduction into metallic palladium.

3. Mechanistic considerations

Two main mechanisms have been highlighted through the numerous studies dealing with the metal-catalysed hydrogenolysis of glycerol. Historically, a dehydrogenation mechanism, so-called from the first step of the reaction, was originally proposed by Montassier *et al.* for various metallic catalysts: Ru, Rh and Ir supported on silica; Raney® Ni and Cu.[12, 13] Alternatively, a dehydration mechanism was defended by the group of Suppes in 2005 for a copper-chromite catalyst.[25]

First, we will revisit the arguments in favour of the dehydrogenation and dehydration mechanisms. In a second time, we will look into another approach of the hydrogenolysis of glycerol, involving the decomposition or the aqueous phase reforming of a part of the initially introduced glycerol or of some intermediates of the reaction. Through this synthesis, we will put forward some studies that questioned the apparent overall simplicity of the explained mechanisms.

3.1 Dehydrogenation mechanism

Let us first consider critically what has been argued by Montassier *et al.* to propose the dehydrogenation mechanism (Figure 1).[12, 13] This mechanistic study was realized with a Raney® copper catalyst. The H_2 pressure had no influence on the initial conversion rate at neutral pH, which was even unaffected by the absence of hydrogen. 1,2-propanediol (1,2-PDO) was surprisingly still obtained together with lactic acid (LA): it was emphasized that

the hydrogen necessary to the final hydrogenation step leading to 1,2-PDO could only come from a previous dehydrogenation step.

The group of Davis supported this mechanism for ruthenium and platinum catalysts.[67] They firstly evidenced that no significant conversion occurred in the absence of the metal at neutral and basic pH. In the presence of Ru/C and Pt/C catalysts, they equally observed the promotion effect of a base addition on the conversion rate of glycerol, but also on the formation rate of 1,2-PDO. The C-O bond rupture required for the formation of 1,2-PDO was assumed to be based-catalysed, rather than metal-catalysed: in this case, the faster formation of 1,2-PDO in alkaline conditions would fit with the dehydrogenation mechanism. One should nevertheless suggest that, if the direct dehydration of glycerol would be exclusively based-catalysed, this promotion effect would still be observed. The formation of lactate from glyceraldehyde (GAL) in alkaline conditions was also put forward to add new probes in favor of the mechanism, but lactate might also be obtained from acetol dehydrogenation into pyruvaldehyde on the metal catalyst.

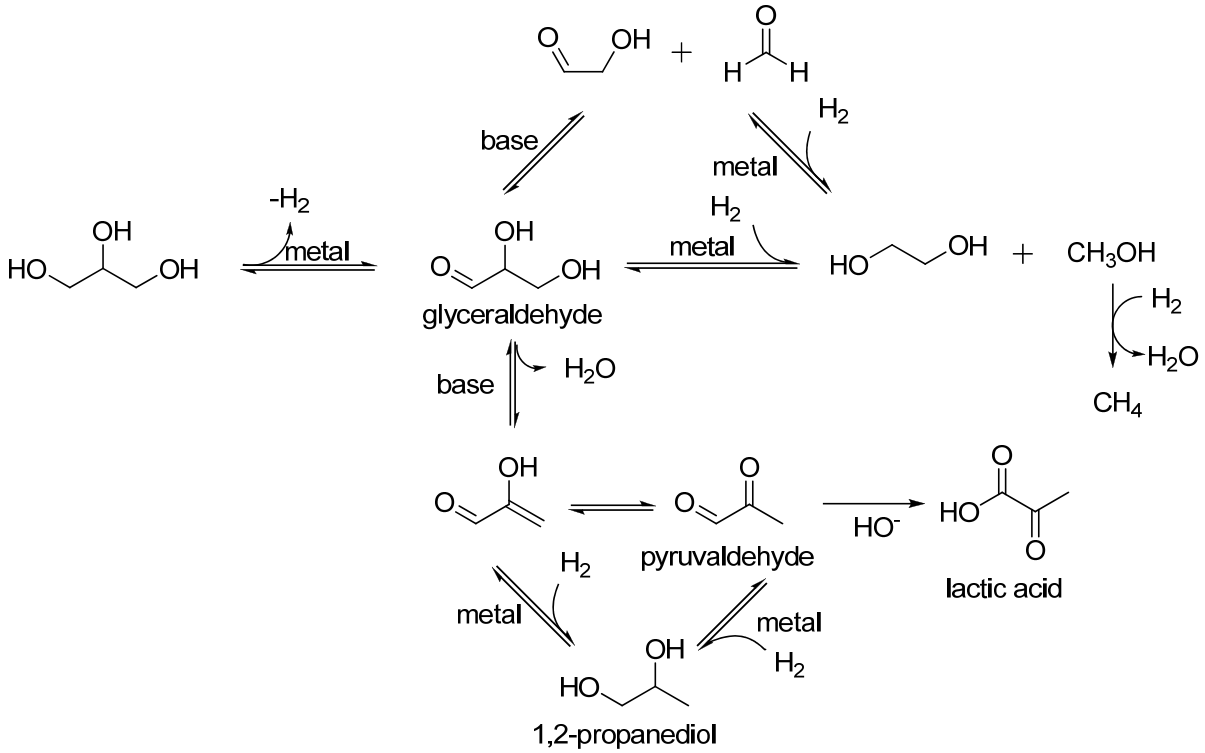


Figure 1: Dehydrogenation mechanism initially proposed by Montassier *et al.* and further developed by the group of Davis.

Alhanash *et al.* equally defended the dehydrogenation mechanism for ruthenium and rhodium catalysts supported on strong solid acids (Figure 2).[68] They pointed out that acetol was absent when the hydrogenolysis of glycerol was carried out in the sole presence of the acidic support (leading to less than 1% conversion), while it was observed along the reaction in the presence of the catalyst. According to the authors, this was incompatible with a dehydration mechanism. The formation of acetol was proposed to result from the hydrogenation of the enol coming from the dehydration of GAL. However, traces of acetol were analysed when the reaction was performed on the support under inert atmosphere. This could be an indication of some dehydration processes that would be enhanced by the presence of the metal.

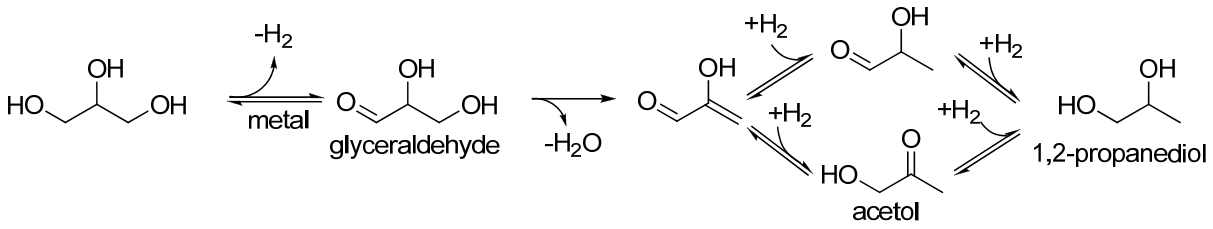


Figure 2: Dehydrogenation mechanism proposed byAlhanash *et al.*

To sum up, since the serious clues provided by Montassier, there has been a lack of experimental evidence, as for instance the intermediates generated by glycerol dehydrogenation (glyceraldehyde or dihydroxyacetone) were not observed.

3.2 Dehydration mechanism

The dehydration mechanism (Figure 3) was proposed in 2005 by the group of Suppes[25] and more recently by Rode *et al.*[30, 87] for the hydrogenolysis of glycerol using a copper-chromite catalyst. The acetol intermediate was indeed observed in trace amounts during the reaction and isolated in the absence of hydrogen at 473 K under nitrogen atmosphere. The formed acetol was then hydrogenated in the presence of H_2. However, at the end of the first step, some 1,2-PDO was obtained at a significant 5% yield in the absence of added hydrogen: this obviously raises the question on the origin of the hydrogen necessary to the formation of 1,2-PDO. Does a dehydrogenation step take place on the copper catalyst? Which product is concerned? Glycerol or acetol? On the other hand, the conversion was

found to increase together with the pressure of hydrogen, which is not consistent with a dehydrogenation mechanism.

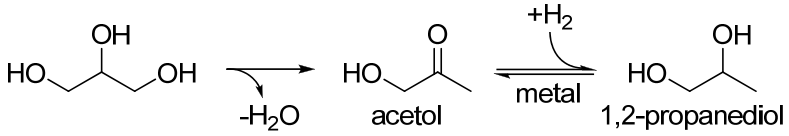


Figure 3: Dehydration mechanism proposed by the group of Suppes.

This mechanism has been easily extrapolated to copper-zinc oxide catalysts.[35-38, 41, 88] As a probing example of the general principle, Wang and Liu mentioned that bulk ZnO was active for the dehydration of glycerol, while bulk CuO was able to catalyse the conversion of glycerol into 1,2-PDO (4% conversion).[88] The acid sites of ZnO in the copper-zinc catalyst were consequently proposed to be responsible for the dehydration of glycerol and traces of acetol and glycidol (3-hydroxy-1,2-epoxypropane) were detected by GC-MS. The hydrogenation of acetol was attributed to the metallic copper particles formed *in situ*. High selectivities into acetol have been reported during the continuous vapor-phase hydrogenolysis of glycerol in the presence of Cu/ZnO/MO_x catalysts (MO_x= Al_2O_3, ZrO_2, TiO_2),[36, 42] while to our knowledge glycidol was not mentioned elsewhere.

Getting 1,2-PDO with bulk CuO as a catalyst means that copper is to some extent able to catalyse glycerol dehydration. This was further confirmed by Huang *et al.*:[16] when using bulk prereduced metallic copper in the conditions of the hydrogenolysis reaction (473 K, 90 bar H_2, 12 hours), almost 2% of a 80 wt% glycerol solution was converted into 1,2-PDO (79%), EG (3%) and acetol (4%). This test was realized in order to determine the reaction scheme over a Cu/SiO_2 catalyst. The authors proposed that the Cu^0 formed during the reduction treatment are responsible for the activity of the catalyst. Acid sites should be formed *in situ* to catalyze dehydration of glycerol to acetol, which is subsequently hydrogenated to 1,2-PDO over copper surface. Anyway, the dehydration mechanism was proposed from these results. It was defended in another study for copper supported catalysts,[21] in which Zheng *et al.* attempted to clarify what the active species for dehydration are. On the base of TPR analysis, they proposed the existence of Cu^+ species that would act as Lewis acids. On the contrary, Huang *et al.* suggested that these species might be inactive for the glycerol hydrogenolysis, but would prevent the sintering of the metallic copper.[16]

The dehydration mechanism has been widely accepted for supported copper catalysts. Indeed some probing elements were found in favour of this mechanism, such as the positive influence of the H_2 pressure on the conversion and the formation of acetol in traces[25, 88] or significant amounts.[16, 25, 30, 36, 42, 87] Interestingly, some studies questioned partially this mechanistic statement. It was proposed that both the dehydrogenation and the dehydration routes take place on a CuO/SiO_2 catalysts containing residual sodium.[89] Although the dehydration route occurred, since acetol was observed, the addition of a base and the leaching of sodium enhanced the hydrogenolysis reaction, which is traditionally associated to the dehydrogenation mechanism.

The most remarkable work in terms of critical examination of the mechanism of glycerol hydrogenolysis in the presence of a copper-zinc catalyst has been performed very recently by the group of Liu.[34] They firstly confirmed the activity of bulk metallic copper toward 1,2-PDO formation in small amounts. Then, they emphasized the synergic effect between Cu and ZnO, the activity of the catalysts being significantly enhanced compared to the physical mixture of bulk Cu^0 and ZnO. Additionally, the TOF was found to increase with the H_2 pressure, as expected, but also with the glycerol concentration, which is surprising. At first sight, this was consistent with the dehydration mechanism. However, when the hydrogenolysis reaction was performed in the absence of hydrogen (nitrogen pressure), acetol and propylene glycol were formed together. According to the authors, acetol did not only come from glycerol dehydration, but also from glycerol dehydrogenation on the Cu^0 surface, as reported by Alhanash *et al.* with Ru/CsPW catalyst (Figure 2),[68] because there is necessary a H_2 source for acetol hydrogenation. This is consistent with the fact that bulk Cu^0 also lead to these two products under inert atmosphere. Moreover, the authors demonstrated that the initial rates of the reaction were similar under H_2 and N_2 atmosphere and the dehydrogenation was qualified as the “kinetically relevant step”. It was equally shown that glyceraldehyde can lead to acetol formation (under inert gas pressure) in the conditions of the reaction. The authors consequently proposed the dehydrogenation as the first step of the reaction for the copper-zinc catalysts, this being completely opposed to what was commonly admitted.

We have seen that even for copper containing catalysts, traditionally associated with the dehydration mechanism, some doubts exist, and this accepted mechanism must be examined carefully. As a complementary remark to the study of the group of Liu., one should

wonder whether there could be concomitant dehydration and dehydrogenation of glycerol, the kinetic of each reaction being modulated by the nature of the catalyst.

We can now consider the other metals for which this mechanism has been proposed and determine whether the proof furnished are sufficient to exclude the existence of any dehydrogenation process. The group of Tomishige defended the dehydration mechanism for the bifunctional catalytic system Ru/C associated to an acidic resin (Figure 4).[61] The conversion was found to increase with the pressure and with the amount of resin and acetol was observed in trace amounts. Lingaiah *et al.* showed that there was a correlation between the number of acid sites of the co-catalyst and the activity of catalytic system Ru/C plus acid and also reported the positive influence of the pressure on the conversion.[65] Alternatively, Lemonidou *et al.* highlighted a correlation between the number of acid sites of the catalyst and the activity for various ruthenium-supported catalysts.[71, 74]

Nevertheless, according to the works of Tomishige,[61] when the resin was used without the metallic catalyst, no conversion occurred. Thus, if the dehydration is the first step of the reaction, this process requires assistance from the ruthenium catalyst. Additionally, in another study of the group of Lingaiah,[72] the reaction was performed under nitrogen atmosphere in the presence of a Ru/TiO_2 catalyst. 3% conversion into acetol as the major product was reached, while titanium dioxide was not able to convert glycerol under hydrogen pressure. This is another element in favor of the activity of ruthenium for glycerol dehydration.

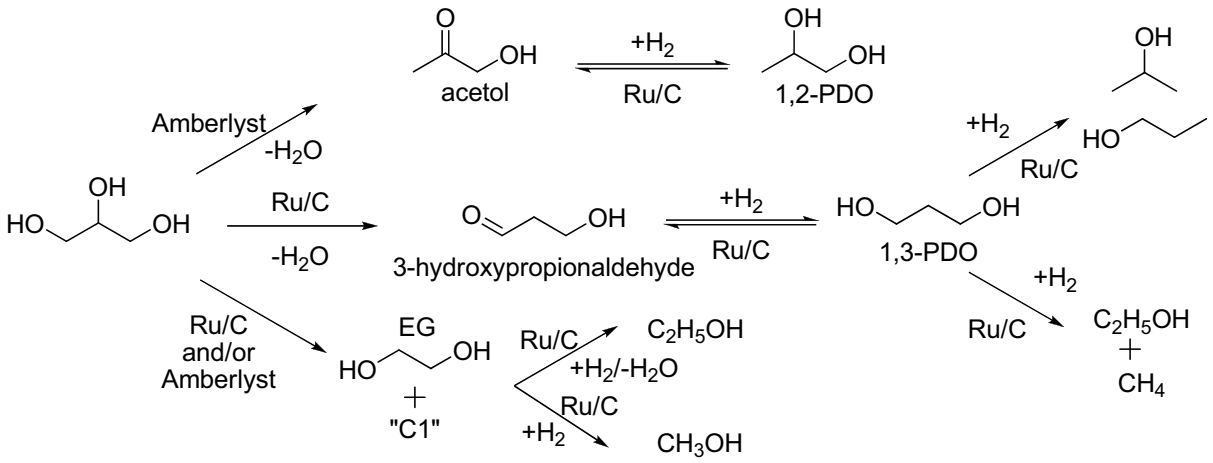


Figure 4: Dehydration mechanism proposed by the group of Tomishige.

Xu *et al.* have also reported the link between the acidity of the catalyst and the activity for nickel catalysts supported on various zeolites and observed some traces of acetol.[50] Acetol was equally analysed during the hydrogenolysis reaction under hydrogen in the presence of a Ni/C catalyst, and under nitrogen for the same catalyst promoted with cerium.[51, 52]

Considering the fact that no 1,2-PDO was observed when the hydrogenolysis reaction was performed under inert atmosphere, and the strong relation between the acidity of the catalytic system and its activity, the dehydration mechanism seems to be the most probable for the group VIII metals coupled to an acidic co-catalyst or supported on an acidic support.

3.3 Reforming mechanism

Aside from the dehydration and dehydrogenation mechanism, an alternative mechanism involving a partial reforming of the glycerol or of some reaction intermediates has been put forward. Platinum is a good candidate, as it is especially efficient for aqueous phase reforming (APR) of oxygenated compounds at temperatures above 493 K.[90-93] Thanks to this ability, platinum catalysts supported on zeolites were used to carry out glycerol conversion into 1,2-PDO under inert atmosphere.[82] The hydrogen and carbon dioxide generated from the reforming process are proposed to perform the hydrogenation of acetol and to lead to the acidification of the zeolite, respectively. We named abusively this mechanism "reforming mechanism"(Figure 5), but there is still a dehydration step to form acetol from glycerol. According to the authors, the support was responsible for this dehydration reaction.

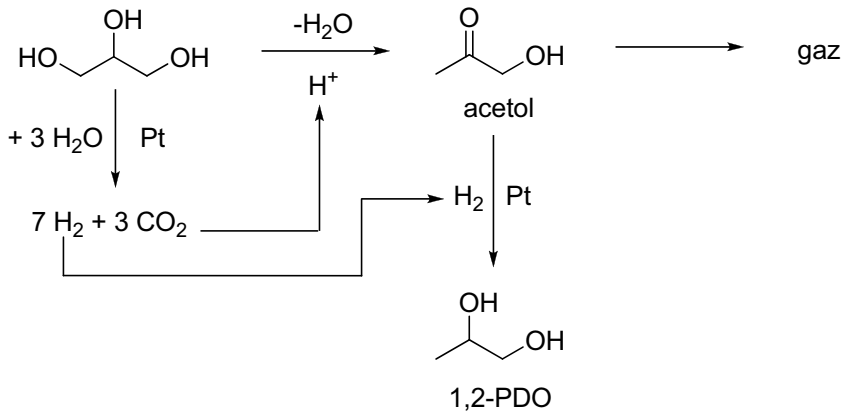


Figure 5: Reforming mechanism proposed by the group of Jacobs

Gandarias *et al.* also focused on developing the comprehension of these complex reaction pathways aforementioned for a platinum catalyst supported on amorphous alumina-silica (Pt/ASA).[84] The reactivity of glycerol in the conditions of the hydrogenolysis was studied under nitrogen and hydrogen atmosphere in the presence of Pt/ASA or ASA. The ASA support owns acid sites and it was expected to catalyse glycerol dehydration into acetol. Watching for the formation of gaseous products coming from APR reactions (CO and CO_2), the authors concluded that no APR of the glycerol took place in the presence of Pt/ASA under hydrogen and in the presence of ASA whatever the atmosphere. On the contrary, given the diminution of the mass balance after the reaction on Pt/ASA under N_2, APR of glycerol was envisaged. It would be responsible for the production of H_2 necessary to the hydrogenation of acetol in these conditions. It must be underlined that acetol was observed in every reaction, but its selectivity was increased when the metal was present: the authors thus concluded that Pt played a role in the dehydration of glycerol.

Chaudhari *et al.* using a physical admixture of platinum and ruthenium supported on alumina have equally reported this mechanism for reactions under nitrogen atmosphere.[83] It was checked that all the products underwent APR reactions and generated consequently the hydrogen needed for the hydrogenolysis reaction. Glycerol dehydrogenation also took place on the catalyst as glyceraldehyde was observed in some experiments. On the other hand, no acetol was detected, and the dehydration mechanism was not considered. Contrary to the study of Gandarias *et al.*, APR reactions happened in the presence of added hydrogen, but in this case it lead to a decrease of the selectivity into liquid products.

A more complex reaction pathway has been reported by Wawrzetz *et al.* (Figure 6).[85] In the presence of a bifunctional alumina supported platinum catalyst, the authors proposed that the initial reaction steps are dehydrogenation and dehydration. The production of CO_2, CO and H_2 occurred then from decarbonylation of the intermediates. It was evaluated that about 20% of the hydrogen produced reacted further in the liquid phase to hydrogenate acetol into 1,2-PDO.

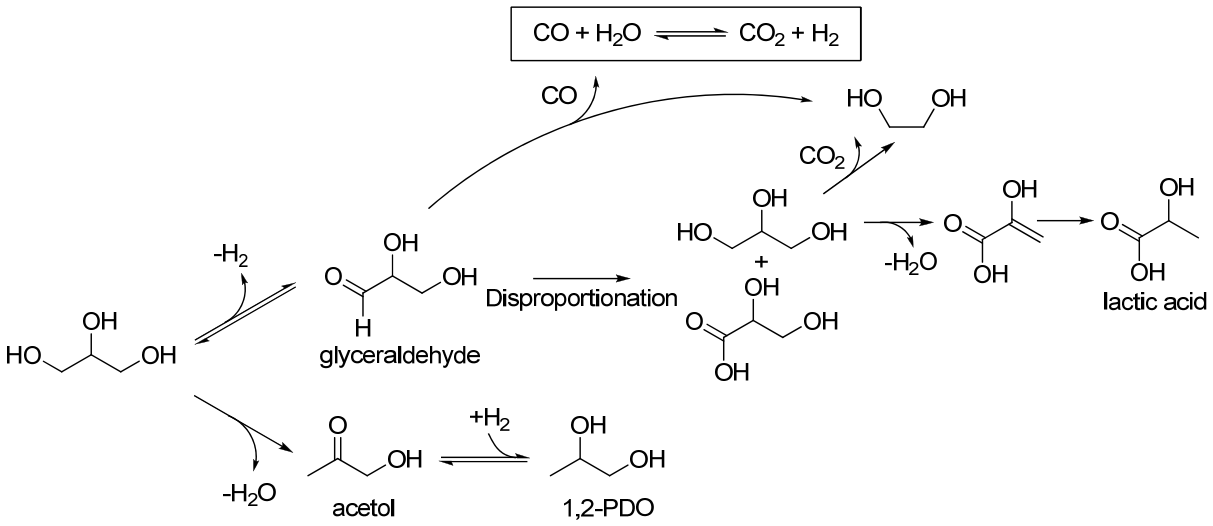


Figure 6: Part of the "reforming" mechanism proposed by Wawrzetz et al.

Conclusion

Dehydration, dehydrogenation and aqueous phase reforming mechanism have been discussed for various catalysts. Dehydrogenation and dehydration mechanism compete on noble metal supported catalysts, but there is most of the time a lack of a decisive argument to establish the supremacy of the defended mechanism or to completely refute the existence of the alternative mechanism. Considering copper-containing catalysts, which were traditionally associated to the dehydration mechanism, the bright study of Liu *et al.* has seriously questioned the generally admitted reaction scheme.[34] Platinum containing solids can sometimes catalyse simultaneously aqueous phase reforming, dehydration and dehydrogenation reactions. To insist again on the versatile behaviour of heterogeneous metallic catalysts in glycerol hydrogenolysis and on the fineness of the borderline between the dehydration and dehydrogenation mechanisms, let us consider a last example with the study of Pietropaolo *et al.*[86] Under inert atmosphere, a Pd/Fe_2O_3 catalyst was used to simultaneously dehydrogenate the solvent (2-propanol), dehydrate glycerol and hydrogenate the resulting acetol into 1,2-PDO. Thus, heterogeneous metallic catalysts can conclusively be tuned by adjusting the properties of the support, the metal and their possible interactions to generate an efficient glycerol hydrogenolysis.

Partie B: Production d'acide lactique

Lors de notre revue des différents systèmes catalytiques utilisés pour la transformation chimique du glycérol en 1,2-propanediol, nous n'avons pas abordé les réactions effectuées à pH basique. En effet, bien que celles-ci permettent d'accroître la vitesse de la réaction, d'importantes quantités d'acide lactique sont obtenues aux dépens de la sélectivité en 1,2-propanediol.

Or, l'acide lactique est également un produit valorisable, utilisé pour des applications variées, la principale étant la production du polymère d'acide polylactique (PLA). Le PLA est entièrement biodégradable et est utilisé comme emballage alimentaire ou comme prothèse biomédicale. L'acide lactique conduit par estérification au lactate d'éthyle, qui est un solvant vert pour l'industrie chimique. D'autres produits chimiques peuvent en dériver, tels que le 1,2-propanediol, l'oxyde de propylène, l'acide acrylique et ses esters. Le lactate de calcium est un conservateur, un acidulant et un exhausteur de goût et le lactate de sodium a des propriétés émulsifiantes. Enfin, il est employé tel quel dans les industries alimentaire et cosmétique, comme inhibiteur de croissance bactérienne. La production de l'acide lactique peut être envisagée par différents procédés enzymatiques ou chimiques à partir de plusieurs produits issus de la biomasse ou de résidus agro-industriels abondants et bon marché. Il est intéressant de noter qu'il n'existe plus de nos jours de production industrielle d'acide lactique par voie pétrochimique.

Dans un premier temps, les techniques biochimiques existantes seront présentées. Par la suite, la transformation chimique des produits bio-sourcés sera analysée en détail. Enfin, une synthèse des études portant sur la valorisation du glycérol en acide lactique sera effectuée.

1. Production enzymatique de l'acide lactique

L'acide lactique est obtenu par dégradation de la biomasse complexe (saccharification) et transformation biochimique des sucres résultants.[94-98] Il a été isolé pour la première fois en 1780 à partir de lait ayant tourné. Pasteur a découvert en 1857 qu'il ne s'agissait pas d'un composant du lait, mais d'un métabolite produit par fermentation par certains micro-organismes. Il a été produit commercialement pour la première fois en 1881 (Avery, Littleton, MA, USA). En 1990, la production mondiale était de 40 000 $t.an^{-1}$.

Actuellement, les principaux producteurs d'AL par fermentation sont NatureWorks LLC (possédé par Cargill, USA), Purac (Pays-Bas), Galactic (Belgique) et plusieurs compagnies chinoises. En 2006, la demande était estimée entre 130 000 et 150 000 tonnes. Pour 2010, NatureWorks LLC prévoyait une demande mondiale de 500 000 $t.an^{-1}$. Un avantage important de la production enzymatique est la possibilité d'obtenir de l'acide lactique optiquement pur.

Les matières premières naturelles utilisées dans les procédés de fermentation doivent idéalement être peu chères, ne pas contenir de contaminants et de produits toxiques, être fermentables sans prétraitement, permettre une vitesse de production élevée, ne pas former de sous-produits et être disponibles tout au long de l'année.

Parmi les sources potentielles, les résidus agro-industriels sont riches en hydrates de carbone (ou glucides), mais leur utilisation est parfois limitée par leur faible teneur en protéines et leur faible digestibilité. Les matières amidonnées ou cellulosiques sont les plus intéressantes. L'utilisation de mélasse, sirop issu du raffinage de la canne à sucre, et de bagasse[99], sous-produit de cette même filière composé en majorité d'hémicellulose, a également été envisagée.

La fermentation des glucides en lactate par voie bactérienne est connue depuis longtemps,[94-98] mais les mécanismes impliqués sont compris depuis peu. Son principal désavantage est le temps nécessaire (2 à 4 jours) pour compléter le processus de fermentation. Une hydrolyse des matières premières est effectuée avant la fermentation. Ce prétraitement consiste en une gélatinisation et une liquéfaction à 90-130 °C pendant 15 minutes, suivies d'une longue saccharification enzymatique en glucose à plus haute température.

La fermentation directe est préférée, car elle prend moins de temps et permet d'économiser de l'énergie. Elle peut être mise en œuvre grâce à des bactéries amylolactiques productrices d'AL : en effet, une minorité d'entre-elles produit des enzymes hydrolysantes. Le processus est généralement appliqué à l'amidon. Les problèmes majeurs associés sont la faible productivité et le temps de latence important en début de transformation, dû à la production des enzymes hydrolysantes (des amylases) par les bactéries. L'ajout d'enzymes hydrolysantes aux systèmes précédents permet d'envisager une saccharification et une fermentation simultanées. Grâce au procédé simultané, la conversion en acide lactique est

accélérée, et la quantité d'enzymes nécessaire est plus faible, ce qui diminue les coûts. Il est essentiel d'optimiser la température d'incubation et la concentration en glucose.

Pour diminuer les coûts de production, des bactéries avec les caractéristiques suivantes ont été recherchées : des besoins nutritionnels moins importants ou moins spécifiques, une tolérance plus élevée à l'acide lactique ou encore la capacité à transformer des déchets agro-industriels comme substrat.[95] Les bactéries productrices d'acide lactique ont également été modifiées génétiquement pour les rendre applicables à l'industrie alimentaire[100]. Différents effets ont été recherchés, tels que l'inhibition de la fermentation du lactose, l'amélioration du goût dans les produits obtenus, la résistance accrue aux bactériophages, la dégradation des oligosaccharides, l'amélioration de la production d'acide lactique optiquement pur. Le génie génétique a été particulièrement impliqué dans cette dernière voie et a permis des avancées significatives en terme de rendement et de pureté.[95] Le lactosérum, sous-produit de l'industrie laitière, est par exemple un substrat intéressant pour la fermentation énantiosélective.[96]

Les champignons représentent une alternative aux systèmes bactériens : ils présentent l'avantage de pouvoir être utilisés dans un milieu défini chimiquement, de travailler à plus haute concentration en sucres (principalement le glucose). L'acide lactique produit est plus facile à purifier. Ils sont cependant moins efficaces que les bactéries et conduisent à davantage de sous-produits (éthanol, acide fumarique…). Leur vitesse de production est inférieure à 3 $g.L^{-1}.h^{-1}$ alors que celle des bactéries atteint 5 à 6 $g.L^{-1}.h^{-1}$.

Cependant, les procédés enzymatiques présentent encore de nombreux inconvénients. Il est par exemple nécessaire de neutraliser l'acide lactique produit en travaillant en présence d'un excès d'hydroxyde de calcium (ou de carbonate de calcium) pour maintenir le pH autour de 5-6. Une fois filtré, le lactate de calcium est neutralisé à l'acide sulfurique, ce qui entraîne la formation de gypse ($CaSO_4$), à raison d'une tonne par tonne d'acide lactique. Pour résoudre ce problème, des procédés par électrodialyse utilisant des membranes bipolaires ont été développés : ils permettent d'obtenir l'acide lactique à partir du sel tout en recyclant l'espèce basique, ce qui évite la formation de sous-produits. D'autres solutions ont été envisagées, comme l'obtention d'un sous-produit valorisable comme engrais (Du Pont-Conagra) ou le recyclage des sels obtenus (Cargill Dow).

Un autre problème important rencontré lors de la transformation des glucides en acide lactique est l'inhibition de la réaction par son produit. Par conséquent, des solutions variées ont été apportées pour extraire l'acide lactique du milieu réactionnel. Des procédés impliquant une extraction à l'ammoniaque[101] ou une filtration par une membrane poreuse[100] ont récemment été brevetés.

Enfin, la purification de l'acide lactique est consommatrice d'énergie, car elle implique des étapes d'estérification (par le méthanol ou l'éthanol), puis de distillation et d'hydrolyse de l'ester formé.

2. Synthèse chimique de l'acide lactique

Bien que la production d'acide lactique par voie chimique soit aujourd'hui abandonnée, elle a également été envisagée *via* l'hydrolyse du lactonitrile par des acides forts. Le lactonitrile est obtenu par la réaction de l'acétaldéhyde avec du cyanure d'hydrogène,[102] mais il est aussi présenté comme un sous-produit de la synthèse de l'acrylonitrile. L'acide lactique obtenu est un mélange racémique. Ce procédé a été utilisé par Sterling Chemicals (USA) jusque dans les années 1990 et par Musashino Chemicals (Japon), qui a récemment opté pour la technologie de fermentation. D'autres voies de synthèse possibles ont été étudiées dans la littérature : la dégradation des sucres catalysée par les bases, l'oxydation du 1,2-propanediol, la réaction de l'acétaldéhyde avec l'eau et le monoxyde de carbone, l'hydrolyse de l'acide chloropropionique et l'oxydation du propylène à l'acide nitrique.[94]

2.1 Transformation chimique de sucres

Par voie enzymatique, le glucose est produit lors de l'hydrolyse des matières premières et est le substrat principal pour la transformation en acide lactique. Le glucose apparaît comme un substrat intéressant pour la production chimique d'acide lactique et plus généralement les sucres semblent avoir un fort potentiel.

La conversion de sucres en acide lactique catalysée par du sulfate de zinc dans l'eau en milieu « sous-critique » (200-374 °C, 250 bar) a été étudiée.[103] Les rendements obtenus à

partir des sucres sont de l'ordre de 40-50%. Des matières premières brutes (paille de maïs, sciure de bois, enveloppes de grain de riz et son de blé) ont été transformées dans des conditions hydrothermales (300 °C) avec des catalyseurs similaires (sulfate de zinc, nickel, cobalt et chrome).[104] Sans catalyseur, les rendements massiques en AL varient de 0 à 7%. Ils atteignent jusqu'à 9% dans les conditions optimales pour un substrat donné, ce qui fait douter de la nature catalytique de la réaction. Pour la cellulose, le sel de nickel semble promouvoir légèrement la réaction, le rendement massique passant de 3 à 7%, tandis que le sel de cobalt semble améliorer la conversion du glucose, le rendement massique passant de 8 à 14%. Pour améliorer les rendements en AL, la conversion hydrothermale des bioressources a été effectuée en milieu alcalin. Zhang *et al.* ont examiné l'effet de la présence de zinc massique, de nickel massique et de charbon actif sur la conversion de la cellulose en AL à 300 °C dans la soude à 2,5 mol/L.[105] Le zinc a un effet important sur le rendement (en % de carbone par rapport au produit initial) qui double (de 15 à 30%) alors que les deux autres additifs ont peu d'influence. Les auteurs ont par la suite réalisé un plan d'expérience pour optimiser les quantités d'additifs à introduire. 42% de rendement en AL sont obtenus en 5 minutes à 300 °C dans la soude à 2,5 mol/L en présence des additifs suivants : 0,02 g de Zn massique, 0,03 g de Ni massique et 0,07 g de charbon actif.

Cependant les températures employées dans les études précédentes sont trop élevées pour présenter un intérêt industriel. Curieusement, cette réaction a été peu étudiée en conditions douces par le passé, et Onda *et al.* en ont été les précurseurs en 2008.[106] La réaction a été mise en œuvre dans un réacteur continu en présence d'hydrotalcites synthétiques, connues pour avoir des sites basiques au sens de Brønsted. La solution aqueuse de glucose traitée est cependant peu concentrée (25 mmol/L) et une solution de soude (50 mmol/L) est également introduite pour toutes les réactions pour empêcher la lixiviation du catalyseur, causée par l'acide lactique formé. A une température exceptionnellement faible de 50 °C, jusqu'à 20% de rendement (en produit carboné) en AL ont été obtenus. Les auteurs ont également développé un procédé pour la conversion « one-pot » du glucose en acide lactique et acide gluconique dans des conditions alcalines (NaOH à 1 mol/L, 20 équivalents par rapport au glucose) oxydantes (bullage d'air), en présence de catalyseurs métalliques supportés sur charbon.[107] La conversion est totale après 2 heures à 80°C en l'absence (blanc) ou en présence de divers métaux (Ru, Cu, Ag, Pd, Pt, avec un rapport molaire métal/substrat d'environ 5%). Seul le platine permet de diminuer la part des sous-produits : l'acide lactique et l'acide gluconique sont alors obtenus en proportions similaires (43 et 45% de rendement en

produit carboné). Néanmoins, l'expérience à blanc donne un meilleur rendement en AL (55%). D'autres catalyseurs au platine supportés ont été testés. Certains supports permettent d'augmenter légèrement le rendement en acide lactique : c'est le cas de l'alumine (57%) et de l'oxyde de magnésium (57%), mais pas de la silice (50%). Les différents catalyseurs affectent donc peu la production d'acide lactique, mais ont davantage un impact sur la sélectivité en acide gluconique et sur la réduction des quantités de sous-produits formés.

Une solution pour éviter la formation de sous-produits pourrait être l'utilisation de liquides ioniques comme solvant de la réaction. Huang *et al.* ont mené l'étude avec le liquide ionique [OMIM]Cl de formule $C_{22}H_{43}ClN_2$ en présence d'hydroxyde de calcium à 90 °C.[108] Dans les conditions optimales, jusqu'à 97% de rendement sont obtenus à partir de 0,4 g de glucose dissous dans 2 g de liquide ionique en présence de 0,4 g d'hydroxyde de calcium (1 équivalent de base et de solvant, 2,4 équivalents de base par rapport au glucose). Le système semble recyclable, même si les tests de recyclage n'ont pas été effectués dans les conditions optimales de la réaction. Les autres bases testées donnent de moins bons rendements.

La solution idéale serait de mener la réaction sans solvant. Epane *et al.* ont étudié cette possibilité en assistant la réaction par les micro-ondes en milieu alcalin.[109] La base utilisée est de l'hydroxyde de potassium supportée sur alumine, elle est mélangée mécaniquement avec le glucose au début de la réaction. Après un plan d'expérience, les auteurs sont parvenus à un rendement de 75% à conversion totale en 40 minutes, avec 1,5 équivalent de base et avec une puissance spécifique de 3,1 $W.g^{-1}$. Ces paramètres optimaux ont été appliqués à d'autres sucres, mais ceux-ci donnent des rendements plus faibles en AL. Cette approche est cependant difficilement envisageable à grande échelle.

2.2 Isomérisation des trioses en acide lactique

Les trioses sont des sucres à 3 atomes de carbone ; il en existe deux : le glycéraldéhyde (GAL) et la dihydroxyacétone (DHA). Ils peuvent être obtenus à partir du glycérol par oxydation catalytique ou par fermentation. Ils peuvent être transformés en acide lactique en conditions « sous-critique » (200-374 °C, 250 bar) : le GAL et la DHA donnent des rendements respectifs de 75 et 86%.[108] Même s'il ne s'agit pas à proprement parler d'un triose, il est intéressant de mentionner la conversion du pyruvaldéhyde en AL à 300 °C en

présence de sulfate de chrome, le rendement massique en AL évoluant de 5% sans catalyseur à 50% en présence du sel.[109] Les températures employées dans ces deux études sont toutefois rédhibitoires pour l'industrialisation des procédés présentés.

L'isomérisation catalytique du GAL et de la DHA en acide lactique a été reportée pour la première fois en 2009 par Taarning *et al.* à l'aide de zéolithes.[110] La conversion de DHA ou de GAL à 125 °C dans l'eau donne un rendement de 90% en acide lactique en présence de zéolithe Sn-Beta. La formation de dépôts carbonés limite le recyclage efficace du catalyseur (21% de rendement lors du test de recyclage). Ces dépôts seraient causés par la présence d'acide de Brønsted en solution lors de la formation de l'acide lactique. Les résultats sont moins bons en présence d'autres types de zéolithes (Al-Beta, Zr-Beta ou Ti-Beta). Cela viendrait du fait que la zéolithe Sn-Beta est l'acide de Lewis le plus fort. On peut noter que les auteurs ont essayé de produire l'acide lactique directement à partir des sucres tels que le glucose et le fructose avec ces mêmes catalyseurs, mais les rendements ne dépassent pas 30%.[111]

Le mécanisme de la réaction a été approfondi par des études cinétiques en présence de zéolithes de type H-USY.[112] Le GAL s'isomériserait tout d'abord en DHA, et la réaction aurait lieu à partir de ce produit. Le meilleur catalyseur est la zéolithe H-USY-6, qui est un peu moins sélective en acide lactique par rapport à la zéolithe Sn-Beta, car seulement 71% de rendement sont obtenus dans les mêmes conditions. La zéolithe H-USY-6 possède des sites acides de Lewis et de Brønsted avec un rapport B/L de 1,8 : seuls les sites acides de Lewis semblent permettre de former l'AL à partir de la DHA et du GAL. De plus, les auteurs ont mis en œuvre cette réaction par un procédé continu : cependant, une désactivation rapide du catalyseur est observée, le rendement en AL diminuant de 95% à 70% en 44 heures.

2.3 Autres procédés

Disselkamp *et al.* mentionnent la possibilité d'obtenir l'acide lactique par oxydation du 1,2-propanediol en présence de peroxyde d'hydrogène par catalyse au palladium.[113] Néanmoins, l'hydroxyacétone est le produit majoritaire et les rendements en acide lactique sont inférieurs à 10%.

3. Du glycérol à l'acide lactique

Le glycérol peut être transformé en acide lactique dans les conditions hydrothermales basiques. Shen *et al.* ont étudié l'influence du type de base à 300 °C.[114] À une concentration de 1,25 mol/L, KOH et NaOH donnent les meilleurs résultats avec des rendements en AL de 90 et 87% en 90 minutes. L'hydroxyde de potassium est plus avantageux car il est possible d'atteindre le même rendement avec une solution moins concentrée (1 mol/L) au bout de la même durée. Ramírez-López *et al.* ont objecté que la concentration en glycérol de l'étude précédente (0,33 mol/L ou 26,7 g/L) est trop faible pour une application industrielle.[115] Leurs essais portent donc sur des solutions concentrées en glycérol. A des concentrations entre 2,5 et 3,5 mol/L, 85% de rendement sont obtenus à 280 °C au bout de 90 minutes avec 1,1 équivalent de NaOH par mole de glycérol. Ces mêmes conditions ont été appliquées avec succès à du glycérol brut issu d'une bioraffinerie à une concentration de 2,5 mol/L ; le même rendement est obtenu qu'avec le glycérol pur.

Sasaki, Goto et leurs collaborateurs ont travaillé dans conditions similaires, soit en batch en régime « sous-critique »,[116] soit en procédé continu en conditions hydrothermales,[117] mais en étudiant en plus l'effet de la charge électrique du milieu. En réacteur discontinu, la réaction a lieu à 280 °C, à une faible concentration en glycérol de 0,1 mol/L, en présence de 50 mmol/L de NaOH, sous un courant de 1 A. Un rendement de 35% est obtenu en 90 minutes. En procédé continu, quelles que soient les conditions, le rendement en AL ne dépasse pas 16%, alors que la conversion est supérieure à 90% dans les conditions optimales.

Cependant, même s'il paraît attractif, ce procédé présente des inconvénients majeurs : une température élevée, une corrosion non négligeable des réacteurs et la nécessité d'isoler l'acide lactique produit sous forme de lactate. Les conditions hydrothermales paraissent donc trop drastiques pour être employées industriellement.

Montassier *et al.* sont les premiers à avoir indiqué que l'hydrogénolyse du glycérol en conditions alcalines en présence d'un catalyseur au cuivre de Raney® produisait de l'acide lactique (AL).[13] En milieu basique, la vitesse de conversion du glycérol est en outre plus importante qu'en milieu neutre. L'acide lactique est le produit majoritaire avec 85% de

sélectivité initiale et le 1,2-propanediol (1,2-PDO) n'est produit qu'avec une sélectivité initiale de 15%. La conversion du 1,2-PDO en AL a lieu, mais à une vitesse 4 fois inférieure à celle du glycérol. Il est observé que le pH diminue avec la production d'acide lactique. L'augmentation de la pression d'hydrogène inhibe la conversion du glycérol et diminue la sélectivité initiale en AL au profit de la sélectivité initiale en 1,2-PDO.

Les avancées significatives dans ce domaine sont principalement dues à Davis et Maris.[67, 81] Ces auteurs ont mis en avant l'effet promoteur de bases (NaOH, CaO) en présence de catalyseurs 3% Pt/C ou 5% Ru/C sur la conversion du glycérol. La réaction s'effectue avec une solution à 1% en masse en glycérol à 200°C et 40 bar H_2. Quelques résultats de cette étude sont reportés dans le Tableau 14. L'effet promoteur de la base est flagrant, car la conversion passe de 40% à 100% pour le catalyseur Ru/C (entrées 1 et 3), tandis qu'elle augmente de 13% à 92% pour le catalyseur Pt/C (entrées 4 et 6). L'ajout de la base entraîne l'apparition de l'AL dans les produits de la réaction à des sélectivités respectives de 34% et 48% pour les catalyseurs Ru/C et Pt/C à conversion quasi totale du glycérol (entrées 3 et 6). Cependant, quel que soit le catalyseur, la sélectivité en AL diminue au cours de la réaction (entrées 2-3 et 5-6). De plus, il s'agit de sélectivités calculées en tenant compte uniquement des produits détectés. Or, il apparaît que le bilan en produit carboné est souvent incomplet (entrées 1, 3 et 6). Dans le cas du catalyseur Pt/C, qui donne la meilleure sélectivité en AL de 48% à 92% de conversion, le bilan massique n'est que de 83% et le rendement en AL n'est donc que de 37% (entrée 6). Enfin, la concentration en glycérol utilisée est trop faible. L'utilisation de catalyseur bimétalliques PtRu/C et AuRu/C n'a pas permis d'atteindre des sélectivités en AL plus élevées dans les mêmes conditions.

N°	Catalyseur	Base	Temps (h)	Conv (%)	Bilan carbone (%)	Sel (%)		
						1,2-PDO	AL	EG
1	5% Ru/C	/	5	40	84	26	0	47
2	5% Ru/C	NaOH 0,8 M	n.s.	20	n.s.	37	47	12
3	5% Ru/C	NaOH 0,8 M	5	100	85	19	34	1
4	3% Pt/C	/	5	13	97	79	0	17
5	3% Pt/C	NaOH 0,8 M	n.s.	20	n.s.	30	62	2
6	3% Pt/C	NaOH 0,8 M	5	92	83	46	48	2

Tableau 14 : Hydrogénolyse du glycérol en acide lactique et 1,2-propanediol par Davis et Maris. 180°C, 40 bar H_2, 1% glycérol ; n.s. : non spécifié

L'oxydation du glycérol en AL a également été envisagée par catalyse hétérogène.[118] Cette réaction est difficile à réaliser de manière sélective car l'acide glycérique est généralement le produit obtenu. A 90 °C et sous 1 bar O_2, en présence d'un catalyseur bimétallique Au-Pt/TiO_2 et de 4 équivalents molaires de soude par rapport au glycérol (environ 0,5% en poids), 44% de rendement en AL sont obtenus. Le catalyseur a été recyclé 4 fois sans altération de ses performances.

Conclusion

La production biochimique d'acide lactique présente certes de nombreux inconvénients, tels que la faible productivité, la production de déchets en quantité abondante, les difficultés de purification de l'acide lactique… mais il s'agit cependant de la seule voie industrielle mise en œuvre aujourd'hui. L'acide lactique est de plus synthétisé de manière énantiosélective, ce qui est un pré-requis pour le principal débouché pour ce produit : la production du polymère d'acide polylactique (PLA).

La synthèse chimique d'acide lactique à partir des bioressources n'a été envisagée pour l'instant qu'au niveau du laboratoire. Elle est de plus réalisée dans des conditions de températures et de pression qui la rende difficilement applicable à l'échelle industrielle. Les quantités importantes de base employées risquent en outre de générer des problèmes de corrosion. Certaines zéolithes permettent d'isomériser les trioses (glycéraldéhyde et dihydroxyacétone) en acide lactique dans des conditions plus douces, mais il ne s'agit pas de réactifs facilement accessibles à partir de la biomasse. Le glycérol étant au contraire produit de manière abondante, des procédés pour sa transformation en acide lactique par catalyse hétérogène ont été étudiés. Cependant, les concentrations choisies sont trop faibles pour envisager leur développement à plus grande échelle, et les rendements obtenus ne sont pas satisfaisants.

Au bilan, la production chimique d'acide lactique ne peut pour l'instant pas concurrencer sa synthèse biochimique, mais elle semble disposer d'une marge de progression importante.

Partie C : Contexte théorique

En effectuant le point sur l'hydrogénolyse du glycérol en 1,2-propanediol par catalyse hétérogène, ainsi que sur sa possible valorisation en acide lactique, nous avons vu que les mécanismes impliqués dans ces transformations sont toujours discutés. Une meilleure connaissance des phénomènes de surface impliqués pourrait nous aider à mieux les comprendre.

Le glycérol a été assez peu traité en chimie théorique, probablement parce que l'intérêt pour la valorisation de cette molécule ne s'est développé que récemment avec la production croissante des agro-carburants. D'autre part, il s'agit d'une molécule complexe de par sa flexibilité, ce qui entraîne l'existence d'un nombre important de conformations. La réactivité du glycérol sur les surfaces métalliques n'a fait l'objet que de peu d'études et s'annonce difficile à modéliser correctement. En effet, les trois fonctions alcool de la molécule permettent d'envisager un grand nombre de conformations adsorbées. De plus, la réactivité relative des différentes ruptures de liaisons ne semble pas triviale à déterminer, car il existe plusieurs sites de rupture possibles, conduisant à de nombreux intermédiaires réactionnels. Cependant, les études réalisées sur des monoalcools simples tels que le méthanol ou l'éthanol peuvent fournir des indications importantes à la fois sur les ruptures de liaison et sur l'adsorption des intermédiaires réactionnels. La réactivité du glycérol étant complexe, il serait intéressant de pouvoir la prédire, par exemple sur un métal à partir des résultats obtenus sur un autre, notamment au travers de corrélations de type Brønsted-Evans-Polanyi.

1. Conformations du glycérol

Lowary, Hadad *et al.* ont étudié, dans le champ de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les 126 conformations possibles du glycérol en phase gaz et en phase aqueuse. Ils ont mis en évidence l'importance des liaisons hydrogènes internes pour la stabilisation des conformations dans les deux phases.[119] Le rôle des liaisons hydrogènes intermoléculaires pour le glycérol en solution aqueuse a été analysé à l'aide de simulations dynamiques par Dashnau *et al*.[120] Woods *et al.* ont cherché à accorder les observations expérimentales en RMN et les conformations théoriques du glycérol en phase aqueuse obtenues par simulation dynamique.[121] Des travaux réalisés au laboratoire ont permis d'optimiser la conformation la

plus stable en phase gaz (Figure 7),[10] montrant que deux liaisons hydrogènes sont formées entre les groupements hydroxyles de la molécule.

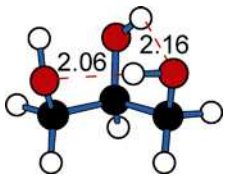


Figure 7: Conformation la plus stable du glycérol en phase gaz. Les sphères noires, blanches et rouges correspondent respectivement aux atomes C, H et O. Les liaisons hydrogènes sont représentées en lignes rouges pointillées. Les longueurs de liaison sont exprimées en Å.

2. Adsorption et réactivité des monoalcools sur les surfaces métalliques

2.1 Adsorption des monoalcools et de leurs dérivés sur les surfaces métalliques

L'adsorption des monoalcools est généralement stabilisante et s'effectue par la fonction hydroxyle de la molécule, l'oxygène étant en position top sur un atome de la surface métallique de Cu (110), [122] Pd (111)[123, 124] et Pt (111).[124-127] Cependant, le méthanol n'est que très faiblement adsorbé en top sur des surfaces de Ni (111)[128, 129] ou Ni (100).[130]

Sur une surface de Rh (111), l'énergie d'adsorption (E_{ads}) de l'éthanol est comprise entre -0,32 et -0,42 eV, selon la taille de la cellule considérée.[131] Une autre étude propose une valeur de E_{ads}=-0,28 eV.[132] Il a été démontré que l'éthanol s'adsorbait préférentiellement sous la forme d'un dimère, les deux molécules étant reliées par une liaison hydrogène (-0,50≤E_{ads}≤-0,48eV pour une molécule d'éthanol).[131]

Le radical méthoxy, issu de la rupture O-H du méthanol, s'adsorbe préférentiellement par l'atome d'oxygène sur les sites ternaires des surfaces métalliques de Au (111),[133] Ag (111),[133] Cu (111),[133] Ni (111),[128, 129, 133] Ni (100)[130] et Pd (111).[123, 124, 133] et de manière pontée sur des surfaces modèles de Cu (110),[122] et Fe (100).[133] Sur une surface de Pt (111), la situation est un peu plus nuancée : Neurock *et al.* ont décrit une adsorption préférentielle sur un site ponté (E_{ads}=-1,67 eV) par rapport au site ternaire (E_{ads}=-1,52 eV).[124] En revanche, Greeley et Mavrikakis ont trouvé une adsorption en site top (E_{ads}=-1,54 eV),[125] alors que

Wang *et al.* ont considéré que l'adsorption s'effectuait en site ternaire (E_{ads}=-1,46 eV).[133] Lorsque la surface de Pt (111) est solvatée en phase aqueuse, le radical est également adsorbé en position top.[127]

Sur une surface modèle de Rh (111), l'adsorption du radical méthoxy s'effectue dans un site ternaire par l'atome d'oxygène avec une énergie d'adsorption de -2.25 eV d'après Wang *et al.*,[133] ou avec une énergie d'adsorption de -2.30 eV d'après Choi et Liu.[132] Le radical hydroxyméthyle, issu de la rupture de liaison C-H du méthanol, s'adsorbe en top sur des surfaces de Pd (111)[124] et Pt (111) (E_{ads}=-2,17 eV),[124, 125] ainsi que sur une surface de Rh (111) (E_{ads}=-1,74 eV).[132]

Le radical éthoxy, issu de la rupture O-H de l'éthanol, s'adsorbe préférentiellement par l'atome d'oxygène en top sur une surface métallique de Pt (111), de même que les produits issus de la rupture C-H (hydroxyéthyle), qui s'adsorbent par l'atome de carbone. [134, 135] Sur une surface de Rh (111), le produit issu de la rupture C-H en alpha du groupement hydroxyle est également adsorbé en top par l'atome de carbone (E_{ads}=-1,52 eV).[132]

Bien que beaucoup de métaux de transition aient été considérés, il existe peu d'études théoriques sur l'adsorption des monoalcools sur l'iridium. Wang *et al.* ont par exemple étudié la réactivité de l'éthanol sur une surface d'Ir (111), mais sans fournir les énergies d'adsorption de l'éthanol ou des intermédiaires de la réaction.[136]

2.2 Ruptures de liaisons des monoalcools

De nombreuses études ont été réalisées à l'aide de la DFT sur la réactivité du méthanol (MeOH) ou de l'éthanol (EtOH) sur les surfaces métalliques. Il en ressort que les ruptures de liaisons peuvent être classées dans l'ordre suivant en terme de barrière d'énergie pour une molécule adsorbée sur Ir (111), Pd (111), Pt (111) et Rh (111): C-C >> C-O > C-H et O-H.[123, 129, 134, 136, 137] Le Tableau 15 récapitule les énergies d'activation obtenues pour l'éthanol sur les surfaces de Rh (111) et Ir (111).[136]

Liaison	C-C	C-O	O-H	C-H
E_{act} Rh (111) (eV)	2,65	1,76	0,58	0,52
E_{act} Ir (111) (eV)	2,02	1,71	0,69	0,48

Tableau 15 : Energies d'activation de différentes ruptures de liaisons de l'éthanol sur des surfaces de Rh (111) et Ir (111).[136] E_{act} (eV) est l'énergie d'activation nécessaire à la rupture de liaison.

Si, en première étape, les ruptures de liaisons C-C et C-O sont clairement discriminées, il est intéressant de regarder plus précisément les études comparatives des ruptures C-H et O-H. Ainsi, dans le cas de la déshydrogénation du méthanol sur une surface de Ni (111), la rupture O-H (E_{act}=0,4 eV) est favorisée par rapport à la rupture C-H (E_{act}=1,24 eV).[129] C'est également le cas pour une surface de Ni (100), les ruptures O-H et C-H coûtant respectivement 0,53 et 0,91 eV.[130] Au contraire, sur une surface de Pt (111), la rupture C-H (E_{act}=0,95 eV) est privilégiée par rapport à la rupture O-H (E_{act}=1,47 eV).[124] Greeley et Mavrikakis arrivent aux mêmes conclusions, mais trouvent des énergies d'activation plus faibles pour les ruptures C-H (E_{act}=0,67 eV) et O-H (E_{act}=0,81 eV).[125, 126] Pour l'éthanol sur une surface de Pt (111), la rupture C-H (E_{act}=0,65 eV) est également favorisée par rapport à la rupture O-H (E_{act}=0,78 eV).[135] Les auteurs proposent également un mécanisme de déshydrogénation concerté, qui serait plus favorable énergétiquement (E_{act}=0,62 eV). Cependant, la structure de l'état de transition correspondant est peu convaincante, car la liaison C-H est complètement dissociée (1,93 Å), alors que la liaison O-H n'est que légèrement allongée (1,08 Å).

Sur une surface modèle de rhodium (111), on peut noter l'étude de Choi et Liu sur le mécanisme de la synthèse de l'éthanol à partir du gaz de synthèse.[132] Elle fait notamment intervenir une hydrogénation de CH_3CHOH en éthanol. Il est possible d'en déduire la barrière de déshydrogénation correspondante à la rupture de liaison C-H en position α, qui est de 0,71 eV. Pour Wang *et al.*, qui se sont intéressés au réformage de l'éthanol sur des surfaces modèles, la rupture C-H de l'éthanol en position β (E_{act} = 0,52 eV) est favorisée par rapport à la rupture O-H (E_{act} = 0,58 eV).[136] La rupture de liaison Cα -H n'a pas été considérée car son énergie d'activation est estimée à plus d'1 eV. Li *et al.* ont calculé les ruptures C-H en position α et β (1,75 et 1,33 eV respectivement) dans le cadre de leur travail sur la décomposition de l'éthanol sur une surface modèle de Rh (111).[138] La différence entre les

énergies d'activation des deux ruptures C-H montre que la rupture en position β est favorisée. Cependant Li *et al.* ont proposé deux structures isoénergétiques de l'éthanol adsorbées sur la surface métallique :

- la conformation cis, pour laquelle le méthyle en position β est orienté vers le vide et où le groupe Cα-H est orienté vers la surface,
- la conformation trans, dans laquelle les liaisons Cα-H sont tournées vers le vide et où le groupe Cβ-H est orienté vers la surface.

Les liaisons C-H les plus proches de la surface sont activées par le métal pour la déshydrogénation, alors que les plus éloignées ne le sont pas. Or, seule la conformation trans a été considérée dans ces deux études, ce qui explique que la rupture de liaison Cβ-H soit davantage favorisée que la rupture de liaison Cα-H.

Enfin, pour des réactions s'effectuant à pH basique, Davis, Neurock *et al.* ont démontré que des groupements hydroxyles adsorbés à la surface des surfaces métalliques de Pt (111) et Au (111) avaient un effet promoteur sur la dissociation O-H de l'éthanol.[139] Cependant, il n'est pas indiqué si, pour un métal donné, l'effet promoteur est plus ou moins important selon qu'on considère une rupture C-H ou O-H en première étape de la réaction.

3. Adsorption et réactivité du glycérol sur les surfaces métalliques

Un travail précurseur a été effectué au sein du laboratoire sur l'adsorption du glycérol et l'étude de stabilité des intermédiaires de la réaction d'hydrogénolyse sur des surfaces (111) de Ni, Rh et Pd.[10] Il a été établi que l'adsorption du glycérol sur la surface métallique résulte d'un compromis entre la formation de liaisons métal-oxygène stabilisantes et le maintien d'un nombre maximal de liaisons hydrogènes par rapport à la conformation en phase gaz. Les deux conformations les plus stables sont présentées Figure 8.

Quel que soit le métal envisagé, il a été montré que la réaction de déshydratation était exothermique et qu'elle était plus favorable sur la surface qu'en phase gaz : ceci indiquerait que le métal jouerait un rôle dans la déshydratation du glycérol.

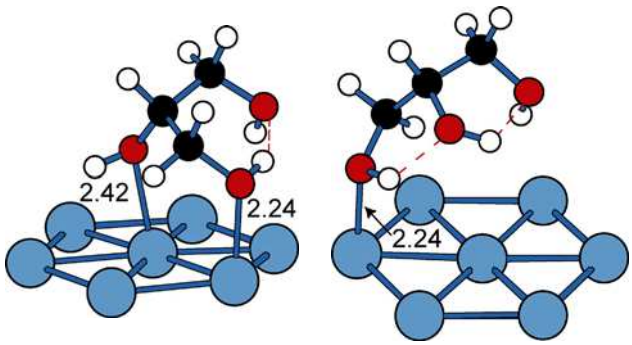


Figure 8 : Conformations les plus stables du glycérol sur la surface. Les sphères noires, blanches, rouges et bleues correspondent respectivement aux atomes C, H, O et Rh. Les liaisons hydrogènes sont représentées en lignes rouges pointillées. Les longueurs de liaison sont exprimées en Å.

Par ailleurs la réactivité du glycérol a été très peu étudiée en chimie théorique: il existe une étude sur l'éthérification du glycérol sur des oxydes de métaux alcalino-terreux, mais ceci est en dehors du champ de notre étude.[140] La seule réaction d'hydrogénolyse d'une molécule polyoxygénée ayant été examinée en chimie théorique est celle de l'acide acétique sur des surfaces de Pd(111), Re(0001) et un alliage PdRe.[141] Cependant, le mécanisme de l'hydrogénolyse des acides diffère de celui des alcools, et les étapes élémentaires prenant place à la surface du catalyseur sont difficilement comparables.

Des études sur la réactivité de l'éthylène glycol sur des surfaces modèles de platine et de platine-nickel ont d'autre part été réalisées.[142-144] La molécule est adsorbée par les deux hydroxyles en position top sur les atomes du métal. Il en est de même pour l'intermédiaire issu d'une rupture de liaison O-H, qui s'adsorbe *via* l'atome d'atome d'oxygène déshydrogéné et par le groupe hydroxyle en position top. Concernant la réactivité, il a été montré que sur la surface de Pt (111), la dissociation O-H (E_{act} = 0,57 eV) était privilégiée en première étape de la décomposition par rapport à la rupture C-H (E_{act} = 0,79 eV).[143] Ces deux barrières ont également été calculées à l'aide de corrélations par le groupe de Dumesic et Mavrikakis et des énergies d'activation de 1,11 eV et 0,57 eV ont été trouvées respectivement pour les dissociations O-H et C-H : les conclusions sont donc inversées par rapport à l'étude précédente, mais la barrière associée à la dissociation O-H semble anormalement élevée.[144]

4. Corrélations et aspects prédictifs de la chimie théorique

Dans le domaine de la catalyse hétérogène, il a été démontré au début des années 2000, à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), que des relations de type Brønsted-Evans-Polanyi établissaient, pour une réaction catalytique donnée, une corrélation linéaire entre l'énergie d'activation du substrat et l'énergie d'adsorption des intermédiaires réactionnels sur des surfaces métalliques variées. Depuis les travaux de Nørskov *et al.* en 2002, il est reconnu que ces relations sont en outre indépendantes du réactif considéré.[145] L'intérêt de cette étude est qu'elle a mis en évidence l'universalité de ces relations en catalyse hétérogène. Elle a cependant été limitée à une classe de réactions donnée, *i.e.* la dissociation de molécules diatomiques.

L'intérêt d'établir ces corrélations réside dans la prédiction rapide de l'activité d'un catalyseur métallique pour une réaction donnée. En effet, l'énergie d'adsorption de l'intermédiaire réactionnel s'obtient facilement et permet ainsi d'obtenir une estimation de l'énergie d'activation, qui est plus compliquée à déterminer directement, car cela nécessite de caractériser l'état de transition de la réaction. Mavrikakis *et al.* ont par exemple ainsi prédit la décomposition de l'éthanol sur une dizaine de métaux de transition, en déduisant de l'énergie de co-adsorption de l'état dissocié les barrières associées aux ruptures de liaisons C-O et C-C aux différentes étapes du processus.[146] L'énergie des espèces intermédiaires a en outre été obtenue à l'aide d'une autre corrélation entre cette énergie et l'énergie d'adsorption de l'atome par lequel la molécule est adsorbée sur la surface métallique. Il s'agit d'une relation de « scaling » ou « changement d'échelle », préalablement mise en évidence par Abild-Petersen *et al.*[147] Cependant, les ruptures de liaisons C-H et O-H n'ont pas été examinées, alors qu'elles interviennent probablement dans le mécanisme de reformage de l'éthanol. De plus, si on considère l'exemple d'une surface de Pt (111), les auteurs trouvent par corrélation des barrières semblables pour les ruptures de liaisons C-O et C-C en première étape, alors que Wang *et al.*[136] ont trouvé une différence supérieure à 0,4 eV entre les deux barrières, la rupture C-O étant nettement favorisée. Cet écart est pourtant au-delà de la limite de précision revendiquée par les auteurs pour la DFT (0,1-0,2 eV). Sur les autres métaux, les deux barrières sont également proches d'après la corrélation, alors que pour Wang *et al.*, l'écart entre ces deux barrières est non négligeable pour Ir (111) (ΔE=0,31 eV) et Pd (111) (ΔE=0,47 eV), voire très important pour Co (111) (ΔE=1,64 eV), Rh (111) (ΔE=0,89 eV), Ni (111)

(ΔE=0,78 eV) et Cu (111) (ΔE=1,56 eV). Malgré tout, les tendances globales prédites par le modèle cinétique théorique correspondent plutôt bien aux observations expérimentales. En effet, les ruptures de liaisons C-C sont favorisées par rapport aux ruptures de liaisons C-O, ce qui se traduit par une formation majoritaire de méthane et de monoxyde de carbone par rapport à l'éthane. La réactivé relative des différents métaux est également assez bien décrite par le modèle théorique.

Au sein du laboratoire, le travail mené par David Loffreda a permis d'appliquer pour la première fois ce type de corrélations à des réactifs possédant plusieurs sites réactionnels.[148] L'hydrogénation de l'acroléine sur une surface de Pt (111) a été choisie comme réaction modèle. Pour chaque atome, il est possible de corréler l'énergie d'adsorption de l'intermédiaire réactionnel juste avant l'hydrogénation avec l'énergie d'adsorption de l'état de transition (Figure 9). A l'aide des droites obtenues, les énergies d'activation de l'hydrogénation du prénal ont été prédites. Dans le même temps, elles ont été calculées par une méthode usuelle et les écarts entre les deux énergies d'activation sont compris entre -0,08 et 0,06 eV. Ce travail a d'autre part été mis en exergue par Nørskov et Abil-Pedersen.[149]

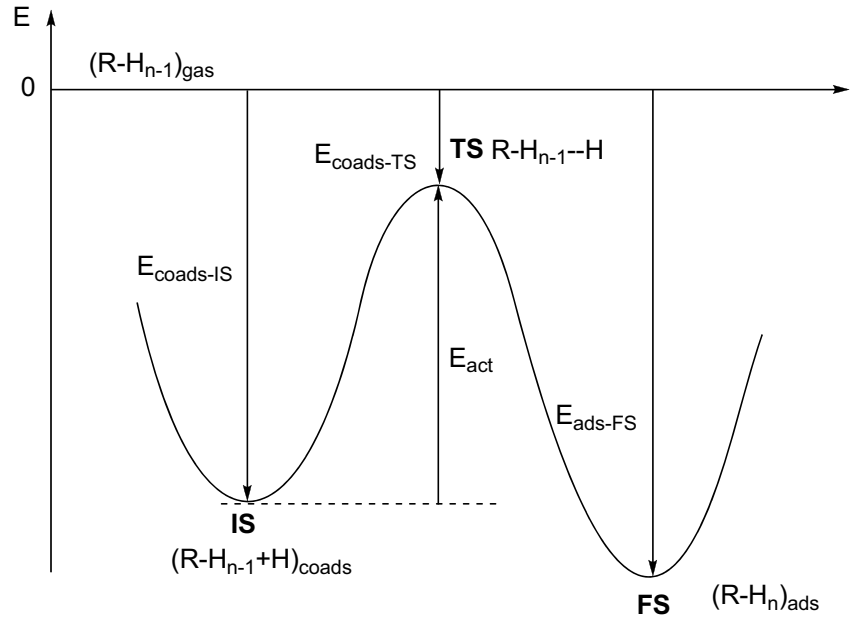


Figure 9 : Energie potentielle d'une réaction d'hydrogénation sur une surface métallique. IS : état précurseur de la réaction d'hydrogénation où l'espèce à hydrogéner et l'atome d'hydrogène sont co-adsorbés. TS : état de transition. FS : état final de la réaction dont le produit hydrogéné est adsorbé à la surface. $E_{coads\text{-}IS}$: énergie d'adsorption des espèces co-adsorbées. $E_{coads\text{-}TS}$: énergie d'adsorption de l'état de transition. E_{act} : énergie d'activation de la réaction. $E_{ads\text{-}FS}$: énergie d'adsorption du produit hydrogéné.

Enfin, des corrélations linéaires ont aussi été utilisées pour prédire la stabilité thermodynamique de composés oxygénés sur une surface de Pt (111).[150] À partir des intermédiaires de déshydrogénation de l'éthylène glycol et du 2-propanol, il a par exemple été possible d'obtenir l'enthalpie, l'entropie et la chaleur spécifique d'adsorption des intermédiaires de déshydrogénation du glycérol.

Conclusion

L'adsorption et la réactivité des monoalcools ont été étudiées pour des surfaces métalliques variées. Il en ressort que les fonctions hydroxyles des molécules oxygénées sont adsorbées préférentiellement sur les sites top des surfaces métalliques. Les intermédiaires issus d'une rupture de liaison sont adsorbés par l'atome sur lequel a eu lieu la dissociation, sur un site top pour les dissociations C-H, alors que la situation est plus contrastée pour les intermédiaires issus de la dissociation O-H.

Il semble assez difficile de discriminer à première vue les ruptures de liaison O-H et C-H des monoalcools sur les surfaces métalliques, car il ne ressort pas de tendance générale de l'étude de la littérature, les paramètres de calcul variant d'une étude à l'autre. De plus, ces barrières n'ont pas été systématiquement comparées, et les informations sont parfois parcellaires. Pour les polyalcools, la situation paraît également complexe, puisque pour les deux études réalisées sur ces ruptures de liaisons pour l'éthylène glycol sur une surface métallique de platine, des résultats opposés ont été obtenus.

Enfin, l'utilisation de corrélations pour prédire de manière rapide ces barrières peut être un outil puissant, mais il convient de s'interroger sur la fiabilité des résultats obtenus, car cette technique n'en est qu'à ses débuts pour les molécules complexes possédant plusieurs centres réactifs.

Conclusion de l'étude bibliographique

L'étude de la littérature a montré que l'hydrogénolyse du glycérol en 1,2-propanediol (1,2-PDO) a été envisagée sur des métaux de transition variés. Le cuivre est l'un des plus utilisés, associé à une phase contenant du chrome, supporté sur de l'oxyde de zinc, ou encore simplement dispersé sur silice voire sur alumine. Des sélectivités en 1,2-PDO supérieures à 90% ont été reportées pour toutes ces familles de catalyseurs, pour des procédés continus et discontinus. A la suite des travaux de Suppes,[25] un mécanisme de déshydratation a été proposé. Ce mécanisme a été largement accepté pour tous les catalyseurs au cuivre, mais a été très récemment remis en question par les travaux du groupe de Liu,[34] qui ont montré que des phénomènes de déshydrogénation se produisent également.

Si on considère les métaux nobles, le ruthénium est celui qui a donné lieu au plus d'études : cela est probablement lié au fait qu'il possède le caractère hydrogénolysant le plus marqué. Il faut retenir les travaux remarquables de Tomishige,[60-63] qui a le premier utilisé un système bifonctionnel constitué d'un catalyseur au ruthénium et d'un co-catalyseur acide. Les sélectivités en 1,2-PDO obtenues sont pour ce système de l'ordre de 60-70%. Bien qu'aucune preuve déterminante n'ait été fournie, les éléments expérimentaux concordent globalement avec le mécanisme de déshydratation proposé. Un raisonnement différent, sur la base d'observations similaires, peut toutefois conduire à proposer un mécanisme de déshydrogénation du glycérol,[68] qui est aussi vraisemblable.

Le cas du platine est également intéressant du point de vue mécanistique. Ses capacités à effectuer le réformage en phase aqueuse des composés oxygénés ont permis d'effectuer la réaction en l'absence d'hydrogène : il faut à ce titre retenir l'étude de Jacobs,[82] qui a initié cet axe de recherche. Selon les conditions de la réaction et le support du catalyseur, des réactions de déshydrogénation et/ou de déshydratation du glycérol peuvent se produire en parallèle, comme cela a été montré par la suite,[83-85] et les catalyseurs à base de platine sont étonnamment versatiles. Il s'agit alors d'une réaction d'hydrodésoxygénation du glycérol en 1,2-PDO, plutôt que d'une réaction d'hydrogénolyse, car l'hydrogène n'est pas systématiquement impliqué dans les ruptures de liaison qui se produisent.

Le glycérol peut également conduire à l'acide lactique (AL) en conditions basiques en présence d'un catalyseur métallique, comme l'ont montré Montassier et Davis. Si le glycérol est à ce jour un précurseur prometteur pour la synthèse chimique de l'AL, les faibles concentrations utilisées (1% en poids) et les faibles rendements obtenus (maximum 37%) ne

permettent pour l'instant pas de rivaliser avec les procédés enzymatiques. Montassier et Davis s'accordent à penser que l'AL est produit par la voie de déshydrogénation du glycérol, même s'il manque également un argument clé dans les observations expérimentales.

Il y a donc besoin d'apporter un autre regard sur ces mécanismes de déshydrogénation et de déshydratation à la surface des catalyseurs métalliques. D'après la littérature, la rupture C-O semble exclue en première étape par rapport aux ruptures C-H et O-H, qui sont plus difficiles à discriminer. En revanche, il n'existe aucun élément pour privilégier une rupture de liaison O-H, C-H ou C-O en deuxième dissociation. L'étude théorique aura pour but de fournir un apport déterminant pour trancher entre les deux mécanismes.

Chapitre II – Outils et méthodes

Partie expérimentale

1. Préparation des catalyseurs hétérogènes

Différentes techniques existent pour déposer un précurseur métallique sur un support pour la préparation de catalyseurs hétérogènes. Il s'agit d'obtenir des nanoparticules métalliques de faible taille avec une bonne dispersion. Des particules de petite taille sont souvent associées à une réactivité accrue, en particulier pour les réactions d'hydrogénation. Une dispersion importante sur le support facilite l'accès du métal aux réactifs.

Les catalyseurs ont été préparés à l'aide de la technique d'échange cationique. Le support utilisé est le charbon synthétique MAST (surface BET de 1220 $m^2.g^{-1}$), préalablement broyé et tamisé (40-100 µm).

1.1 Echange cationique

Le charbon MAST est oxydé préalablement au dépôt du métal. La poudre (20 g) est mise en suspension dans l'eau (200 mL) sous agitation mécanique dans un réacteur en verre. Une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium titrée à 5% en chlore actif (380 mL) est alors ajoutée sous agitation mécanique en refroidissant le mélange dans un bain de glace. L'oxydation s'effectue pendant 20 heures à température ambiante toujours sous agitation mécanique. Une solution d'acide chlorhydrique 1 N (300 mL) est introduite pour neutraliser les ions hypochlorite en excès. Le solide est filtré, puis traité par dispersion dans l'eau et filtration jusqu'à neutralisation du filtrat et élimination des ions chlorure (test au nitrate d'argent) et enfin séché sous vide partiel (50 °C, 100 mbar).

L'échange cationique est usuellement réalisé à température ambiante. Le support (4,95 g) est placé dans une solution aqueuse d'ammoniaque 1 N (60 mL), sous bullage d'azote. Une solution d'ammoniaque 1 N (60 mL) contenant le précurseur métallique $[ClRh(NH_3)_5]Cl_2$ ou $[ClIr(NH_3)_5]Cl_2$ est ajoutée goutte à goutte. Théoriquement, la masse de sel métallique est ajustée de manière à obtenir la charge métallique souhaitée. L'échange est effectué sous agitation magnétique et bullage d'azote pendant 24 h. Le catalyseur est filtré, lavé à l'eau

jusqu'à neutralisation des eaux de lavage et séché sous vide partiel (50 °C, 100 mbar). Il est ensuite réduit comme indiqué dans le § 1.2.

Lors de la préparation de catalyseurs Rh/C, la mauvaise dissolution du précurseur $[ClRh(NH_3)_5]Cl_2$ est connue (travaux antérieurs à l'IRCELYON) à la concentration utilisée (0,8 $mg_{Rh}.mL^{-1}$). Il est possible d'utiliser les ultrasons pour augmenter la solubilité du précurseur, mais celui-ci précipite ensuite rapidement. Il est recommandé de chauffer à reflux la solution de précurseur à reflux (100-120 °C) pendant 45 min, et d'introduire cette solution à chaud dans le ballon contenant le support en suspension, préchauffé à 50 °C et équipé d'un réfrigérant. La verrerie servant à introduire la solution de précurseur doit avoir été préchauffée à l'étuve, sinon celui-ci peut précipiter. Cette procédure améliore significativement la quantité de métal déposée sur le support : pour une teneur en rhodium souhaitée de 1% en poids, le dépôt effectif augmente de 0,4% à 0,95%.

Lors de la préparation du catalyseur Ir/C, il est recommandé d'introduire plus d'équivalents de métal que nécessaire pour optimiser le dépôt. Avec un seul équivalent, en ciblant 1% en poids d'iridium sur le charbon, un catalyseur avec une teneur métallique de 0,3 wt% a été obtenu. En introduisant 3 équivalents (2,5 $mg_{Ir}.mL^{-1}$ dans la solution initiale), il est possible d'atteindre des catalyseurs Ir/C chargés à 0,6-0,8% selon les lots.

1.2 Traitement des catalyseurs

Les étapes de calcination et de réduction sont effectuées dans une cellule en verre à double fritté, représentée Figure 10. La calcination permet d'éliminer les résidus du précurseur et a lieu sous débit d'air. Une montée en température progressive a lieu jusqu'à la température désirée, cette température est maintenue le temps nécessaire, puis la cellule est refroidie jusqu'à température ambiante.

La réduction permet d'obtenir le métal au degré d'oxydation zéro et prend place sous débit d'hydrogène. Les étapes suivantes sont mises en œuvre :

- purge à l'argon et ajustement du débit d'hydrogène à 10 $L.h^{-1}$,
- montée en température à 2 °$C.min^{-1}$ jusqu'à 300 °C,
- maintien de la température à 300 °C pendant 3 h,
- refroidissement et purge à l'argon.

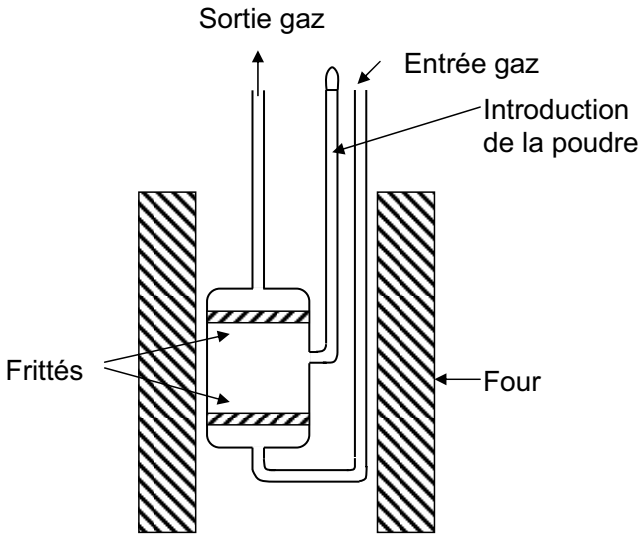


Figure 10 : Cellule en verre utilisée pour les calcinations ou les réductions des catalyseurs

2. Techniques physico-chimiques de caractérisation des catalyseurs

2.1 Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire permet de doser la teneur en métal d'un catalyseur. Elle s'effectue par spectrométrie par torche à plasma. Le catalyseur est tout d'abord passé en solution par l'attaque d'une solution d'acide fort (H_2SO_4, $HClO_4$, HNO_3, HCl…) à chaud (150-300 °C). Un aérosol de cette solution est ensuite vaporisé par la torche à plasma, et une radiation caractéristique de l'élément à doser est alors émise. La teneur en métal est déterminée à l'aide de solutions étalons.

2.2 Diffractométrie de rayons X

La diffractométrie des rayons X (DRX) sur la matière cristalline, ou leur diffusion sur la matière amorphe, permet de caractériser la nature des phases d'un solide. Une phase cristalline traitée aux rayons X va produire un diffractogramme composé de raies caractéristiques.

En catalyse hétérogène, si les nanoparticules métalliques sont de petite taille (< 2 nm) et bien dispersées, les raies de diffraction ne sont pas observées. Si elles sont visibles, il est possible d'utiliser la formule de Scherrer pour déterminer la taille des cristallites.

Les analyses ont été effectuées avec un diffractomètre Bruker D8A25 Advance (λ=1.54184 Å), utilisant un détecteur rapide multicanal à une dimension (LynxEye) avec 191 canaux de 2,94° à 50 kV et 35 mA.

2.3 Microscopie électronique à transmission

La microscopie électronique à transmission (MET) analyse la « transmission » d'un faisceau d'électrons sur un échantillon très mince (épaisseur maximale 100 nm). L'échantillon est mis en suspension dans l'éthanol et dispersé aux ultrasons. Une goutte de cette suspension est disposée sur un tamis de cuivre recouvert d'un mince film de carbone, et l'ensemble est séché sous une lampe infrarouge. L'image obtenue résulte des interactions entre les électrons et l'échantillon.

3. Résultats des analyses structurales des catalyseurs

3.1 Analyse élémentaire

Les résultats des analyses élémentaires des catalyseurs préparés au laboratoire et commerciaux sont fournis dans le Tableau 16. Ces analyses nous permettent de connaître la charge métallique réelle. Les catalyseurs ont été réduits préalablement à l'analyse.

Catalyseur	Charge métallique attendue	Charge métallique réelle
Rh/C échange cationique	1%	0,7-0,95% selon les lots
Rh/C commercial (Heraeus)	5%	4,2%
Ir/C échange cationique	1%	0,6-0,8% selon les lots
Ir/$CaCO_3$ commercial (Alfa Aesar)	5%	5,1%

Tableau 16 : Analyse élémentaire des catalyseurs utilisés au cours de cette étude.

Globalement, les teneurs réelles sont en bon accord avec les pourcentages attendus, sauf dans le cas du catalyseur commercial Heraeus Rh/C, qui est chargé à 4,2%.

3.2 Diffractométrie de rayons X

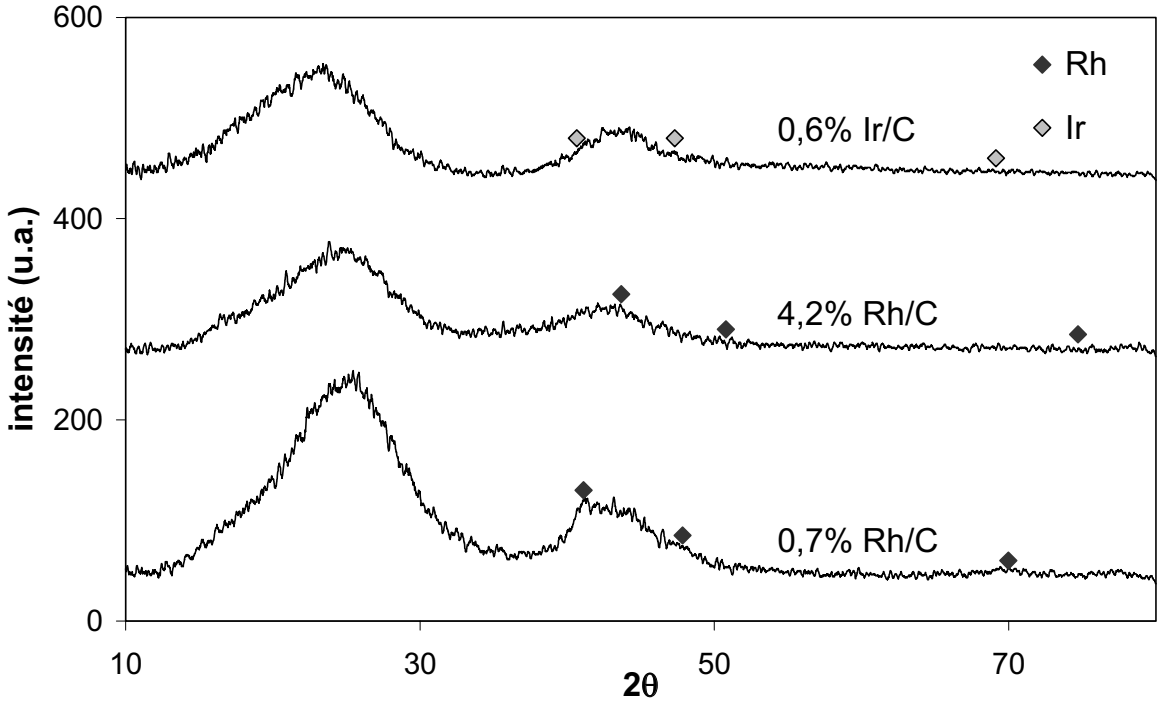


Figure 11 : Diffractogrammes des catalyseurs métalliques (rhodium et iridium) sur charbon.

La Figure 11 représente les diffractogrammes des catalyseurs Rh/C et Ir/C, réduits préalablement à l'analyse. Le logiciel d'analyse permet d'indexer certaines raies de diffraction des métaux, mais celles-ci sont peu voire pas visibles. La bande large observée aux angles 2θ compris entre 10 et 30° correspond au support carboné amorphe.

La Figure 12 présente le diffractogramme du catalyseur 5% Ir/$CaCO_3$. Les raies de diffraction de l'iridium sont également difficilement observables. Le support carbonate de calcium est présent sous forme de deux phases différentes, la calcite et l'aragonite, qui correspondent à toutes les raies de diffraction observées.

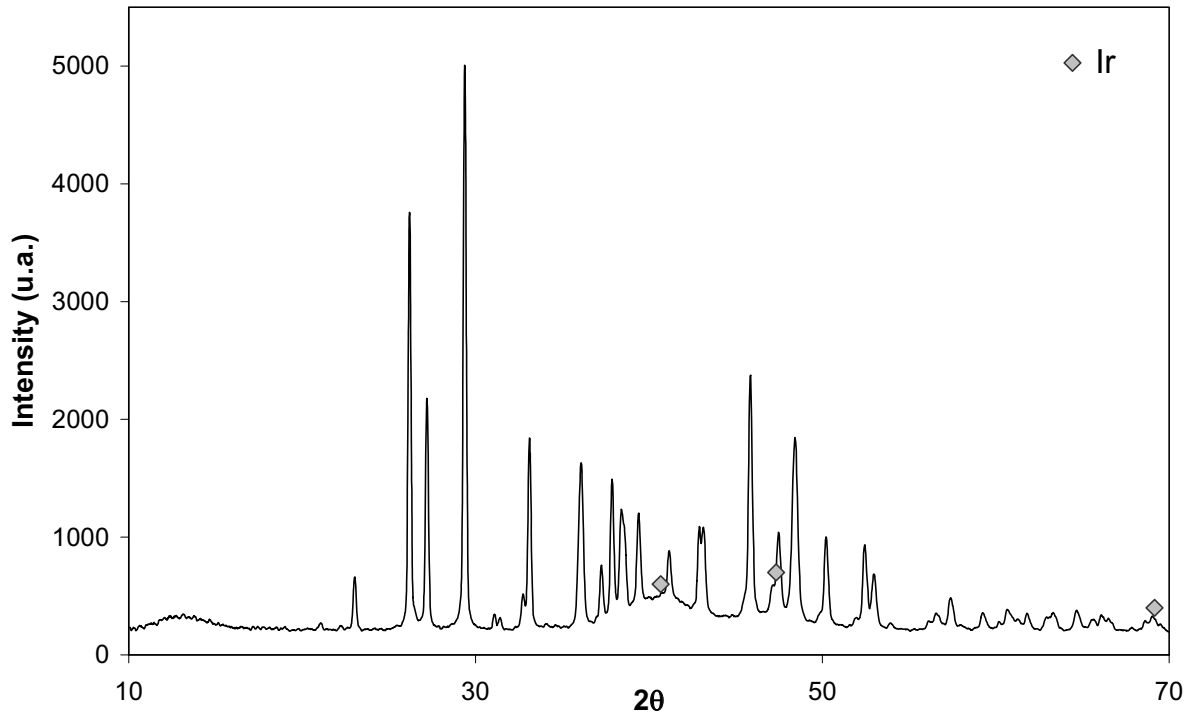
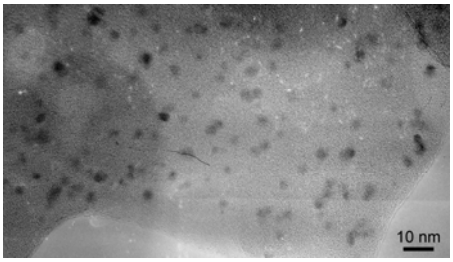


Figure 12 : Diffractogramme du catalyseur 5% Ir/$CaCO_3$.

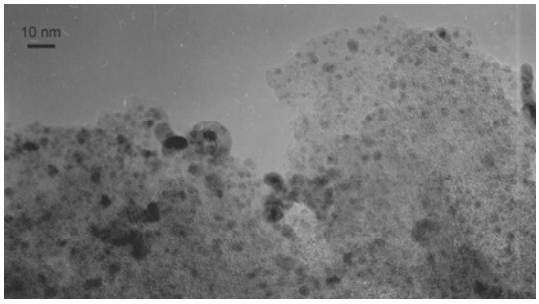
3.3 Microscopie électronique à transmission

La Figure 13 présente les clichés obtenus par microscopie électronique à transmission des catalyseurs Rh/C, Ir/C et Ir/$CaCO_3$.

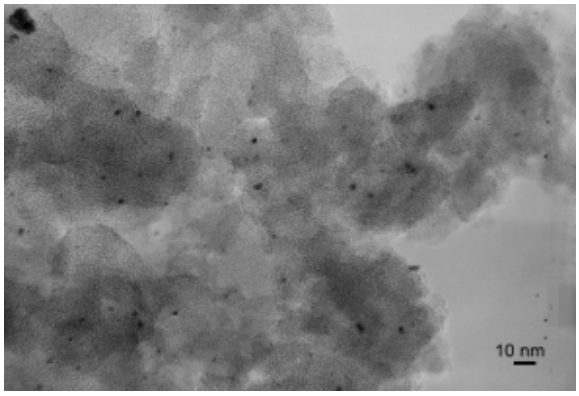
Les catalyseurs préparés par échange cationique (0,7% Rh/C et 0,6% Ir/C) sont composés de petites nanoparticules (~2-3 nm) dispersées de manière homogène à la surface du support carboné. Le catalyseur commercial 4,2% Rh/C possède à la fois des nanoparticules bien dispersées et des agrégats. Le catalyseur commercial 5% Ir/$CaCO_3$ est constitué de petites nanoparticules (~2-3 nm) dispersées de manière homogène à la surface du support.



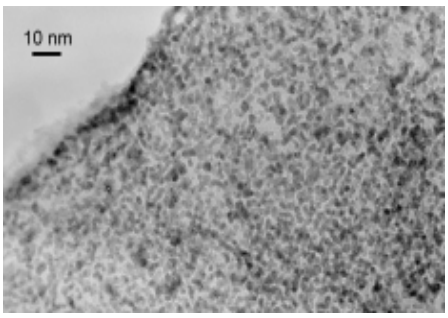
0,7% Rh/C
échange cationique



4,2% Rh/C
commercial



0,6% Ir/C
échange cationique



5% $Ir/CaCO_3$
commercial

Figure 13 : Clichés obtenus par microscopie électronique à transmission pour les catalyseurs Rh/C, Ir/C et $Ir/CaCO_3$.

4. Réacteurs utilisés

4.1 Parallel Slurry Phase Reactor 16

4.1.1 Description de l'appareil

Le « Parallel Slurry Phase Reactor » (SPR16) a été développé par la société Amtec. Il est constitué de 16 réacteurs de 15 mL en Hastelloy C22 (Figure 14). Les limites d'utilisation du SPR16 sont les suivantes : 220 °C, 150 bar. Des joints en Téflon® assurent l'étanchéité des réacteurs. Si la pression est inférieure à 10 bars, des problèmes liés à la remontée du milieu réactionnel dans les lignes d'alimentation en gaz et en liquide peuvent se produire. La température, la pression et la vitesse d'agitation sont contrôlées individuellement pour les 16

réacteurs. Pour la température, des limitations liées au système de chauffage imposent que l'écart de température entre deux réacteurs voisins soit inférieur à 50 °C. L'agitation est assurée par 16 agitateurs magnétiques, la valeur de consigne est pour toute cette étude de 1000 rpm.



Figure 14 : « Parallel Slurry Phase Reactor » (SPR16)

Un ordinateur fonctionnant sous Windows 2000 est intégré au SPR16. Les paramètres désirés (valeur de consigne et mesure) peuvent être affichés sur l'écran de l'appareil. Des feuilles Excel fournies par la société Amtec permettent de programmer les réactions à effectuer. L'appareil gère de manière automatique les tests de fuite, les cycles de purge à l'hélium, la montée en température, l'ajustement de la pression et l'arrêt de la réaction.

L'appareil peut également effectuer automatiquement différentes actions au cours de la réaction, telles que l'ajout d'un réactif ou d'un solvant, un prélèvement, une modification des paramètres de la réaction… Notre milieu réactionnel (glycérol à 5% en poids dans un solvant aqueux) est cependant trop visqueux pour que des prélèvements soient réalisés de façon répétable.

4.2.2 Mode opératoire

6 mL d'une solution de produit à hydrogénolyser (la plupart du temps 5% en poids de glycérol en solution aqueuse à pH variable) sont introduits dans chacun des 16 réacteurs avec 30 mg de catalyseur. L'appareil effectue 3 cycles de purge à l'hélium pendant lesquels les

réacteurs sont mis sous une pression de 20 bar et dépressurisés. Le chauffage commence alors à une vitesse de 10 °C.min^{-1} jusqu'à la température désirée, puis la pression du gaz choisi est ajustée à la pression programmée. L'agitation démarre, ce qui définit le temps 0 de la manipulation, et est poursuivie durant le temps indiqué dans la feuille de calcul.

4.2 Réacteur discontinu sous pression

4.2.1 Description de l'appareil

Les expériences en réacteur discontinu sous pression ont été effectuées dans un autoclave en inox de 300 mL, équipé d'un pot en Téflon® (3) stabilisé au graphite de 200 mL (Figure 15). Ce pot empêche la corrosion du réacteur par le milieu réactionnel (milieu basique, à chaud sous pression). Il a été montré par des travaux antérieurs au sein du laboratoire que les phénomènes de corrosion entraînaient la dissolution d'espèces métalliques dans le milieu réactionnel (sels de fer,…), et que la présence de ces sels impactait la réactivité et la sélectivité de l'hydrogénolyse du glycérol.

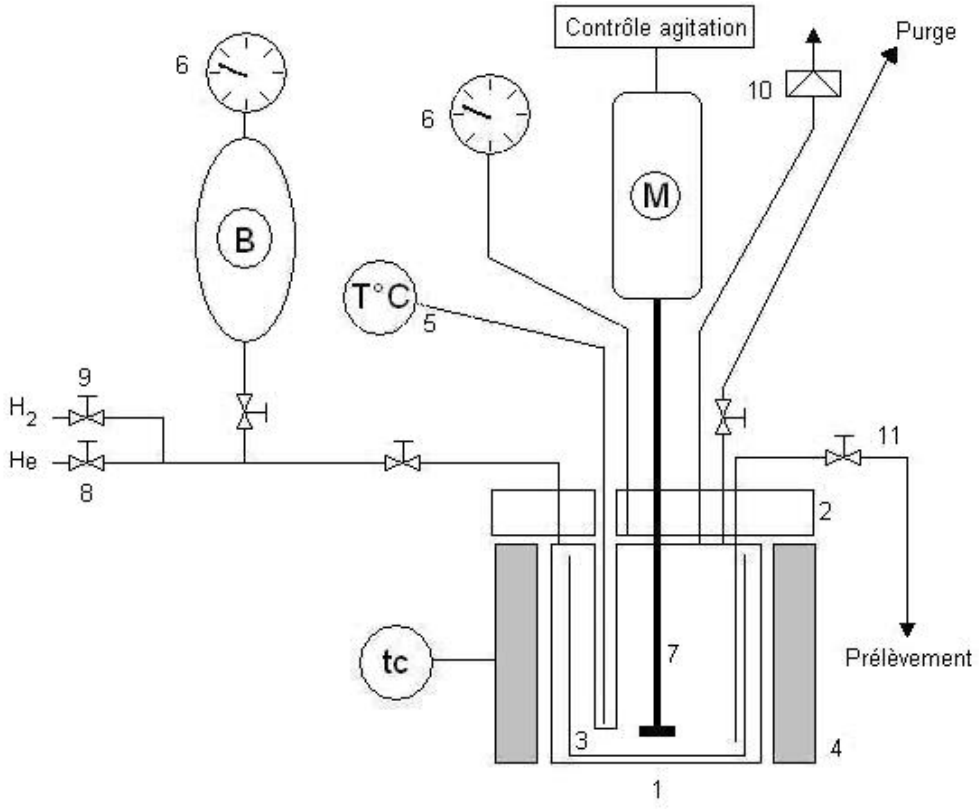


Figure 15 : Schéma du réacteur discontinu sous pression

L'étanchéité entre la cuve (1) et le couvercle (2) est assurée par un joint en téflon graphité. Le chauffage est assuré par un collier chauffant (4) et la température est mesurée par la sonde (5) et contrôlée par le thermocouple (tc). La température limite du système est imposée par les limites technologiques du collier (400 °C).

La pression dans l'autoclave est mesurée à l'aide du manomètre (6) (100 bar maximum), et le disque de rupture (10) cède si la pression atteint 80 bar dans le système. L'agitation est assurée par un agitateur mécanique (7) entraîné par un moteur (M).

Les alimentations en hélium (8) et hydrogène (9) sont à des pressions respectives de 40 et 80 bar. Un ballast (B) permet de stocker l'hydrogène : ceci permet d'ajuster la pression du système après que le milieu réactionnel ait été échantillonné *via* le tube de prélèvement (11).

4.2.2 Mode opératoire

100 mL d'une solution du produit à hydrogénolyser sont introduits dans le pot en Téflon® avec 500 mg de catalyseur. L'autoclave est assemblé. Le réacteur est purgé 3 fois à l'hélium, puis le chauffage commence à une vitesse de 10 °C.min^{-1}, jusqu'à la température désirée. Enfin, la pression du gaz choisi est ajustée et un prélèvement est effectué. Cela définit le temps 0 de la réaction. L'agitation est alors mise en route et la réaction démarre.

5. Méthodes d'analyse

L'analyse du milieu réactionnel par chromatographie en phase liquide (CLHP) permet de déterminer les concentrations du réactif à hydrogénolyser et des produits de la réaction. La mesure du carbone organique total permet de déterminer si le carbone organique initialement introduit est toujours présent en solution et, le cas échéant, de quantifier la dégradation en produits gazeux. L'analyse de la phase gaz, qui est collectée à la fin de la réaction, est réalisée par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (CPG-MS) : elle permet d'identifier et de quantifier les produits gazeux formés. Enfin, le pH est suivi au cours de la réaction.

5.1 Analyse chromatographique en phase liquide

L'analyse chromatographique en phase liquide (CLHP) est effectuée dans les conditions suivantes :

Pompe	Shimadzu LC 10 AD
Injecteur/Passeur d'échantillon	Shimadzu SIL 10 AD
Volume d'injection	20 µL
Eluant	H_2SO_4 0,005 N dans l'eau ultrapure, filtré sur nitrate de cellulose 0,45 µm et dégazé sous vide et sous ultrasons
Débit	0,50 $mL.min^{-1}$
Précolonne	ICSEP ICE-Coregel 107H Ø 4 mm x 20 mm
Colonne	ICSEP ICE-Coregel 107H Ø 7,8 mm x 300 mm
Température du four	40 °C
Détecteurs	- Shimadzu UV SPD M10A - réfractomètre différentiel Shimadzu RID 6A

Les échantillons sont centrifugés et filtrés sur nitrate de cellulose 0,45 µm pour éliminer les particules de catalyseur. Ils sont ensuite dilués 5 fois si la concentration massique du réactif initial est de 5% et 2 fois si elle de 1%. Si la réaction a été effectuée en conditions basiques, il est nécessaire de neutraliser l'échantillon pour éviter d'endommager la colonne.

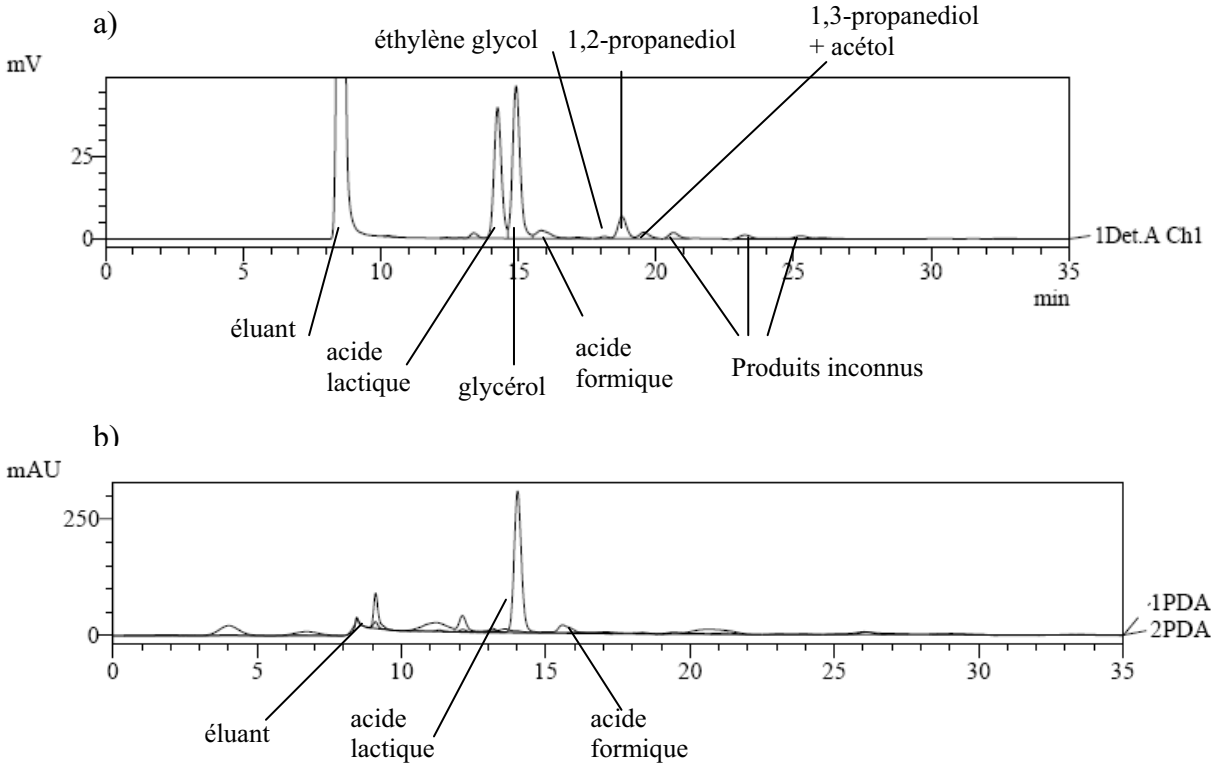


Figure 16: Exemple de chromatogrammes obtenus avec les détecteurs RID (a) et UV (b) lors d'une réaction d'hydrogénolyse du glycérol

La Figure 16 présente les chromatogrammes obtenus lors de l'analyse du milieu d'une réaction d'hydrogénolyse du glycérol. Les étalonnages sont effectués à partir de produits commerciaux purs, et les droites d'étalonnages obtenues relient l'aire du pic avec la concentration du produit (en $mol.L^{-1}$).

5.2 Analyse chromatographique en phase gaz

A la fin de la réaction en autoclave, après refroidissement du système, la phase est collectée dans un « sac à gaz » et analysée par chromatographie en phase gaz (CPG). Cette analyse a été effectuée avec un appareil Agilent Technologies, 5975C, qui couple la CPG à un spectromètre de masse. La phase gaz est analysée sur 3 colonnes différentes, présentées dans le Tableau 17.

	Alumine	Poraplot U	Tamis moléculaire 5 Å
Gaz vecteur	H_2	H_2	Ar
Pression (bar)	1,52	1,72	1,93
Temp. injecteur (°C)	100	80	80
Précolonne	/	Poraplot Q 10 µm x 1 m	Poraplot U 30 µm x 3 m
Ø	3 µm x 10 m	30 µm x 8 m	12 µm x 10 m
Température (°C)	100	65	90

Tableau 17 : Système d'analyse pour la chromatographie en phase gaz (CPG)

La colonne « Alumine » permet l'analyse des produits gazeux à plus de 3 atomes de carbone. La colonne Poraplot U analyse les produits gazeux à 2 ou 3 atomes de carbone, ainsi que le dioxyde de carbone et l'eau. La colonne « Tamis moléculaire 5 Å » analyse les petites molécules gazeuses (hélium, hydrogène, oxygène, azote, monoxyde de carbone et méthane). Les produits sont détectés par trois catharomètres. Les colonnes Poraplot U et « Tamis moléculaire 5 Å » sont équipées avec des injecteurs « backflush » qui permettent d'inverser le flux de gaz pour éliminer les produits lourds retenus sur la précolonne. Le spectromètre de masse, équipé avec un détecteur quadripôle, peut être relié soit à la colonne « Alumine », soit à la colonne Poraplot U. La Figure 17 présente un exemple d'un chromatogramme obtenu grâce à la colonne « Tamis moléculaire 5 Å ».

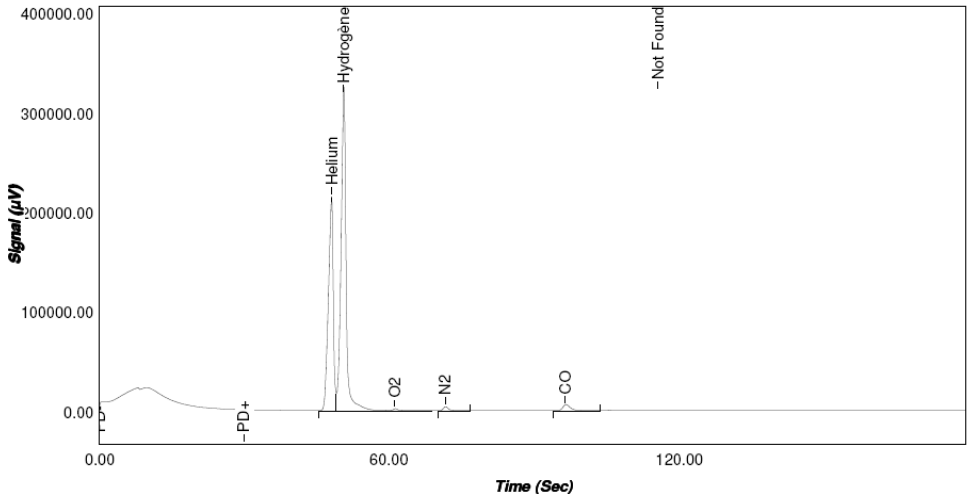


Figure 17: Exemple de chromatogramme obtenu pour la colonne « Tamis moléculaire 5 Å »

5.3 Analyse du carbonique organique total

Le carbone organique total (COT) en solution a été mesuré avec des analyseurs Shimadzu TOC-5050A et Shimadzu TOC-V_{CSH}. Les produits organiques sont dégradés en dioxyde de carbone à 680 °C sur un catalyseur Pt/Al_2O_3. Le CO_2 produit est analysé par un détecteur infrarouge. A l'aide d'une droite d'étalonnage, il est alors possible de connaître la concentration du COT en solution (en $mg.L^{-1}$).

5.4 Mesure du pH

Le pH a été mesuré avec un pH-mètre M240 MeterLab® ou M210 MeterLab® de la marque Radiometer Analytical, équipé d'une électrode XC 161 de la même marque.

6. Expression des résultats

Après avoir déterminé les concentrations des réactifs et produits en phase liquide par CLHP, analysé les éventuels produits en phase gaz par CPG et mesuré le COT, il s'agit maintenant d'exprimer les résultats.

- Le taux de conversion de la réaction à un instant t est défini par :

$$C(\%) = \frac{[substrat]_0 - [substrat]_t}{[substrat]_0} \times 100$$

- Le rendement en un produit i à l'instant t est exprimé par l'équation suivante :

$$R_t^i(\%) = \frac{[produit]_t^i}{[substrat]_0} \times \frac{n_C^{produit\ i}}{n_C^{substrat}}$$

Il s'agit d'un rendement en produit carboné, pour lequel $n_C^{substrat}$ et $n_C^{produit\ i}$ représentent respectivement le nombre d'atomes de carbone du substrat et du produit i de la réaction.

- La définition de la notion de sélectivité varie selon les études. Nous utiliserons deux définitions au cours de cette étude :

- la sélectivité en produits détectés, qui est exprimée par :

$$S_t^i(\%) = \frac{[produit]_t^i \times \frac{n_C^{produit\ i}}{n_C^{substrat}}}{\sum_i [produit]_t^i \times \frac{n_C^{produit\ i}}{n_C^{substrat}}} \times 100,$$

pour laquelle la concentration d'un produit i à l'instant t est rapportée à la somme des concentrations des produits détectés. Le somme des sélectivités est toujours de 100%, et cette définition permet de suivre l'évolution de la distribution de produits. Lorsqu'il sera fait appel à cette définition, il sera expressément précisé qu'il s'agit de la sélectivité en produits détectés ;

- la sélectivité « globale », qui est exprimée par :

$$S_t^i(\%) = \frac{[produit]_t^i}{[substrat]_0 - [substrat]_t} \times \frac{n_C^{produit\ i}}{n_C^{substrat}} \times 100,$$

pour laquelle la concentration d'un produit i à l'instant t est rapportée à la différence entre les concentrations initiales et résiduelles de substrat, c'est-à-dire à la quantité de substrat qui a réagi. Avec cette définition, il est aisé de montrer que $S(\%) = \frac{R(\%)}{C(\%)} \times 100$, et la sélectivité peut en conséquence être calculée à l'aide du rendement et de la conversion. La somme des sélectivités peut être inférieure à 100% s'il existe des produits non détectés. Cette définition est plus représentative de la réalité, et c'est elle qui sera employée sous le terme « sélectivité » au cours de cette étude.

La comparaison de la somme des rendements des produits détectés et du taux de conversion permet de déterminer si tous les produits de la réaction ont été détectés. S'il y a un écart entre ces deux paramètres, il existe des produits inconnus et cet écart constitue le manque au bilan de la réaction.

L'analyse du COT permet de quantifier le bilan du carbone organique en solution : $bc(\%) = \frac{[COT]_t}{[COT]_0} \times 100$. Si le bilan carbone est inférieur à 100%, cela signifie qu'une partie des produits carbonés a été dégradée en produits gazeux.

L'analyse de la phase gaz par CPG donne le pourcentage volumique des produits en phase gaz. Si on se place dans l'approximation d'un mélange de gaz parfaits, le pourcentage

volumique est égal au pourcentage molaire. A l'aide de la loi des gaz parfaits, il est alors possible de remonter au nombre de moles n_i du gaz considéré. Le rendement d'un composé gazeux peut alors être exprimé comme :

$$R_g(\%) = \frac{n_i}{n_{substrat}} \times \frac{n_C^i}{n_C^{substrat}} \times 100$$

La sélectivité en produit gazeux peut alors être déterminée à l'aide de la relation préalablement définie entre le rendement et la conversion.

L'activité initiale d'un catalyseur pour la transformation d'un substrat est la vitesse initiale de la réaction rapportée au nombre de moles de catalyseur et à une unité de temps. Cette définition permet de comparer plusieurs métaux différents :

$$A_i = \frac{n_{substrat}^{t2} - n_{substrat}^{t1}}{t_2 - t_1} \times \frac{M_{métal}}{m_{métal}}$$

Nous l'exprimerons en $mol.mol_{métal}^{-1}.min^{-1}$. Dans cette définition, nous ne prenons pas en compte la surface active du catalyseur métallique, car nous n'avons pas déterminé précisément la dispersion des différents catalyseurs.

Partie théorique

En mécanique quantique, une particule est décrite par une fonction d'onde notée Ψ, telle que la quantité $\Psi^*\Psi d\tau$ représente la probabilité de trouver cette particule dans l'élément de volume dτ.. L'opérateur hamiltonien admet Ψ comme fonction propre, et l'énergie E est la valeur propre associée. Cela est établi par l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \qquad \textbf{(1.1)}$$

Il est impossible de résoudre cette équation de manière analytique dès qu'un problème à trois corps entre en jeu. Or, c'est le cas pour tous les systèmes polyélectroniques, puisqu'il y a une interaction entre chaque électron et le noyau, mais également des interactions entre les électrons. Le fondement de la chimie quantique est la résolution de cette équation, de manière non relativiste et indépendante du temps, à l'aide d'approximations. Nous allons voir l'approche de la théorie de la fonctionnelle de la densité pour accéder à l'énergie du système.

1. Les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité

L'idée fondamentale de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est de chercher à formuler l'énergie exacte de l'état fondamental d'un système moléculaire comme une fonctionnelle de la densité électronique ρ. Nous rappelons que ce système moléculaire est composé de N électrons, à la position $\vec{r}_i$, soumis au potentiel externe V_{ext} exercé par les noyaux de charge Z_I à la position $\vec{R}_I$. Dans un souci de simplicité, nous considérons un système moléculaire dont l'état fondamental est non-dégénéré. La densité électronique ρ de l'état fondamental est une fonctionnelle du potentiel extérieur V_{ext}. Hohenberg et Kohn ont démontré par l'absurde en 1964 que la réciproque est également vraie : le potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ est, à une constante près, une fonctionnelle unique de $\rho(\vec{r})$. Cette relation biunivoque entre la densité ρ de l'état fondamental et le potentiel extérieur V_{ext} est le fondement du premier théorème énoncé par Hohenberg et Kohn :

- le potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ est, à une constante près, une fonctionnelle de $\rho(\vec{r})$; par conséquent, comme $V_{ext}(\vec{r})$ définit l'Hamiltonien du système, l'énergie de l'état fondamental est une fonctionnelle unique de $\rho(\vec{r})$.

D'après le premier théorème, il existe une et une seule fonctionnelle de la densité

donnant l'énergie de l'état fondamental d'un système à N électrons. Le second théorème assure que cette fonctionnelle obéit au principe variationnel :

- la fonctionnelle de ρ qui donne l'énergie de l'état fondamental d'un système à N électrons n'atteint son minimum que pour la densité électronique exacte correspondant à cet état.

Le problème majeur de la DFT est que l'expression de cette fonctionnelle reste inconnue.

Abordons maintenant l'approche de Kohn et Sham pour obtenir l'énergie E.

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{en}[\rho] + E_{ee}[\rho] + E_{nn} \quad \textbf{(1.2)}$$

avec T l'énergie cinétique, E_{en} l'énergie d'interaction électron-noyau, E_{ee}, l'énergie d'interaction électron-électron. Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, pour laquelle on considère les électrons en mouvements dans un champ de noyaux immobiles, l'énergie d'interaction noyau-noyau, E_{nn}, est une constante. Nous ne la considérons plus par la suite. De plus, E_{ee} peut s'écrire comme la somme d'un terme de Coulomb J et un terme d'échange K. L'équation 1.2 s'écrit alors :

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{en}[\rho] + J[\rho] + K[\rho] + E_{nn} \quad \textbf{(1.3)}$$

Les expressions analytiques de E_{en} et J sont bien connues :

$$E_{en}[\rho] = \sum_I \int \frac{Z_I \rho(\vec{r})}{\left|\vec{R}_I - \vec{r}\right|} d\ \vec{r} \quad \textbf{(1.4)}$$

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{\left|\vec{r} - \vec{r}'\right|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad \textbf{(1.5)}$$

tandis que les termes d'énergie cinétique T et d'échange K ne peuvent être exprimés analytiquement à ce jour. L'idée fondatrice de l'approche de Kohn et Sham est d'écrire l'énergie cinétique T en deux termes, un terme calculable exactement et un terme de correction plus petit. Le terme calculable exactement est évalué en introduisant un système fictif de N électrons indépendants ayant la même densité électronique que le système réel.

L'équation de Shrödinger de ce système fictif admet comme solution exacte le déterminant de Slater des orbitales moléculaires ψ_i. L'énergie cinétique de ce même système est donc donnée

par :

$$T_S = \sum_i^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \psi_i \rangle \qquad \textbf{(1.6)}$$

La différence entre T_S et T est petite. Elle est absorbée dans un terme d'échange-corrélation. En effet, une expression générale de l'énergie DFT peut être donnée par :

$$E_{DFT}[\rho] = T_S[\rho] + E_{en}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \qquad \textbf{(1.7)}$$

En écrivant $E_{DFT} = E$ (équations 1.3 et 1.7), cette expression définit E_{xc} :

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) \qquad \textbf{(1.8)}$$

La première parenthèse de l'équation 1.8 peut être considérée comme l'énergie cinétique de corrélation, tandis que le deuxième terme 1.8 contient à la fois un terme d'échange et celui d'énergie potentielle de corrélation. Ce terme d'échange-corrélation concentre les approximations de la DFT, et est plus ou moins bien décrit selon la fonctionnelle utilisée.

2. Les fonctionnelles d'échange-corrélation

On distingue les fonctionnelles qui ne dépendent que de la densité, dites LDA (pour Local Density Approximation), de celles qui dépendent de la densité et de son gradient, dites GGA (pour Generalized Gradient Approximation). Dans l'approximation LDA, la densité est localement traitée comme un gaz uniforme d'électrons, c'est-à-dire variant peu localement : ceci conduit à des erreurs sur l'énergie de corrélation. Les fonctionnelles GGA prennent en compte ces variations à travers les dérivées de la densité.

Le choix d'une fonctionnelle dépend de sa performance en précision pour le système et des propriétés étudiées, ainsi que du temps de calcul. Tous les calculs de cette étude ont été réalisés avec la fonctionnelle développée par Perdew et Wang (PW91, fonctionnelle GGA).[151]

3. Le calcul périodique

La structure électronique d'une entité est répétée de façon périodique à l'infini dans les trois dimensions de l'espace. Cette entité n'est pas nécessairement la maille élémentaire du solide.

La détermination de la structure électronique dans le cadre de la DFT passe par la résolution des équations de Kohn-Sham. Les équations de Kohn-Sham font intervenir la

densité électronique dans le potentiel fictif : on les résout de façon itérative auto-cohérente à partir d'une première approximation de la densité électronique. On accède ainsi aux orbitales de Kohn-Sham et à leurs énergies, donc à la densité électronique et à l'énergie du système réel. Les orbitales de Kohn-Sham vérifient l'équation suivante :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{fictif}(\vec{r})\right)\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad \textbf{(3.1)}$$

Dans le cas d'une maille répétée périodiquement à l'infini, V_{fictif} est un potentiel périodique dont la périodicité est celle du réseau de Bravais associé à la répétition de la maille. Le théorème de Bloch indique qu'on peut choisir les fonctions ψ_i sous la forme suivante :

$$\psi_{i\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}.\vec{r}}u_{i\vec{k}}(\vec{r}) \quad \textbf{(3.2)}$$

Pour un réseau infini, $\vec{k}$ varie quasi continûment. Comme c'est un paramètre qui intervient dans les équations de Kohn-Sham, les énergies associées aux orbitales de Kohn-Sham varient continûment avec $\vec{k}$: à i fixé, on a une bande d'énergie $\varepsilon_i\vec{k}$.

Pour déterminer les orbitales de Kohn-Sham, il faut chercher les fonctions $u_{i\vec{k}}(\vec{r})$. Dans le cadre du calcul périodique, il est commode de chercher ces fonctions sous la forme d'une série d'ondes planes. A priori, la base d'ondes planes doit être infinie pour décrire exactement les orbitales de Kohn-Sham. Ceci est évidemment impossible à mettre en œuvre, d'où la nécessité de tronquer la base. On impose pour ceci une valeur limite à l'énergie cinétique associée aux orbitales de Kohn-Sham. La valeur limite assurant la troncature de la base est appelée énergie de cutoff : plus l'énergie de cutoff est basse, moins on décrit précisément les zones où les orbitales de Kohn-Sham (et donc la densité électronique) varient rapidement dans l'espace. Ceci présente un inconvénient majeur pour décrire la densité électronique quand on se rapproche du noyau des atomes. Pour résoudre ce problème, la densité électronique autour des noyaux est donc décrite par la méthode des fonctions d'ondes augmentées via des projecteurs (méthode PAW pour Projector Augmented Wave). On a vu que les bandes étaient des fonctions continues de $\vec{k}$. La résolution des équations de Kohn-Sham pour un grand nombre de valeurs de $\vec{k}$ serait trop lourde en terme de temps de calcul. On effectue cette résolution pour un nombre réduit de valeurs de $\vec{k}$, appelés points k. Le

choix des valeurs des points k a été réalisé avec la méthode de Monkhorst et Pack.[152] Tous les calculs de cette étude ont été effectués avec un maillage de points k de 3 x 3x 1.

4. Optimisation de géométrie

Un des buts de la chimie théorique est de modéliser des objets chimiques (molécules, surfaces, protéines…) avec une structure qui corresponde aux données expérimentales. Par exemple, pour les protéines, une structure modélisée peut être facilement comparée à la structure cristallographique, si elle est disponible. Pour les molécules sur les surfaces, ces données sont plus difficilement accessibles. Pour identifier les conformations les plus susceptibles de représenter la réalité, on recherche les points critiques de la surface d'énergie potentielle : les minima, qui correspondent aux réactifs et produits et les points selles, dont certains correspondent aux états de transition (TS).

4.1 Détermination des minima d'énergie potentielle

À partir de la conformation initiale, les atomes sont déplacés de manière à ce que les forces et l'énergie diminuent. L'amplitude de ces déplacements dans le calcul itératif est fonction des forces s'exerçant sur les atomes dans la conformation de la molécule lors de l'étape en cours et de celles des étapes précédentes. On se dirige vers un minima de la surface d'énergie potentielle et, lorsque le critère de convergence fixé est atteint, l'optimisation s'arrête. Les algorithmes d'optimisation du gradient conjugué[153] et de quasi-Newton[154] ont été utilisés.

4.2 Détermination des états de transition

La recherche des états de transition s'effectue à l'aide de la méthode de la bande élastique (NEB pour Nudged Elastic Band).[155] Initialement, plusieurs géométries sont générées entre le réactif (état initial) et le produit (état final) de la réaction (NEB sur la Figure 18) : ceci a été réalisé à l'aide de notre générateur local OpenPath.[156]

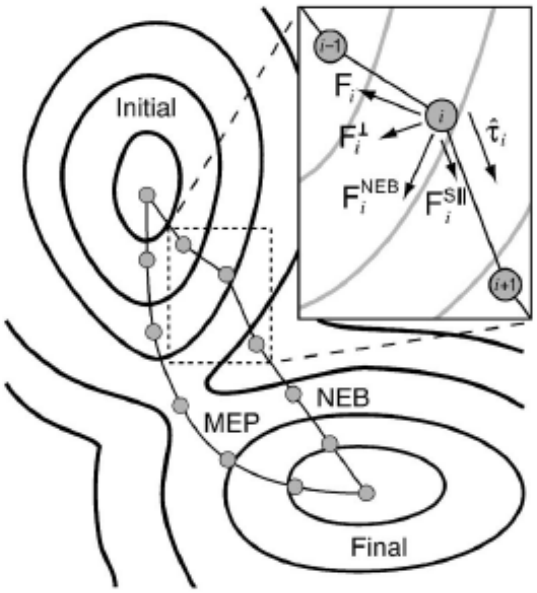


Figure 18 : Méthode de la bande élastique appliquée à une surface d'énergie potentielle pour la détermination du TS, d'après Sheppard *et al.*[155]

La méthode repose sur le fait qu'un tenseur maintient les images à égale distance les unes des autres sur le chemin de la réaction pendant l'optimisation de géométrie. En minimisant les forces normales au chemin de la réaction, il est alors possible de déplacer la bande élastique vers le chemin de plus basse énergie (MEP sur la Figure 18). Ce déplacement peut être représenté d'une autre manière : la Figure 19 présente l'évolution de l'énergie du chemin de la réaction en fonction du nombre de pas d'optimisation. Au fur et à mesure de l'optimisation, l'énergie des images diminue et l'état de transition (autour de l'image 6) est de mieux en mieux défini.

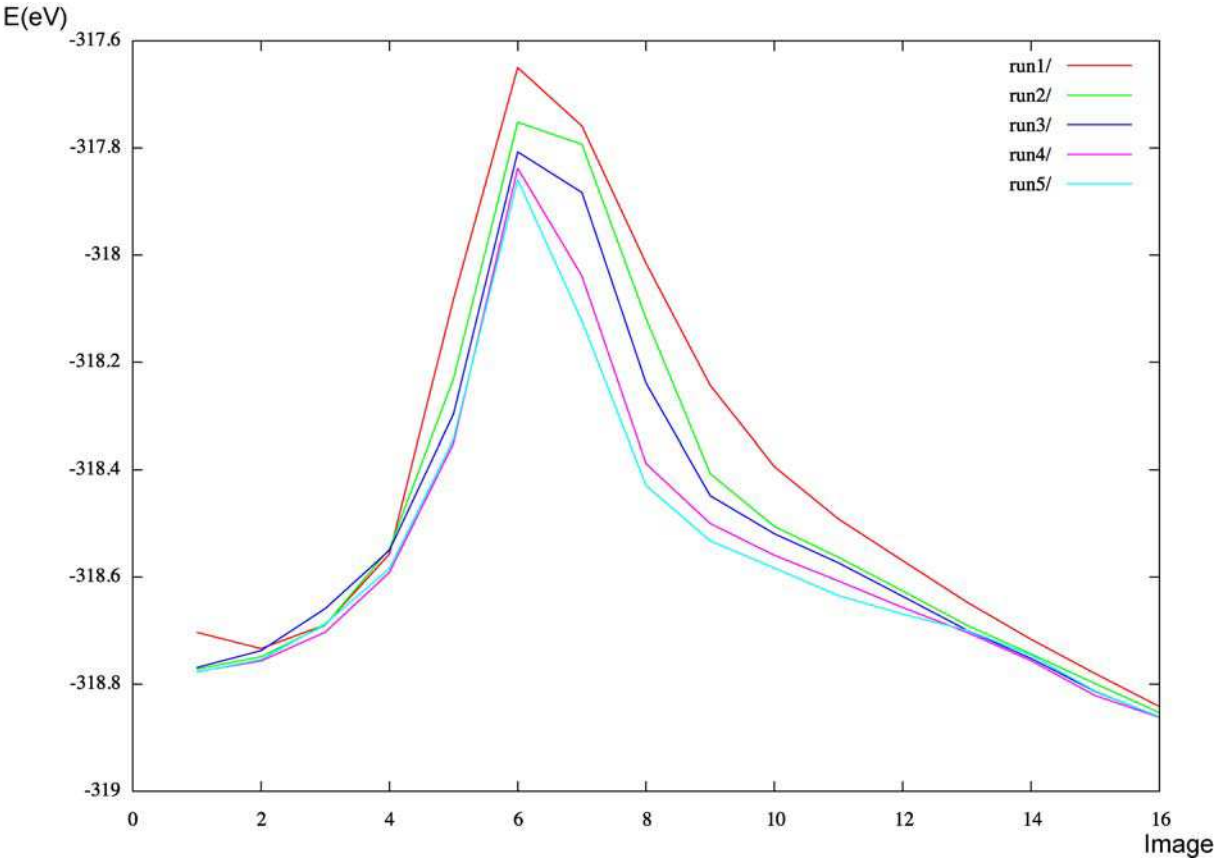


Figure 19: Evolution de l'énergie du chemin de la réaction en fonction de nombre de pas de l'optimisation. Un « run » correspond à 20 pas d'optimisation.

Il est alors possible d'obtenir la structure de l'état de transition à l'aide de l'algorithme de quasi-Newton. Lorsque deux images sont proches de l'état de transition, il est également possible d'approcher celui-ci par la méthode du dimère.[157]

Lorsqu'on pense avoir obtenu un état de transition, il faut calculer ses modes de vibrations, vérifier que seul l'un d'entre eux possède une fréquence de vibration imaginaire et que ce mode est bien associé à la réaction mise en jeu.

5. Code et paramètres de calcul

Les calculs périodiques dans le champ de la théorie de la fonctionnelle de la densité ont été réalisés avec le code VASP (Vienna *Ab Initio* Simulation Package),[158] avec la version 4.6.x. L'énergie et le potentiel d'échange-corrélation ont été calculés dans l'approximation du gradient généralisé avec la fonctionnelle Perdew-Wang 91 (PW91). Le critère de convergence a été fixé à 1 x 10^{-6} eV sur l'énergie et à 0,01 eV. $Å^{-1}$ sur les forces dans nos calculs. Une convergence de la série d'ondes planes a été obtenue avec un cut-off de 400 eV. Les

interactions électrons-ions sont décrites par la méthode des fonctions d'ondes augmentées via des projecteurs (méthode PAW) introduite par Blöchl[159] et adaptée par Kresse et Joubert.[160] La surface de rhodium (111) est modélisée par une supercellule 3 x 3 qui contient un feuillet (slab) de 4 couches et un vide équivalent à 5 couches de métal (11,10 Å). Elle est représentée Figure 20. Un maillage de 3 x 3 x 1 points k réalisé avec la méthode de Monkhorst et Pack[152] a été utilisé pour l'intégration de la zone de Brillouin 2D.

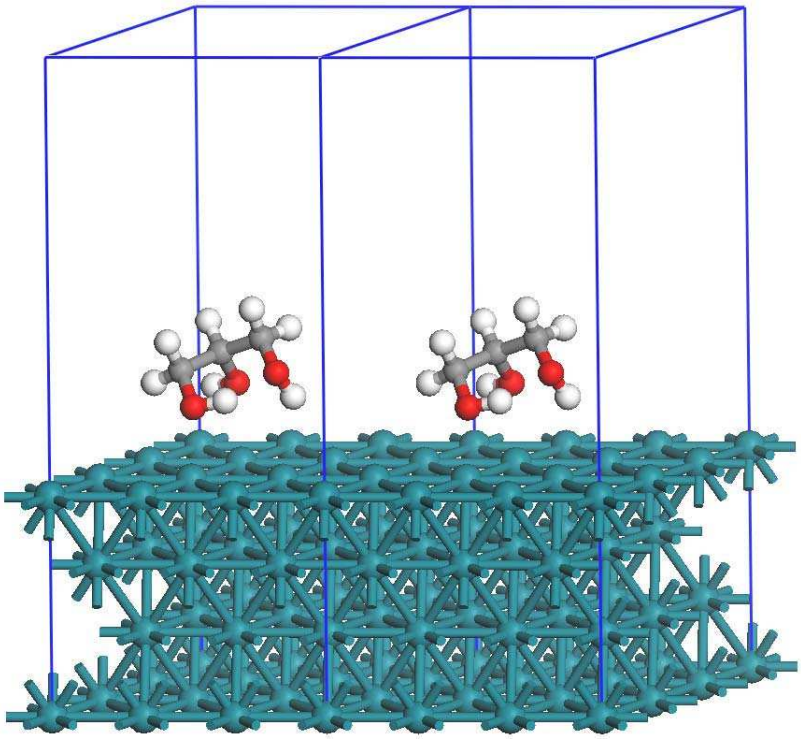


Figure 20 : Supercellule 3 x 3 périodique contenant une surface de Rh (111) avec 4 couches de métal utilisée pour les calculs. Glycérol adsorbé sur une surface de Rh (111).

L'adsorption des molécules a été réalisée sur le côté supérieur du feuillet. Les deux couches du bas du slab sont gelées dans la géométrie du solide, alors que les deux couches les plus hautes sont libres de se relaxer.

Des calculs utilisant une cellule unitaire 4 x 4, une surface avec 5 couches et une cellule unitaire 3 x 3, et prenant en compte la correction dipolaire ont également été effectués.

Les fichiers d'entrée INCAR utilisés dans les calculs avec VASP sont fournis dans l'annexe A.

6. Définitions

L'énergie d'adsorption E_{ads} est calculée comme la différence entre l'énergie du complexe d'adsorption et celle de la surface additionnée à celle de la molécule en phase gaz. C'est-à-dire : $E_{ads} = E_{(molécule@surface)} - (E_{surface} + E^{gaz}_{moléculé})$. Une énergie négative signifie que l'adsorption est stabilisante. L'énergie de réaction E_{react} est définie comme la différence entre l'énergie du produit et celle du réactif. Une énergie négative signifie que la réaction est exothermique, alors qu'une énergie positive signifie que la réaction est endothermique. L'énergie d'activation E_{act} est spécifiée comme la différence entre l'énergie de l'état de transition et celle du réactif adsorbé.

Annexe A : fichiers INCAR utilisés dans VASP

Fichier INCAR utilisé pour une optimisation de géométrie :

```
Glycerol on Rh (111)

 Electronic minimization
   PREC  = Normal
   EDIFF = 1e-6
   EDIFFG = -0.01
   GGA   = 91
   ALGO  = Fast
   LREAL = Auto
   ENCUT = 400
   ENAUG = 644.9

 Ionic relaxation
   NSW = 201
   IBRION=2
   POTIM=0.5

 DOS related values
   ISMEAR = 2
```

Fichier INCAR utilisé pour un NEB :

```
NEB

 Electronic minimization
   PREC  = Normal
   EDIFF = 1e-6
   GGA   = 91
   ALGO  = Fast
   LREAL =Auto
   ENCUT = 400
   ENAUG = 644.9

 Ionic relaxation
   NSW = 20
   IBRION=2
   POTIM=0.5

 DOS related values
   ISMEAR = 2

 NEB
  IMAGES= 16
  SPRING= -5
  LCLIMB=.False.
```

Fichier INCAR utilisé pour un quasi-newton :

```
 QN

 Electronic minimization
   PREC  = Normal
   EDIFF = 1e-8
   EDIFFG = -0.01
   GGA   = 91
   ALGO  = Fast
   LREAL = Auto
   ENCUT = 400
   ENAUG = 644.9

 Ionic relaxation
   NSW = 50
   IBRION=1
   POTIM=0.25
   EDIFFG= -0.01

 DOS related values
   ISMEAR = 2
```

Fichier INCAR utilisé pour un calcul de vibrations :

```
FREQ

 Electronic minimization
   PREC  = Normal
   EDIFF = 1e-8
   NELMIN = 8
   GGA   = 91
   ALGO  = Fast
   LREAL =Auto
   ENCUT = 400
   ENAUG = 644.9

 Ionic relaxation
   NSW = 50
   IBRION=5
   POTIM=0.02
   NFREE=2

 DOS related values
   ISMEAR = 2
```

Fichier INCAR utilisé pour un DIMER :

```
DIMER

 Electronic minimization
    PREC  = Normal
    EDIFF = 1e-7
    EDIFFG = -0.01
    GGA   = 91
    ALGO  = Fast
    LREAL = Auto
    ISPIN = 1
    ENCUT = 400
    ENAUG = 644.9

 Ionic relaxation
    NSW = 50
    IBRION=3
    POTIM=0.0
    EDIFFG= -0.01

 DOS related values
    ISMEAR = 2

# DIMER PARAMETERS
ICHAIN = 2
DdR = 5E-3
DRotMax = 4
DFNMax = 1.0
DFNMin = 0.01

# OPTIMIZER
IOPT=2
```

Chapitre III - Catalyseurs au rhodium pour l'hydrogénolyse du glycérol

Deux catalyseurs au rhodium supporté sur charbon ont été utilisés pour cette étude. Un catalyseur a été préparé au sein du laboratoire par la technique d'échange cationique, décrite au chapitre II. Il est chargé à 0,7-0,95% selon les lots. Le deuxième catalyseur a été fourni par Heraeus à un pourcentage massique dosé à 4,2%. Les deux catalyseurs présentent des tailles de particules similaires (2-3 nm), mais le catalyseur 4,2% Rh/C possède également quelques agrégats. Nous allons comparer les performances de ces deux catalyseurs pour l'hydrogénolyse du glycérol. Les influences du pH, de la température et de la nature de l'atmosphère seront examinées. Des études cinétiques ont également été effectuées.

1. Catalyseur 0,7% Rh/C

1.1 Influence du pH

Le Tableau 18 présente les résultats de l'hydrogénolyse d'une solution de glycérol à 5% en poids en présence d'un catalyseur 0,7% Rh/C. Les essais ont été réalisés dans le SPR16 à 180 °C et sous 50 bar H_2 pendant 12 h.

N°	Solvant	pHi	pHf	Conv (%)	Bilan carbone[a] (%)	Rendement (%)		
						1,2-PDO	AL	Autres
1	H_3PO_4 0,1 M	1,7	1,7	<1	100	0	0	1-PO : 1
2	H_2O	-[b]	6,1	2	100	<1	0	ε
3	NaOH 0,1 M	12,3	12,1	11	96	4	5	EG : 1 ; AF : 1
4	NaOH 1 M	13,0	12,9	23	100	9	9	1,3-PDO : 2 ; EG : 1 ; AF : 2

Tableau 18: Influence du pH en présence d'un catalyseur 0,7% Rh/C. 6 mL 5% glycérol, 30 mg catalyseur, SPR16, 50 bar H_2, 180 °C, 1000 rpm, 12 h. [a] Le bilan carbone a été déterminé par l'analyse du COT. 1,2-PDO : 1,2-propanediol ; AL : acide lactique ; 1,3-PDO : 1,3-propanediol ; 1-PO : 1-propanol ; EG : éthylène glycol ; AF : acide formique. [b] Le pH de la solution aqueuse de glycérol ne peut être mesuré précisément du fait du faible nombre d'espèces ioniques en solution.

En milieu acide et à pH neutre, la conversion est négligeable (entrées 1-2). Celle-ci augmente avec l'alcalinité de la solution (entrées 3-4), des conversions de 11% et 23% étant obtenues respectivement dans des solutions décimolaire et molaire d'hydroxyde de sodium. Les produits principaux de la réaction sont le 1,2-propanediol (1,2-PDO) et l'acide lactique (AL). Les rendements en 1,2-PDO et en AL augmentent également avec la basicité de la réaction, de 4-5% en milieu NaOH 0,1 M à 9% en milieu NaOH 1M. Pour ce catalyseur, l'augmentation du pH n'a qu'une influence marginale sur la distribution de produits.

1.2 Influence de la nature de l'atmosphère

Par définition, l'hydrogénolyse est une réaction qui a lieu sous pression d'hydrogène en présence d'un catalyseur. Peu d'auteurs se sont donc intéressés au rôle de la nature de l'atmosphère. Montassier *et al.* ont été les premiers à mentionner que la vitesse de l'hydrogénolyse du glycérol à pH neutre était peu affectée par la présence ou l'absence d'hydrogène lorsque la réaction était catalysée par du cuivre de Raney®.[13] En 2008, le groupe de Jacobs a réalisé la conversion du glycérol en 1,2-PDO en l'absence d'hydrogène à l'aide d'un catalyseur Pt/NaY.[82] Le réformage en phase aqueuse (APR) d'une partie du glycérol introduit à haute température (225 °C) fournissait l'hydrogène nécessaire à la réaction. Ces deux études ont démontré la faisabilité de la transformation du glycérol en 1,2-PDO par hydrodésoxygénation en l'absence d'hydrogène. Cependant, deux mécanismes différents sont proposés : la déshydrogénation comme première étape de la réaction (Montassier) ou l'APR (Jacobs).

Le Tableau 19 récapitule les expériences menées sous pression d'hydrogène pour les catalyseurs 0,7% et les compare aux réactions effectuées dans les mêmes conditions sous pression d'hélium. Pour des raisons techniques, la pression d'hélium ne peut excéder 30 bar alors que les réactions sous pression d'hydrogène se font à 50 bar.

Il est intéressant de constater que, non seulement le glycérol est converti sous pression d'hélium, mais il l'est en outre plus rapidement. En effet, la conversion augmente de 13% pour atteindre 24% en milieu NaOH 0,1 M (entrées 1-2), et de 40% jusqu'à 63% en milieu NaOH 1 M (entrées 3-4). Sous atmosphère inerte, l'AL devient le produit majoritaire avec des sélectivités légèrement inférieures à 50%. En milieu NaOH 1 M, la proportion d'acide formique (AF) augmente significativement (9% de rendement). Des manques au bilan de 7% en milieu NaOH 0,1 M et 14% en milieu NaOH 1 M sont constatés en comparant la

conversion et la somme des rendements, alors que ce n'était pas le cas sous pression d'hydrogène. Les analyses du carbone organique total (COT) montrent que tout le carbone initialement introduit est présent en solution, ce qui indique la présence de produits de condensation non détectés par CLHP.

N°	Cat	Solvant	Atm	pHi	pHf	Conv (%)	Bilan carbone[a] (%)	Rendement (%)		
								1,2-PDO	AL	Autres
1	0,7% Rh/C	NaOH 0,1 M	H_2	12,3	12,1	11	96	4	5	EG : 1 ; AF : 1
2			He	12,2	8,5	24	100	4	11	1,3-PDO : 1 ; AF : 1
3		NaOH 1 M	H_2	13,0	12,9	23	100[b]	9	9	1,3-PDO : 2 ; EG : 1 ; AF : 2
4			He	13,0	12,9	63	100	6	30	1,3-PDO : 3 ; EG : 1 ; AF : 9

Tableau 19 : Influence de l'atmosphère en présence du catalyseur 0,7% Rh/C. 6 mL 5% glycérol, 30 mg catalyseur, SPR16, 50 bar H_2/30 bar He, 180 °C, 1000 rpm, 12 h. [a] Le bilan carbone a été déterminé par l'analyse du COT. [b] Mesure COT réalisée après 24 h de réaction en autoclave. 1,2-PDO : 1,2-propanediol ; AL : acide lactique ; 1,3-PDO : 1,3-propanediol ; 1-PO : 1-propanol ; EG : éthylène glycol ; AF : acide formique.

1.3 Etude cinétique

L'étude cinétique est essentielle pour analyser l'évolution de la distribution des produits et déterminer les performances catalytiques.

Les évolutions des conversions et des sommes des rendements des produits détectés (AL, 1,2-PDO, 1,3-propanediol (1,3-PDO), éthylène glycol (EG), AF, acide acétique (AA), 1-propanol (1-PO), 2-propanol (2-PO) et éthanol (EtOH) en fonction du temps à 180 °C en milieu NaOH 1 M sont présentés Figure 21. La comparaison de ces deux paramètres permet de vérifier le bilan de la réaction ou, le cas échéant, d'estimer la part des produits inconnus à l'issue de la réaction.

Sous pression d'hydrogène, la conversion et le rendement total évoluent de manière similaire en fonction du temps. Au bout de 24 h une conversion de 49% est atteinte et l'écart final de 2% avec la somme des rendements est inférieur à la précision de la méthode d'analyse : il est alors légitime de supposer que tous les produits de la réaction ont été quantifiés.

Sous pression d'hélium, les courbes de conversion et de rendement sont différenciées. Après 24 h de réaction, une conversion du glycérol de 91% est obtenue et une différence de 29% en faveur de la conversion est observée : il faut noter que cet écart se remarque dès le début de la réaction et croît au cours du temps. Au final, seuls 62% des produits sont détectés.

La transformation du glycérol est plus rapide sous pression d'hélium que sous pression d'hydrogène. Les activités initiales ont été calculées et sont de 0,8 $mol.min^{-1}.mol_{Rh}^{-1}$ sous hydrogène et de 3,3 $mol.min^{-1}.mol_{Rh}^{-1}$ sous hélium (différence d'un facteur 4).

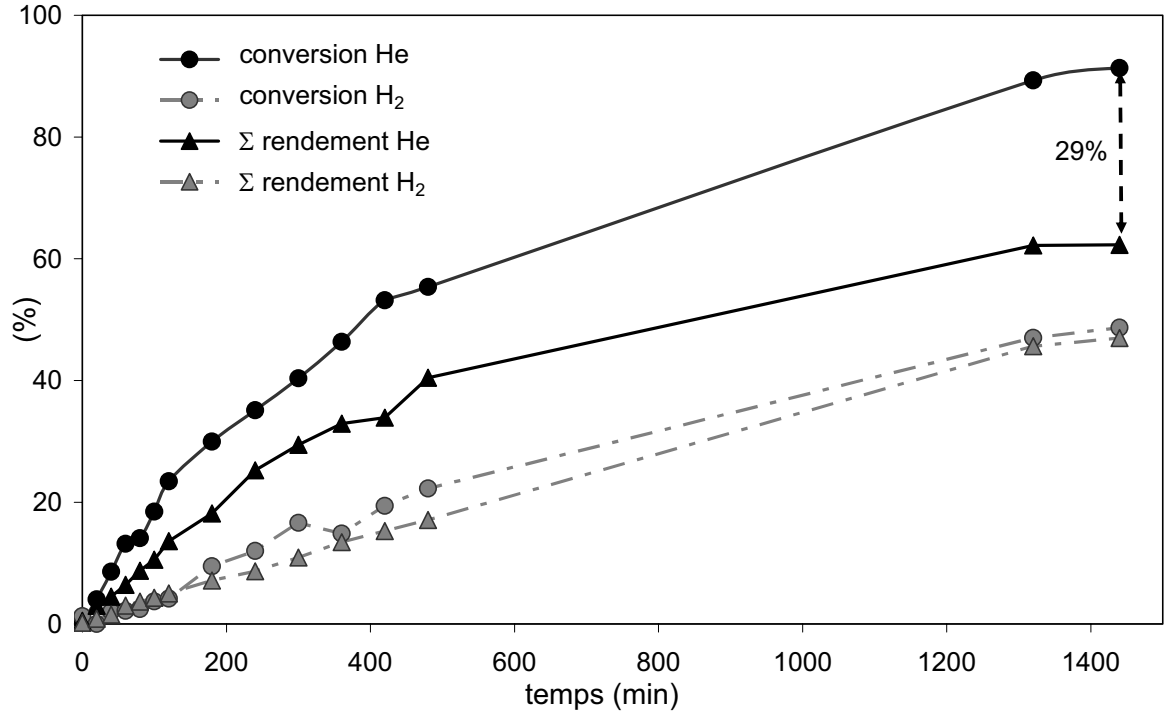


Figure 21 : Evolution de la conversion et du rendement total en fonction du temps pour le catalyseur 0,7% Rh/C sous atmosphère d'hélium et d'hydrogène. 100 mL 5% glycérol/NaOH 1 M, 500 mg catalyseur, autoclave en inox équipé avec un pot en Téflon®, 50 bar H_2/30 bar He, 180 °C

L'influence de la nature de l'atmosphère sur la distribution des produits a déjà été évoquée au § 1.2. L'évolution des rendements en fonction du temps est présentée Figure 22.

Sous pression d'hydrogène, le 1,2-PDO est le produit majoritaire du début à la fin de la réaction. Après 24 h, 22% de 1,2-PDO, 15% d'AL et 10% d'autres produits (principalement 1,3-PDO et AF) sont obtenus.

Sous pression d'hélium, l'AL est le produit majoritaire à tous les temps de réaction et 39% de rendement sont obtenus après 24 h de réaction. Le rendement en 1,2-PDO ne dépasse

pas 5%, alors que presque 20% d'autres produits sont quantifiés (il s'agit pour la plus grande partie d'AF avec un rendement de 13%).

Sous pression d'hydrogène, la vitesse de réaction est plus lente, ce qui entraîne de faibles rendements, même après 24 h. Sous pression d'hélium, bien qu'une conversion importante (> 90%) soit atteinte en 24 h, le rendement en AL reste modéré. L'analyse du COT a montré que 94% du carbone initialement introduit est retrouvé en solution. La formation de produits de dégradation analysés (AF…) ou non détectés (produits de condensation) pose problème.

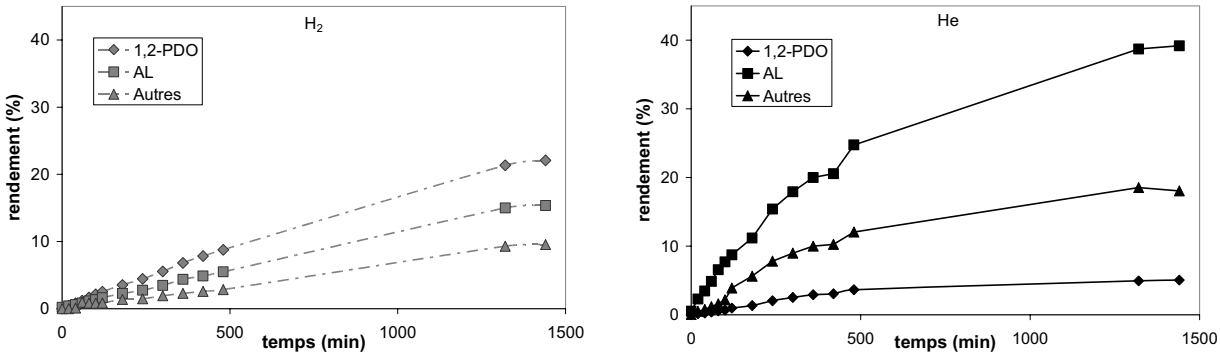


Figure 22 : Evolution des rendements en produit de la réaction en fonction du temps en présence du catalyseur 0,7% Rh/C. 100 mL 5% glycérol/NaOH 1 M, 500 mg catalyseur, autoclave en inox équipé avec un pot en Téflon®, 50 bar H_2 (à gauche) ou 30 bar He (à droite), 180 °C. 1,2-PDO : 1,2-propanediol ; AL : acide lactique ; Autres : 1,3-propanediol, éthylène glycol, 1-propanol, 2-propanol, acide formique, acide acétique, éthanol, méthanol.

Quelle que soit la nature de l'atmosphère, la conversion du glycérol est relativement lente en milieu NaOH 1 M en présence du catalyseur 0,7% Rh/C, en particulier sous pression d'hydrogène. De plus, bien que le produit majoritaire de la réaction change en fonction du gaz utilisé, la réaction n'est jamais très sélective : après 24 h, sous pression d'hydrogène la sélectivité en 1,2-PDO n'est que de 45% et sous pression d'hélium la sélectivité en AL n'est que de 43%.

2. Catalyseur 4,2% Rh/C

Dans l'optique d'obtenir des conversions du glycérol plus élevées en des temps raisonnables, la réaction a été étudiée en présence d'un catalyseur plus chargé. Comme nous avons montré au § 1.2 que la nature de l'atmosphère avait un impact sur la vitesse de la conversion du glycérol et sur la distribution de produits, son influence sera discutée pour les paramètres étudiés : le pH et la température.

2.1 Influence du pH et de l'atmosphère

Le Tableau 20 présente les résultats de l'hydrogénolyse d'une solution de glycérol à 5% en poids en présence d'un catalyseur 4,2% Rh/C. Les essais ont tout d'abord été réalisés dans le SPR16 à 180 °C sous 50 bar H_2 pendant 12 h.

N°	Solvant	Atm	pHi	pHf	Conv (%)	Bilan carbone[a] (%)	Rendement (%)		
							1,2-PDO	AL	Autres
1	H_3PO_4 0,1 M	H_2	1,7	1,6	<1	100	<1	0	ε
2	H_2O	H_2	-[b]	5,6	2	100	1	0	ε
3	NaOH 0,1 M	H_2	12,3	8,9	19	100	6	10	EG : 1 ; AF : 2
4	NaOH 0,1 M	He	12,2	8,3	15	100	3	8	AF : 1
5	NaOH 1 M	H_2	13,0	11,9	97	100[c]	24	45	1,3-PDO : 2 ; EG : 2 ; AF : 8 ; EtOH : 2
6	NaOH 1 M	He	13,0	10,2	94	83[c]	14	46	1,3-PDO : 1 ; EG : 1 ; AF : 8 ; EtOH : 2

Tableau 20: Influence du pH et de la nature de l'atmosphère en présence d'un catalyseur 4,2% Rh/C. 6 mL 5% glycérol, 30 mg catalyseur, SPR16, 50 bar H_2 ou 30 bar He, 180 °C, 1000 rpm, 12 h. 1,2-PDO : 1,2-propanediol ; AL : acide lactique ; 1,3-PDO : 1,3-propanediol ; EG : éthylène glycol ; AF : acide formique ; EtOH : éthanol. [a] Le bilan carbone a été déterminé par l'analyse du COT. [b] Le pH de la solution aqueuse de glycérol ne peut être mesuré précisément du fait du faible nombre d'espèces ioniques en solution. [c] COT mesuré après 24 h de réaction en autoclave.

Comme pour le catalyseur 0,7% Rh/C, la conversion est négligeable en milieu acide et neutre (entrées 1-2). De la même manière, sous pression d'hydrogène, la conversion augmente avec le pH initial de la solution : elle est de 19% en milieu NaOH 0,1 M (entrée 3) et de 97% en milieu NaOH 1 M (entrée 5). Dans les deux cas l'AL est le produit majoritaire, avec un rendement environ deux fois supérieur à celui du 1,2-PDO. En conditions NaOH 1 M, le rendement en acide formique (AF) atteint 8%. Cela indique une augmentation des réactions de dégradation *via* des coupures C-C. Le rendement total des produits de dégradation (AF, éthylène glycol et éthanol) atteint 12%. Il existe une différence significative entre la somme des rendements des produits détectés (83%) et la conversion (97%). Cela indique soit la présence de produits non détectés lors de l'analyse CLHP (produits de condensation), soit l'existence d'un phénomène de réformage en phase aqueuse (APR) qui conduit à la formation de produit gazeux. Le bilan carbone en solution étant complet sous pression d'hydrogène (analyse du COT), la première hypothèse est privilégiée.

L'effet de l'atmosphère sur la réaction a été testé à différents pH. Le comportement du catalyseur 4,2% est quelque peu différent de celui du catalyseur 0,7% Rh/C. Les conversions sont du même ordre de grandeur quelle que soit la nature de l'atmosphère, avec un léger avantage aux réactions sous pression d'hydrogène. En 12 h, la conversion est inférieure à 20% en milieu NaOH 0,1 M (entrées 3-4) et presque totale en milieu NaOH 1 M (entrées 5-6). En milieu NaOH 0,1 M, la distribution de produits varie peu avec la nature de l'atmosphère. En revanche, en milieu NaOH 1 M, le rendement en 1,2-PDO est supérieur de 10% sous pression d'hydrogène (24%) par rapport à l'expérience réalisée sous atmosphère inerte (14%). Dans les deux cas, le rendement en AL est d'environ 45%. Les manques au bilan sont de 14% et 22% respectivement sous pression d'hydrogène et d'hélium. Dans ces conditions, les analyses du COT donnent un bilan massique de seulement 83% sous He, alors qu'il était complet sous H_2. Sous pression d'hélium, il est donc raisonnable d'envisager à la fois la formation de produits de condensation et de produits en phase gaz.

2.2 Influence de la température et de l'atmosphère

L'influence de la température de la réaction a été étudiée sur une solution de glycérol à 5% en masse dans une solution de NaOH 1M en présence du catalyseur 4,2% Rh/C sous pression d'hydrogène dans le SPR16 (Figure 23). Comme attendu, la conversion augmente

avec la température jusqu'à 180 °C où une conversion presque totale (97%) est atteinte. Le rendement en 1,2-PDO augmente jusqu'à 160 °C, puis diminue à des températures supérieures tandis que le rendement en AL augmente jusqu'à 180 °C puis diminue au-delà de 200 °C. A des températures trop élevées, ces deux produits subissent des réactions de dégradation. Le rendement en AF augmente continuellement avec la température : l'AF est le principal produit de dégradation formé au cours de la réaction. Au-dessus de 160 °C, un écart apparaît entre la somme des rendements des produits détectés et la conversion. Comme expliqué au § 1.2, cette différence provient vraisemblablement de la présence de produits non détectés en solution aqueuse. L'analyse du COT n'a pas été effectuée pour la réaction à 200 °C, un phénomène d'APR n'est donc pas à exclure.

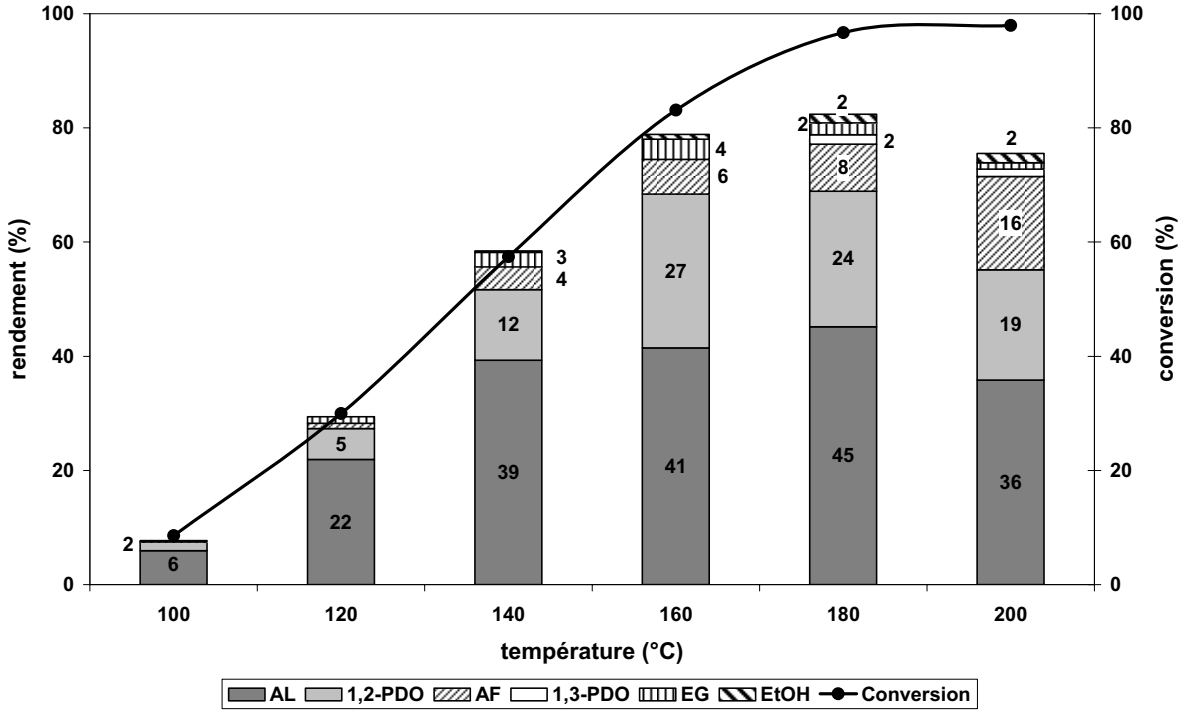


Figure 23 : Influence de la température en présence du catalyseur 4,2% Rh/C sous atmosphère d'hydrogène. 6 mL 5% glycérol/NaOH 1 M, 30 mg catalyseur, SPR16, 50 bar H_2, 1000 rpm, 12 h. Les rendements sont indiqués si ils sont supérieurs à 1%. 1,2-PDO : 1,2-propanediol ; AL : acide lactique ; AF : acide formique ; 1,3-PDO : 1,3-propanediol ; EG : éthylène glycol ; EtOH : éthanol.

Une étude de température a également été effectuée sous atmosphère inerte pour ce catalyseur (Figure 24). Le rendement en AL augmente jusqu'à 140 °C, reste stable entre 140 et 180 °C et diminue à plus haute température. Le rendement en 1,2-PDO augmente jusqu'à 160 °C et diminue par la suite, probablement à cause de réactions de dégradation. Ainsi le rendement en AF, principal produit de dégradation observé, augmente nettement à partir de

180 °C. Jusqu'à 140 °C, il y a un bon accord entre la conversion et le rendement total. A des températures plus élevées, un écart apparaît et s'accroît avec la température, traduisant la présence de produits de condensation ou de produits gazeux.

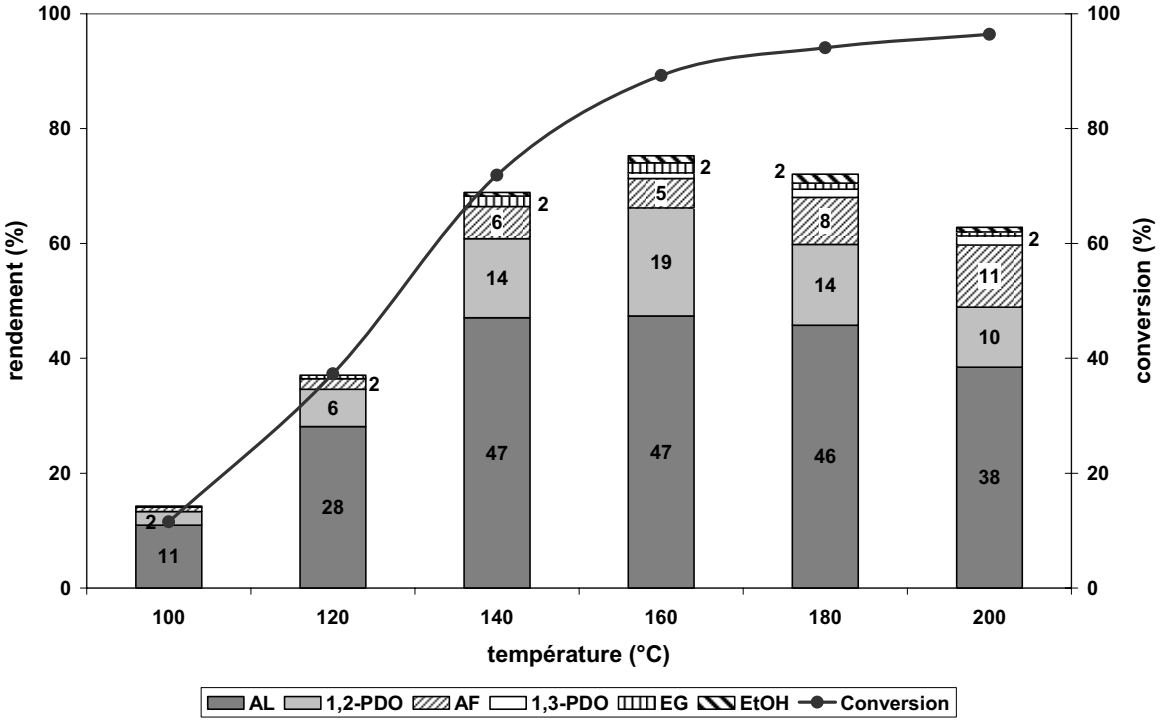


Figure 24 : Influence de la température en présence du catalyseur 4,2% Rh/C sous atmosphère inerte. 6 mL 5% glycérol/NaOH 1 M, 30 mg catalyseur, SPR16, 30 bar He, 1000 rpm, 12 h. Les rendements sont indiqués si ils sont supérieurs à 1%. 1,2-PDO : 1,2-propanediol ; AL : acide lactique ; AF : acide formique ; 1,3-PDO : 1,3-propanediol ; EG : éthylène glycol ; EtOH : éthanol.

Globalement, ces études de température montrent que la sélectivité en produits non désirés (produits gazeux ou de produits de polycondensation) augmente à haute température et en particulier à partir de 180 °C. Le fait d'effectuer la réaction à 180 °C permet cependant de maximiser le rendement en AL sous pression d'hydrogène (45%) tout en convertissant le glycérol très rapidement (conversion quasi-totale en 12 h). Sous atmosphère d'hélium, la conversion est légèrement plus faible mais toutefois supérieure à 90% et l'AL est obtenu en quantités semblables par rapport aux températures inférieures. En revanche, il faut signaler un impact négatif sur le rendement en 1,2-PDO, qui semble se dégrader quelque peu à cette température.

2.3 Etude cinétique

La Figure 25 présente l'évolution du taux de conversion et du rendement total au cours de la réaction à 180 °C en milieu NaOH 1 M. Les vitesses de réaction sont proches sous hélium et sous hydrogène, avec un léger avantage à la réaction sous pression d'hydrogène. Comme attendu, avec une masse identique de catalyseur, les réactions se font beaucoup plus rapidement qu'avec le catalyseur 0,7% Rh/C. Le rapport rhodium sur glycérol augmente ainsi de 0,06% à 0,38%. Des conversions supérieures à 90% sont atteintes en 5 h sous pression d'hydrogène et en 7 h sous hélium. Après 22 h, la conversion est totale sous pression d'hydrogène et supérieure à 96% sous pression d'hélium.

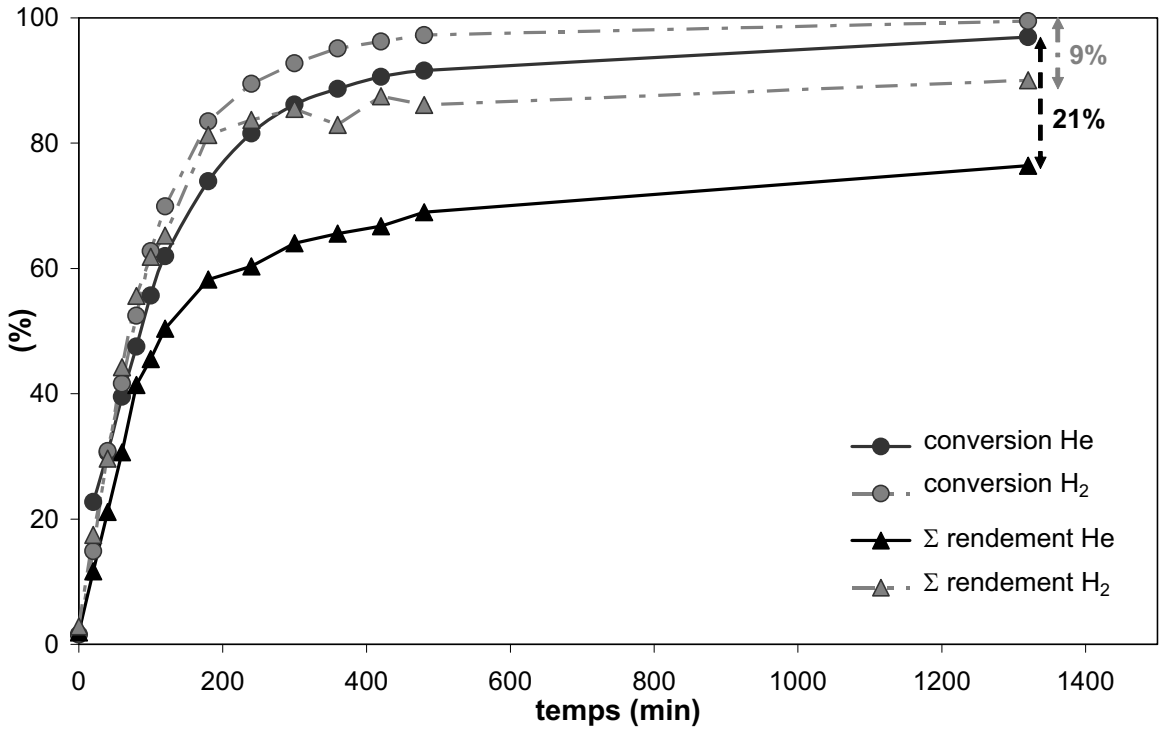


Figure 25: Evolution de la conversion et du rendement total en fonction du temps pour le catalyseur 4,2% Rh/C sous atmosphère d'hélium et d'hydrogène. 100 mL 5% glycérol/NaOH 1 M, 500 mg catalyseur, autoclave en inox équipé avec un pot en Téflon®, 50 bar H_2/30 bar He, 180 °C

Le manque au bilan en produits détectés correspond à 9% sous pression d'hydrogène et à 21% sous pression d'hélium. Par rapport au catalyseur 0,7% Rh/C, ce phénomène apparaît sous pression d'hydrogène, mais est de moindre importance sous pression d'hélium.

Pour tenter de rationaliser ces observations, il faut s'intéresser à l'évolution de la distribution de produits, présentée Figure 26. Une différence majeure avec le catalyseur à 0,7% réside dans le fait que l'AL est le produit principal quelle que soit la nature de l'atmosphère. Après 22 h, des rendements similaires de 54% et 51% sont obtenus respectivement sous pression d'hydrogène et d'hélium.

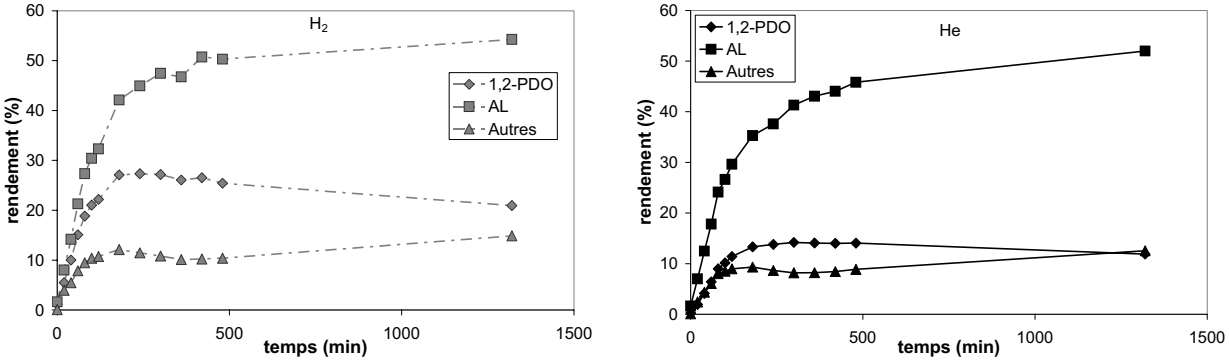


Figure 26 : Evolution des rendements en produit de la réaction en fonction du temps en présence du catalyseur 4,2% Rh/C. 100 mL 5% glycérol/NaOH 1 M, 500 mg catalyseur, autoclave en inox équipé avec un pot en Téflon®, 50 bar H_2 (à gauche) ou 30 bar He (à droite), 180 °C. 1,2-PDO : 1,2-propanediol ; AL : acide lactique ; Autres : 1,3-propanediol, éthylène glycol, 1-propanol, 2-propanol, acide formique, acide acétique, éthanol, méthanol.

Il doit être souligné que l'évolution du rendement en 1,2-PDO est intrigante. Sous pression d'hydrogène, il passe par un maximum après 3 h de réaction (27%) et diminue progressivement jusqu'à 21%. Sous pression d'hélium, il atteint un plateau à 14% au bout de 3 h, mais demeure remarquablement élevé et stable pour une réaction réalisée en l'absence d'hydrogène.

Les rendements en autres produits sont d'environ 15% sous hélium et sous hydrogène. Il s'agit majoritairement d'acide formique (au moins 10% dans les deux cas). Leurs profils sont semblables indépendamment de l'atmosphère, avec une augmentation rapide du rendement pendant les deux premières heures, suivie d'une légère diminution jusqu'à 7 h de réaction et enfin un accroissement jusqu'en fin de réaction.

De manière à avoir un autre point de vue et une meilleure compréhension de ces variations, il est possible d'examiner l'évolution des rendements en fonction du taux de conversion (Figure 27). Le rendement en AL croît de manière continue au fur et à mesure de l'avancement de la réaction. Au contraire, le rendement en 1,2-PDO diminue à des

conversions supérieures à 90%, quelle que soit la nature de l'atmosphère. Or, comme cela peut être observé Figure 25, des conversions supérieures à 90% sont atteintes en 5 h et 7 h respectivement sous pression d'hydrogène et d'hélium. Les 17 h et 15 h de réaction qui suivent sont nécessaires à la conversion des 10% de glycérol restant. Lorsque la concentration en 1,2-PDO devient supérieure à celle du glycérol, c'est-à-dire que le rendement en 1,2-PDO est supérieur à 10% et que la conversion dépasse 90%, le rendement en 1,2-PDO commence à diminuer. Cela signifie qu'il y a une compétition entre le glycérol et le 1,2-PDO pour réagir sur les sites métalliques. A des faibles concentrations en glycérol, un plus grand nombre de sites métalliques est disponible et accessible au 1,2-PDO, qui peut alors être transformé plus rapidement, notamment en AL comme nous le verrons par la suite.

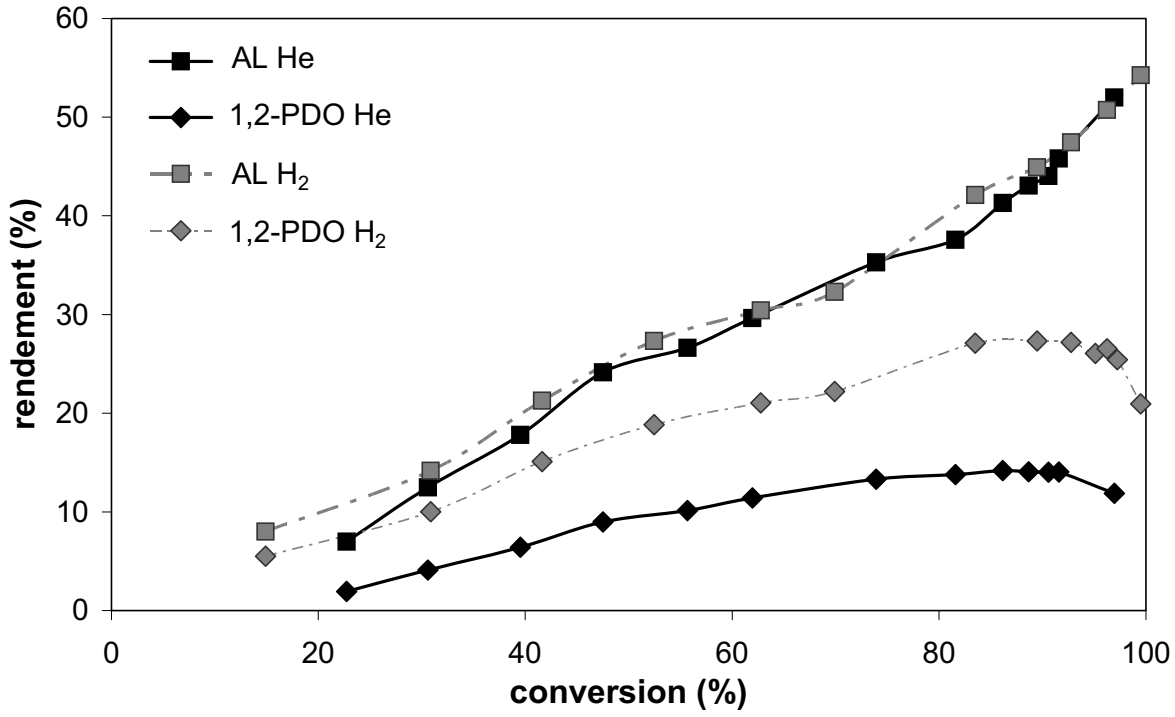


Figure 27 : Evolution des rendements en acide lactique et 1,2-propanediol en fonction de la conversion en présence du catalyseur 4,2% Rh/C. 100 mL 5% glycérol/NaOH 1 M, 500 mg catalyseur, autoclave en inox équipé avec un pot en Téflon®, 50 bar H_2/30 bar He, 180 °C

3. Etude de la phase gaz

L'analyse de la phase gaz a été motivée par le fait que la pression évolue de manière continue au cours de la réaction, comme le montre l'évolution de la pression initiale mesurée

avec le SPR16 (Figure 28). Au tout début de la réaction (t < 40 min), la pression s'accroît quelles que soient les conditions de la réaction. Pour les deux catalyseurs, la hausse de pression est plus rapide sous hélium que sous hydrogène. L'évolution est beaucoup plus rapide avec le catalyseur le plus chargé : un gain d'entre 4 et 5 bar est mesuré en moins de 40 minutes (Figure 28a). Il est impossible de poursuivre l'acquisition plus longtemps, car la sécurité du SPR16 impose une purge de l'excès de gaz. Au bilan, il y a génération d'espèces gazeuses, et il est important d'identifier ces composés.

Dans le cas du catalyseur 0,7% Rh/C, il est possible de suivre l'évolution de la pression sur une plus longue période (Figure 28b). Sous hélium, la pression augmente relativement rapidement en début de réaction puis plus modérément après 100 min. Sous hydrogène, après l'augmentation initiale, la pression commence à décroître, ce qui indique une consommation d'hydrogène.

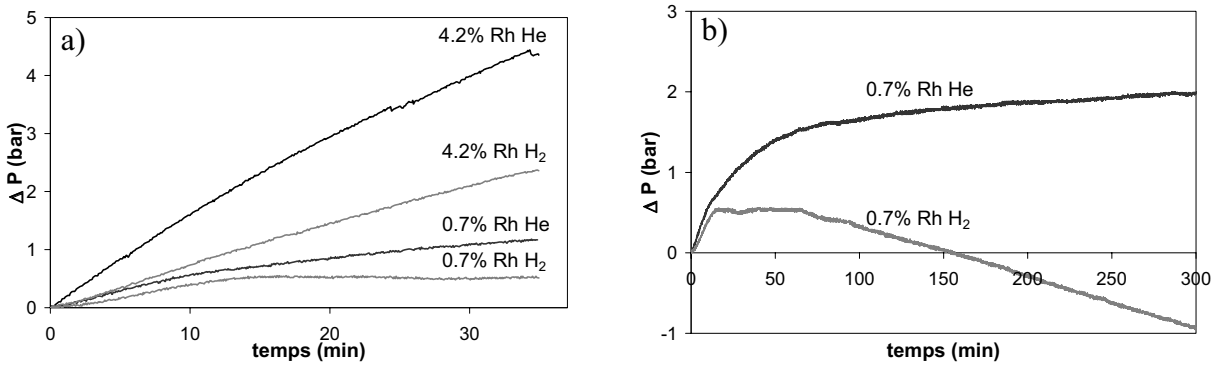


Figure 28 : Acquisition continue de la pression de la réaction à température constante sous pression d'hélium ou d'hydrogène. Comparaison des catalyseurs Rh/C (a). Cas du catalyseur 0,7% Rh/C (b). 6 mL 5% glycérol/NaOH 1 M, 30 mg catalyseur, SPR16, 30 bar He/50 bar H_2, 1000 rpm, 12 h.

La composition finale de la phase gaz a été déterminée par CPG (Tableau 21) à l'issue des réactions en autoclave. Pour le catalyseur 0,95[1] % Rh/C sous hydrogène, seules des traces de propane, de propène et d'eau sont analysées. Sous hélium, la phase gaz comporte une large fraction d'hydrogène après 24 h de réaction, avec des traces d'eau et de monoxyde de carbone. La fraction d'hydrogène est loin d'être négligeable puisqu'elle compte pour 18% du volume de la phase gaz finale.

[1] Comme précisé en introduction, la charge métallique de ce catalyseur varie entre 0,7 et 0,95% en poids selon les lots.

N°	Catalyseur	Phase gaz initiale	Temps (h)	Conv (%)	Phase gaz finale			
					% He	% H_2	% CO	Autres
1	0,95[1] %	He	24	91	81	18	0,5	H_2O
2	Rh/C	H_2	24	49	0	>99	ε	propane, propène, H_2O
3	4,2% Rh/C	He	24	98	50,5	37	12,5	CO_2, H_2O, éthylène
4		He[a]	6	86	65	28	7	propène, H_2O
5		H_2	24	99	0	98	0	CH_4 (2%), H_2O

Tableau 21 : Analyse de la phase gaz. 100 mL 5% glycérol/NaOH 1 M, 500 mg catalyseur, autoclave en inox équipé avec un pot en Téflon®, 50 bar H_2/30 bar He, 180 °C, 24 h. Les pourcentages exprimés sont des pourcentages volumiques. Les produits non quantifiés n'ont été détectés qu'à l'état de traces. [a] Analyse de la phase gaz réalisée après 6 h de réaction.

Pour le catalyseur 4,2% Rh/C, la réaction sous pression d'hydrogène conduit à la formation de méthane en faible quantité (2% du volume de la phase gaz, 2% de rendement en produit carboné) en 24 h. Excepté l'eau, aucun autre produit n'est détecté. Sous pression d'hélium, la phase gaz comporte 37% d'hydrogène et 12,5% de monoxyde de carbone en volume (11% de rendement en produit carboné) après 24 h de réaction. Cette importante quantité de H_2 et de CO peut soit avoir été produite de manière continue au cours de la réaction, soit provenir de réaction de dégradation des produits formés à haute conversion du glycérol. En effet, lors des essais précédents sous pression d'hélium, une conversion de 89% a été atteinte en 6 h, et elle n'a progressée que de 9% en 18 h pour atteindre 98% : d'autres réactions ont éventuellement été catalysées dans cet intervalle de temps. Ceci est en bonne adéquation avec la mesure du COT de seulement 83% dans ce cas (entrée 6, Tableau 20).

L'expérience a donc été reproduite pour analyser la phase gaz après 6 h de réaction. Celle-ci comporte alors en volume 28% d'hydrogène et 7% de CO (5% en rendement en produit carboné) à 86% de conversion. Ces deux produits sont donc formés tout au long de la réaction, mais il convient de souligner qu'un quart de l'hydrogène et presque la moitié du CO formés au total en phase gaz sont produits, pendant que la conversion ne s'accroît que de 12% en 18 h (de 86% en 6 h à 98% en 24 h). Il est donc légitime de penser que la sélectivité vers les produits gazeux augmente en fin de réaction. A noter que le bilan carbone est de 96% après 6 h de réaction, et qu'il était de 83% pour la même réaction au bout de 24 h. Le rendement en CO est alors de 11%, et seules des traces non quantifiables d'éthylène et de

[1] Comme précisé en introduction, la charge métallique de ce catalyseur varie entre 0,7 et 0,95% en poids selon les lots.

dioxyde de carbone ont été détectées. Etant donnés que les phénomènes de réformage en phase aqueuse s'observent généralement à partir de 230 °C et qu'ils sont de plus orientés vers la production de CO_2 ou d'alcanes (méthane, éthane et propane pour le glycérol), cette formation sélective de CO ne résulte pas des mécanismes de dégradation conventionnels. Ces résultats peuvent être mis en parallèle des travaux de Lercher, qui a proposé un mécanisme combinant les étapes de déshydrogénation du glycérol et de réformage des intermédiaires réactionnels formés (notamment par la décarbonylation du glycéraldéhyde, Figure 6, chapitre I) sur un catalyseur Pt/Al_2O_3 à 200 °C.[85]

4. Etude de la stabilité des produits

La stabilité de l'AL et du 1,2-PDO a été évaluée dans les conditions de la réaction (180 °C, NaOH 1 M, 30 bar He ou 50 bar H_2, 12 h) en présence des catalyseurs 0,7% Rh/C et 4,2% Rh/C. Les produits ont tout d'abord été introduits au même pourcentage massique que le glycérol (5%). L'AL est toujours stable dans ces conditions après 12 h indépendamment de la nature de l'atmosphère et du catalyseur utilisé.

Les résultats des tests de stabilité du 1,2-PDO sont reportés dans le Tableau 22. Si le 1,2-PDO est relativement stable sous pression d'hydrogène en présence du catalyseur 0,7% Rh/C (8% de conversion en 12 h, entrée 1), ce n'est pas le cas sous pression d'hélium puisque 62% du 1,2-PDO sont convertis en 12 h. Les produits principaux sont l'AL avec 13% de rendement et l'acide formique. Cependant, il y a un écart de 39% entre la conversion et la somme des rendements des produits détectés. Comme le bilan carbone indique que le carbone organique initialement introduit est toujours présent en solution, il est raisonnable d'estimer que les produits de dégradation du 1,2-PDO réagissent pour former des produits de condensation non détectés lors des analyses CLHP.

En ce qui concerne le catalyseur chargé à 4,2%, le 1,2-PDO est converti à 40% sous pression d'hydrogène et à 80% sous pression d'hélium (entrées 3-4). Dans les deux cas, le rendement en AL est très faible (3%) et il y a environ 10% de produits de dégradation. La sélectivité en produits non détectés est plus grande sous hélium (86%) que sous hydrogène (65%).

Une différence majeure avec le catalyseur à 0,7% doit être soulignée : le bilan carbone est déficitaire d'environ 25% par rapport à la quantité de 1,2-PDO initialement introduite. Le catalyseur 4,2% semble donc bien plus actif pour les réactions de dégradation du 1,2-PDO que le catalyseur à 0,7% et des produits gazeux sont formés. Cela pourrait être la source des quantités importantes de CO retrouvées dans la phase gaz sous pression d'hélium et des faibles quantités de méthane analysées dans la phase gaz sous pression d'hydrogène.

N°	Catalyseur Rh/C	Conc (%)	Gaz	Conv (%)	Bilan carbone[a] (%)	Rendement (%)	
						AL	Autres[b]
1	0,7	5	H_2	8	100	2	3
2	0,7	5	He	62	100	13	10
3	4,2	5	H_2	40	74	3	11
4	4,2	5	He	79	75	3	8
5	0,7	1	H_2	8	89	6	3
6	0,7	1	He	78	89	25	16
7	-[c]	1	H_2	5	86	3	2
8	-[c]	1	He	46	92	15	11
9	4,2	1	H_2	98	16	4	6
10	4,2	1	He	100	12	4	3

Tableau 22 : Réactivité du 1,2-propanediol dans les conditions de la réaction pour les catalyseurs 0,7% et 4,2% Rh/C. 6 mL 1-5% 1,2-PDO/NaOH 1 M, 30 mg catalyseur, SPR16, 50 bar H_2/30 bar He, 180 °C, 1000 rpm, 12 h. [a] Le bilan carbone a été déterminé à l'aide d'analyses du COT. [b] Autres : 1-propanol, 2-propanol, acide formique, acide acétique, éthanol, méthanol. [c] Réactions réalisées sans catalyseur.

Néanmoins, dans les conditions de la réaction pour le catalyseur à 0,7%, le rendement en 1,2-PDO est au maximum de 22% en 24 h. Sa proportion massique est donc davantage de l'ordre de 1%. Dans un deuxième temps, le 1,2-PDO a donc été mis en réaction à cette concentration. Sous pression d'hydrogène, la conversion est identique (8% en 12 h, entrée 5), de même que le rendement en produits de dégradation (3%), mais le rendements en AL (6%) est légèrement plus élevé. Sous pression d'hélium, la conversion est plus élevée (78%, entrée 6), mais la différence n'est pas très importante en considérant qu'il y avait 5 fois moins de 1,2-PDO à transformer. Les rendements en AL et en produits de dégradation (AF) sont de 25% et de 16%. Il faut remarquer que la sélectivité des produits connus est plus importante à 1% (53%) qu'à 5% (37%). Ceci signifie que plus le 1,2-PDO est concentré, plus la formation des produits de condensation non détectés est favorisée.

Cependant, à ces faibles concentrations en 1,2-PDO, il apparaît un défaut au bilan carbone en solution et seulement 89% du carbone organique est toujours présent, quelle que soit la nature de l'atmosphère. 11% du 1,2-PDO a donc été dégradé en produit gazeux. Pour mieux comprendre ce phénomène, la réaction a été effectuée en l'absence du catalyseur (Tableau 22, entrées 7-8). Sous pression de H_2, 5% de 1,2-PDO sont convertis pour l'essentiel en AL, ce qui n'est pas en soi un résultat significatif. En revanche, sous atmosphère inerte, 46% du 1,2-PDO sont convertis pour donner 15% de rendement en AL et 11% de rendement en acide formique. Le 1,2-PDO n'est donc pas stable dans la soude molaire dans ces conditions de température et de pression sous atmosphère inerte, alors qu'une atmosphère réductrice est en comparaison stabilisante. Même en l'absence de catalyseur, des coupures de liaisons C-C se produisent pour former des produits gazeux, puisque le bilan carbone est de l'ordre de 90%. Il pourrait s'agir d'un procédé similaire à une dégradation hydrothermale en conditions alcalines. Dans les mêmes conditions, le glycérol est stable, que ce soit sous pression d'hydrogène ou d'hélium.

Pour le catalyseur 4,2% Rh/C, à une plus faible concentration de 1%, tout le 1,2-PDO initialement présent est converti, indépendamment de la nature de la phase gaz. Les rendements en AL ou en produits de dégradation n'augmentent pas pour autant. Le bilan carbone diminue de manière spectaculaire : il ne dépasse pas 16%, ce qui signifie que le 1,2-PDO initialement introduit a été presque entièrement transformé en produits gazeux.

Conclusion

L'hydrogénolyse du glycérol a été mise en œuvre en présence de catalyseurs au rhodium, supportés sur du charbon, à deux charges métalliques différentes (0,7% et 4,2%). L'effet promoteur du pH sur la conversion a été mis en avant en conditions basiques et l'utilisation du milieu NaOH 1 M permet d'augmenter la vitesse de la réaction de manière significative. Pour le catalyseur chargé à 4,2% en poids, l'étude de la température a montré que le fait de la diminuer ne permettait pas d'obtenir de meilleurs rendements en acide lactique (AL) par rapport à la température de référence de 180 °C. En revanche, la stabilité du 1,2-propanediol (1,2-PDO) est améliorée à plus faible température.

L'influence de la nature de l'atmosphère, peu évoquée dans la littérature, a également été vérifiée. Des effets importants sur la vitesse de la réaction, la distribution des produits et leur stabilité ont été observés, selon que la réaction prenait place sous pression d'hydrogène (atmosphère réductrice) ou sous pression d'hélium (atmosphère inerte).

	H_2	**He**
0,7% Rh/C	Vitesse : lent Produit principal : 1,2-PDO Manque au bilan : non APR : non Produits de condensation : non	Vitesse : rapide Produit principal : AL Manque au bilan : Ecart conversion-rdt total. COT OK APR : non Produits de condensation : probable
4,2% Rh/C	Vitesse : très rapide Produit principal : AL Manque au bilan : Ecart conversion-rdt total. COT OK APR : léger Produits de condensation : probable	Vitesse : très rapide Produit principal : AL Manque au bilan : Ecart conversion-rdt total. COT déficitaire APR : important Produits de condensation : probable

Tableau 23 : Principales caractéristiques de la réaction d'hydrogénolyse du glycérol à 180 °C en milieu NaOH 1 M en présence des catalyseurs 0,7% et 4,2% Rh/C. 1,2-PDO : 1,2-propanediol ; AL : acide lactique. COT : carbone organique total en solution. APR : réformage en phase aqueuse.

Les principales caractéristiques des réactions réalisées en milieu NaOH 1 M sous les deux atmosphères sont récapitulées dans le Tableau 23. Au travers des résultats de l'étude cinétique, de l'étude de la stabilité des produits et de l'analyse de la phase gaz, il est possible de résumer les éléments clefs de l'hydrogénolyse du glycérol en présence des catalyseurs Rh/C.

En présence du catalyseur le moins chargé, la réaction est lente sous pression d'hydrogène et relativement rapide sous pression d'hélium. Le fait d'augmenter la teneur en métal permet de s'affranchir de la nature de l'atmosphère pour avoir une réaction très rapide dans les deux cas (conversion de l'ordre de 90% en 5-7 h).

De manière intéressante, la vitesse de la réaction semble influer sur la distribution de produits. En effet, sous pression d'hydrogène, le 1,2-PDO est le produit majoritaire en présence du catalyseur 0,7% Rh/C, mais pas dans le cas du catalyseur 4,2% Rh/C. Pour celui-ci, similairement aux réactions réalisées sous pression d'hélium, le produit principal est l'AL.

Il est également possible d'opposer le cas du catalyseur 0,7% Rh/C sous pression d'hydrogène aux trois autres couples catalyseur-atmosphère dans le domaine du bilan de la réaction : celui-ci est uniquement bouclé dans ces conditions. Les manques au bilan constatés pour les autres réactions ont des origines diverses. En présence du catalyseur 0,7% Rh/C sous pression d'hélium, l'analyse du carbone organique total (COT) montre que la quantité de carbone organique initialement introduite est toujours en solution, et la phase gaz ne contient que des traces de produits carbonés : la présence de polyéthers issus de réaction de condensation en milieu basique est suspectée. La charge métallique du catalyseur joue un rôle important, car pour le catalyseur 4,2% Rh/C des produits carbonés sont détectés en phase gaz. Sous hydrogène il s'agit de faibles quantités de méthane (2% de rendement en produit carboné), alors que sous hélium jusqu'à 11% de rendement en monoxyde de carbone ont été obtenus. De plus, sous pression d'hydrogène le bilan COT est complet (dans la limite de l'erreur expérimentale) alors qu'il est clairement déficitaire sous atmosphère inerte (83%). Un phénomène de réformage en phase aqueuse (APR) a donc lieu probablement en présence du catalyseur le plus chargé, faiblement sous pression d'hydrogène et de manière importante sous pression d'hélium.

Il convient maintenant de s'intéresser plus en détail au mécanisme de la réaction, qui fera l'objet des deux chapitres suivants.

Chapitre IV – Etude théorique de la réactivité du glycérol sur une surface modèle de Rh (111)

L'hydrogénolyse du glycérol a été étudiée sur une surface modèle de rhodium (111), car il s'agit de la face cristalline majoritaire dans les nanoparticules de Rh. Dans un premier temps, il s'agissait d'étudier la stabilité relative du glycérol, des produits de la réaction (acide lactique et 1,2-propanediol) et des intermédiaires potentiels, lorsqu'ils sont adsorbés à la surface du métal. Par la suite, nous nous sommes intéressés à la nature de la première étape de la réaction, qui peut être une déshydrogénation ou une déshydratation.

Pour cela les étapes élémentaires de la réaction de déshydrogénation (Figure 29) ont été analysées en détail et les états de transition correspondants aux ruptures C-H et O-H ont été déterminés, leurs énergies fournissant les barrières de réaction. Les chemins menant à l'énol (cis ou trans) n'ont pas été considérés, car, comme nous le verrons ultérieurement dans un autre chapitre, il s'agit de produits fortement adsorbés à la surface : il n'est donc pas acquis qu'ils se désorbent. Il existe également des chemins de déshydrogénation pour lesquels les deux étapes ont lieu sur des atomes qui ne sont pas adjacents (rad2-rad7). Les produits obtenus sont alors des « diradicaux », très fortement adsorbés à la surface. Leur désorption n'est donc pas envisageable et ils ne peuvent qu'être réhydrogénés vers l'intermédiaire mono-déshydrogéné ou se dégrader sur la surface. Tous ces chemins qui ne sont pas examinés dans ce chapitre sont représentés en gris sur la Figure 29. Ils feront l'objet d'une étude dans un des chapitres suivants (chapitre VII).

Les chemins de déshydratation du glycérol sont représentés Figure 30. Les ruptures C-H et C-O présentes sur ces chemins ont également été examinées pour déterminer le chemin favorisé cinétiquement.

Au travers de cette étude théorique, les barrières calculées vont permettre de discriminer les deux premières étapes potentielles de l'hydrogénolyse du glycérol sur la surface modèle de Rh (111) : la déshydrogénation et la déshydratation.

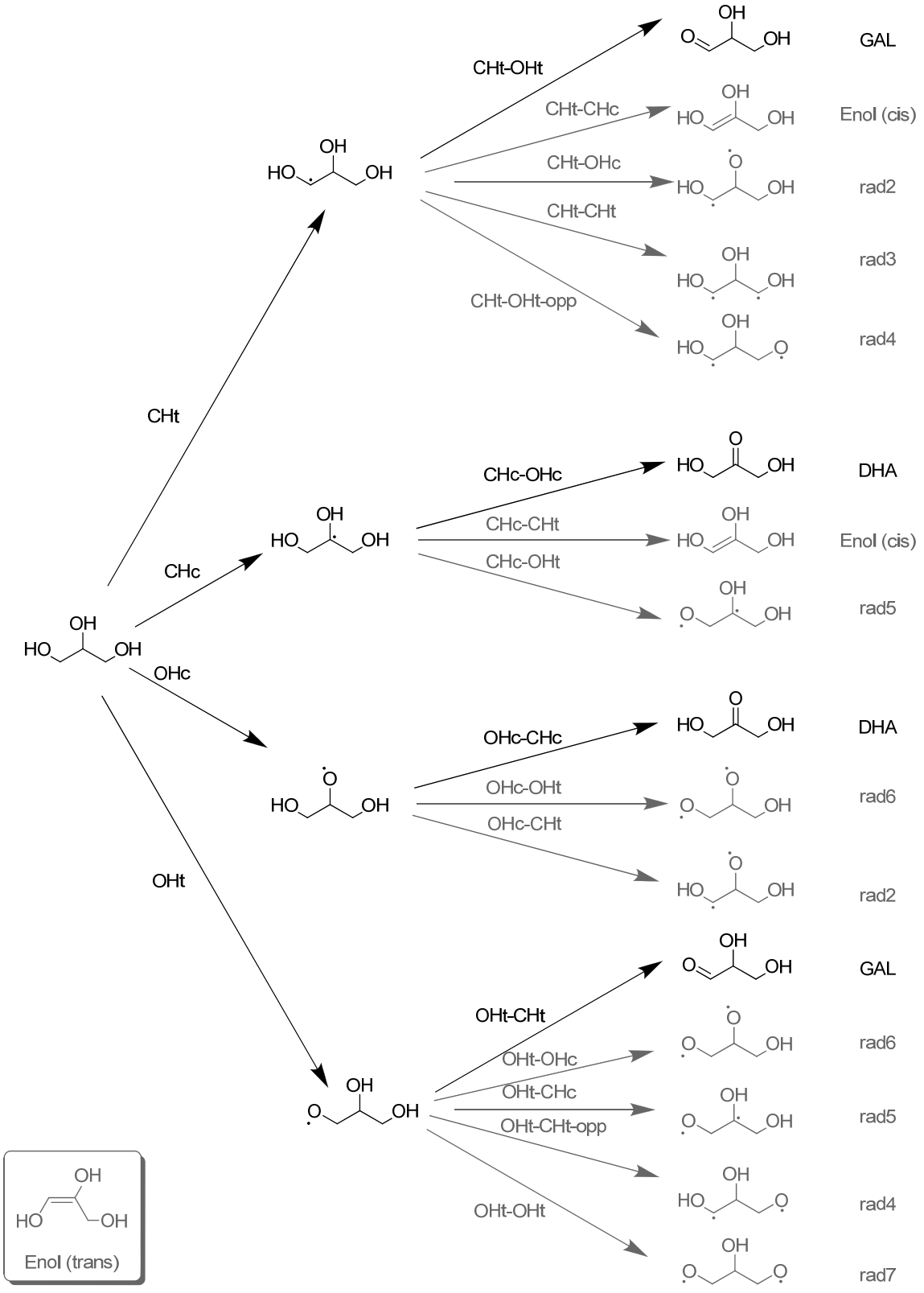


Figure 29 : Chemins de déshydrogénation du glycérol. Les noms des chemins sont ceux de la liaison rompue. Le nom du TS de la deuxième déshydrogénation est construit en enchaînant les noms des liaisons dissociées dans la première et la deuxième étape. Les chemins considérés pour cette étude sont en noir, les chemins qui ne sont pas examinés sont en gris.

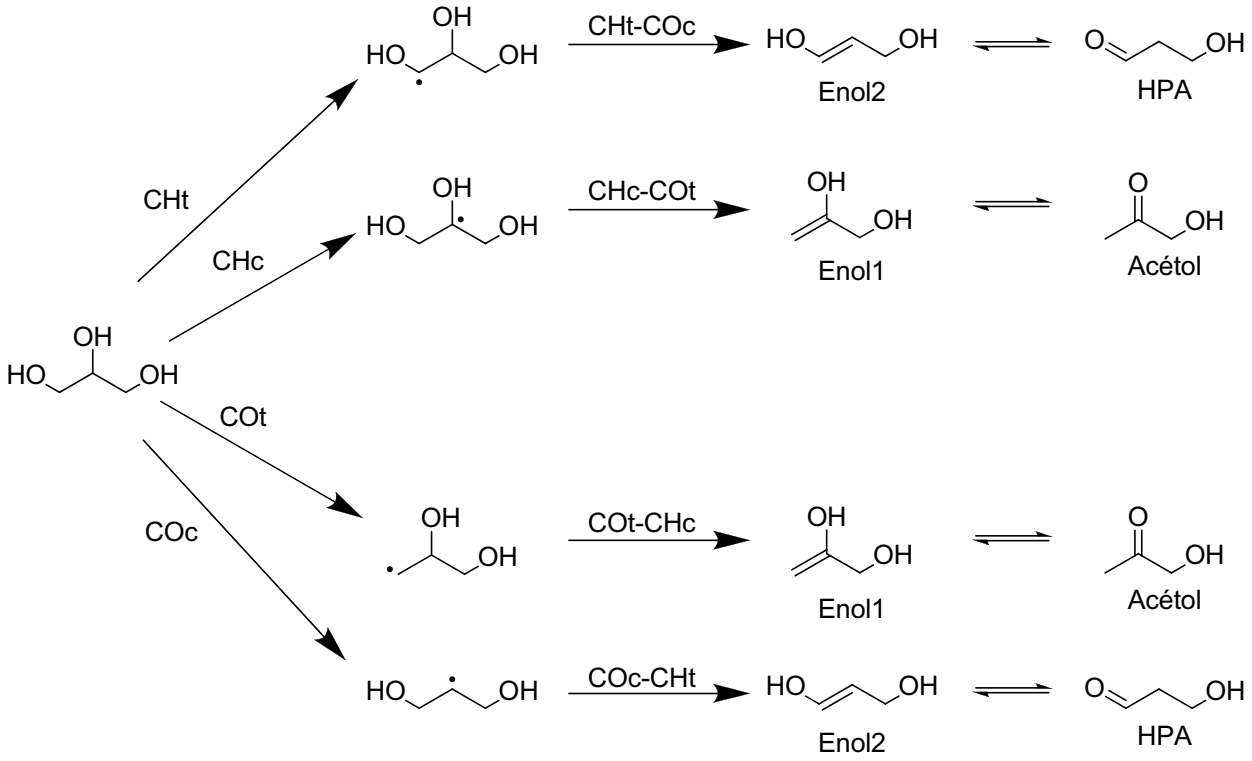


Figure 30 : Chemins de déshydratation du glycérol. Les noms des chemins sont ceux de la liaison rompue. Le nom du TS de la deuxième déshydrogénation est construit en enchaînant les noms des liaisons dissociées dans la première et la deuxième étape. Acétol : hydroxyacétone ; HPA : hydroxypropanaldéhyde.

1. Adsorption du glycérol

Le glycérol est une molécule apparemment simple mais pourtant relativement compliquée. Il s'agit d'un polyalcool à trois carbones avec trois groupes hydroxyle sur les carbones terminaux (positions 1 et 3 de la chaîne alkyle) et le carbone central (position 2). Ces groupes hydroxyles seront appelés hydroxyle terminal et hydroxyle central par la suite. Parmi les nombreuses conformations de la phase gaz, la plus stable a été réoptimisée avec nos méthodes. Comme décrit dans le chapitre I, elle présente deux liaisons hydrogène intramoléculaires, une entre les deux hydroxyles terminaux et une entre l'hydroxyle central et un hydroxyle terminal (Figure 31).

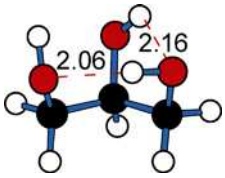


Figure 31: Conformation la plus stable du glycérol en phase gaz. Les sphères noires, blanches et rouges correspondent respectivement aux atomes C, H et O. Les liaisons hydrogènes sont représentées en lignes rouges pointillées. Les longueurs de liaison sont exprimées en Å.

Le glycérol peut adopter plusieurs modes d'adsorption sur la surface de Rh (111). Comme cela a été rappelé dans l'introduction, il a été mis en évidence qu'il existait un compromis entre la formation stabilisante de liaisons Rh-O et la rupture déstabilisante des liaisons hydrogène intramoléculaires. L'énergie d'adsorption de la conformation optimale du glycérol est E_{ads}=-0.60 eV, ce qui est plus élevé qu'une énergie d'adsorption typique d'un monoalcool (environ -0,40 eV). La conformation du glycérol la plus stable sur la surface (111) (Figure 32a) est caractérisée par une structure présentant deux atomes d'oxygène adsorbés sur des sites top du Rh, ainsi qu'une liaison hydrogène de l'hydroxyle terminal adsorbé vers l'autre hydroxyle terminal, plus éloigné de la surface. Une deuxième conformation moins stable (de 0,12 eV) a également été décrite lors de l'étude préalablement réalisée au laboratoire (Figure 32c) : le glycérol est adsorbé par une liaison métal-oxygène d'un groupe hydroxyle terminal sur un site top et établit deux liaisons hydrogène. Parmi la vingtaine de conformations étudiées sur la surface, une conformation intéressante supplémentaire a été trouvée à une stabilité intermédiaire par rapport aux deux conformations reportées précédemment (Figure 32c). Elle est adsorbée par l'hydroxyle central sur un site top et deux liaisons hydrogènes sont également présentes.

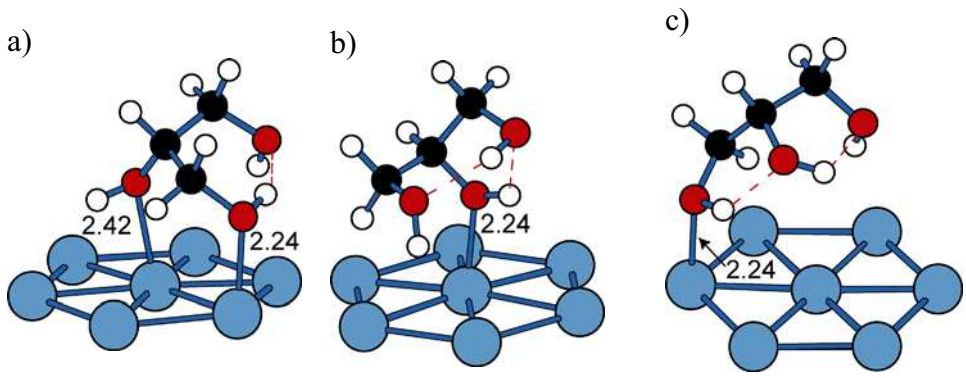


Figure 32 : Conformations les plus stables du glycérol sur la surface et leur stabilité relative. Les sphères noires, blanches, rouges et bleues correspondent respectivement aux atomes C, H, O et Rh. Les liaisons hydrogènes sont représentées en lignes rouges pointillées. Les longueurs de liaison sont exprimées en Å.

2. Stabilité des produits et des intermédiaires sur la surface de Rh (111)

Expérimentalement, le glycérol peut être converti en deux produits dans nos conditions : le 1,2-propanediol (1,2-PDO) et l'acide lactique (AL). En phase gaz, les réactions correspondantes peuvent être écrites formellement :

(1) Glycérol + H_2 → 1,2-PDO + H_2O

(2) Glycérol → AL + H_2

D'un point de vue thermodynamique, la première réaction est exothermique ($\Delta E_{react}(1)$ = -1,00 eV), alors que la seconde est presque athermique ($\Delta E_{react}(2)$ = 0,03 eV). Sur la surface, la situation est inversée. En effet, les réactions chimiques précédentes peuvent être réécrites de la manière suivante, en prenant en compte l'état dissocié de H_2 et H_2O sur la surface de Rh (111) :

(3) Glycérol + 2H → 1,2-PDO + H + OH

(4) Glycérol → AL + 2H

Si chaque espèce chimique est considérée isolée et adsorbée sur la surface de Rh (111), les deux réactions sont exothermiques, mais la formation de l'AL est fortement favorisée de 0,71 eV ($\Delta E_{react}(3)$ = -0,16 eV et $\Delta E_{react}(4)$ = -0,87 eV, Figure 33).

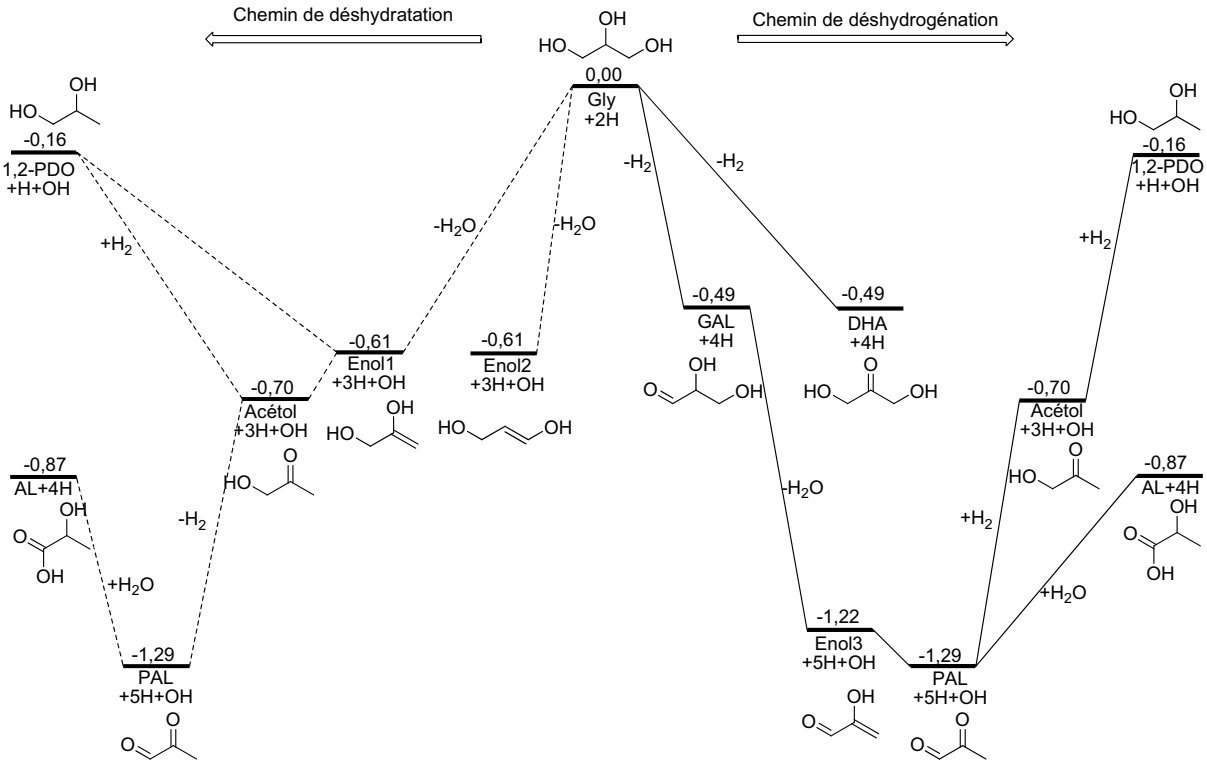


Figure 33: Stabilité relative des intermédiaires et des produits de la réaction adsorbés sur la surface de Rh. Les lignes pointillées et continues représentent les chemins de déshydratation et de déshydrogénation. Tous les produits et atomes sont considérés comme adsorbés sur la surface. Les énergies sont données en eV. L'énergie de référence prise ici est le glycérol adsorbé à la surface de Rh (111) plus deux atomes d'hydrogène isolés adsorbés à la surface de Rh (111).

Deux chemins sont plausibles pour convertir le glycérol en AL et 1,2-PDO. Ils diffèrent par la première étape qui peut consister soit en une déshydratation soit en une déshydrogénation. La Figure 33 montre la stabilité relative des intermédiaires de la réaction adsorbés sur la surface de Rh (111).

En suivant le chemin de déshydratation, le glycérol peut premièrement conduire à deux énols différents : le propène-2,3-diol, appelé Enol1 et le propène-1,3-diol, appelé Enol2. Lorsqu'ils sont adsorbés à la surface de Rh (111), ces deux produits sont presque isoénergétiques. Les structures correspondantes sont reportées Figure 34. Pour les deux molécules, la liaison C=C est coordinée en mode π et un groupe hydroxyle terminal est lié à la surface. De plus, pour l'Enol2, une liaison hydrogène est établie avec l'autre groupe hydroxyle.

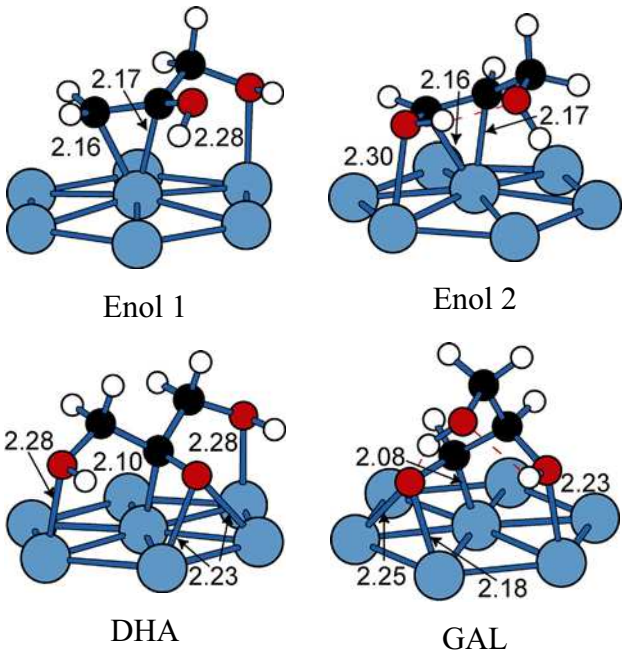


Figure 34 : Structures de Enol 1 (propène-2,3-diol), Enol 2 (propène-1,3-diol), DHA et GAL adsorbés sur la surface de Rh(111). Les sphères noires, blanches, rouges et bleues correspondent respectivement aux atomes C, H, O et Rh. Les liaisons hydrogènes sont représentées en lignes rouges pointillées. Les longueurs de liaison sont exprimées en Å.

L'Enol1 et l'Enol2 peuvent se réarranger respectivement en acétol et en hydroxypropanaldéhyde (HPA, Figure 30), puis être hydrogénés en 1,2-PDO et 1,3-propanediol (1,3-PDO). La route Enol2 → 1,3-PDO (*via* l'HPA) n'a pas été considérée, étant donné que le 1,3-PDO est toujours présent en très faibles quantités comparativement au 1,2-PDO. L'acétol peut être soit hydrogéné en 1,2-PDO, ou déshydrogéné en pyruvaldéhyde (PAL), qui mène finalement à l'AL par une réaction de Cannizzaro intramoléculaire en conditions basiques.

En suivant le chemin de déshydrogénation, le glycérol mène premièrement à la dihydroxyacétone (DHA) et au glycéraldéhyde (GAL). En phase gaz, la DHA est plus stable que le GAL de 0,17 eV mais ces deux composés sont presque à la même énergie une fois adsorbés sur la surface de Rh (111). Les structures correspondantes sont reportées (Figure 34). Les deux molécules sont adsorbées *via* une interaction latérale de la liaison C=O avec la surface, l'atome d'oxygène de cette liaison étant adsorbé sur la surface dans une position pontée. Les deux groupes hydroxyles de la DHA sont liés à la surface par leur atome d'oxygène, alors que pour le GAL seulement un groupe hydroxyle interagit avec la surface, le deuxième groupe hydroxyle étant décoordiné et impliqué dans une liaison hydrogène. Alors

que la DHA ne peut pas facilement subir une étape de déshydratation ultérieure, le GAL peut être déshydraté en un nouvel énol (Enol3, par une réaction très exothermique) qui se réarrange en PAL. L'AL est alors obtenu comme décrit ci-dessus alors que le 1,2-PDO résulte d'une double hydrogénation *via* l'acétol.

Les étapes de déshydratation, de déshydrogénation et les réarrangements des énols en cétone ou en aldéhyde sont exothermiques sur la surface. Au contraire, les étapes d'hydrogénation des liaisons C=O et la formation d'AL sont endothermiques. Le PAL est l'intermédiaire le plus stable sur la surface de Rh (111). Par conséquent, la différence principale entre les deux routes réside dans la nature de leur première étape.

3. Déshydrogénation du glycérol

Les deux produits présentés précédemment, *i.e.* le GAL et la DHA, ont été considérés. Leur formation résulte de ruptures successives de liaisons C-H et O-H sur la surface de Rh (111). Dans un premier temps, il s'agit de décrire les structures des quatre intermédiaires mono-déshydrogénés et les structures des huit états de transition. Les quatre chemins de réactions possibles seront décrits par la suite.

3.1 Structure des intermédiaires et des états de transition

Lors de la première étape, la déshydrogénation du glycérol peut conduire à quatre intermédiaires mono-déshydrogénés différents adsorbés à la surface (Figure 35). Cette rupture de liaison peut avoir lieu sur un atome de carbone central (CHc) ou terminal (CHt), ainsi que sur un atome d'oxygène central (OHc) ou terminal (OHt), donnant respectivement les intermédiaires Int_{CHc}, Int_{CHt}, Int_{OHc} et Int_{OHt}. Les structures représentées sont celles après diffusion de l'atome d'hydrogène, *i.e.* sans atome d'hydrogène co-adsorbé.

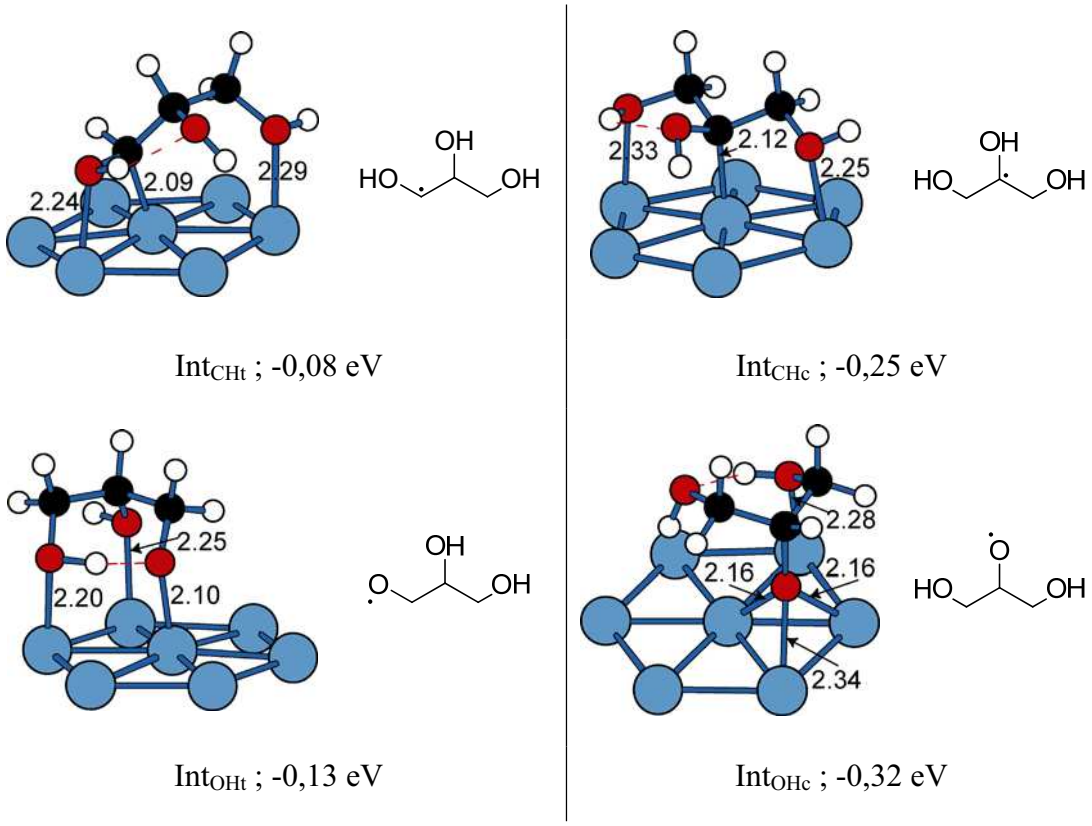


Figure 35 : Structure des intermédiaires mono-déshydrogénés sur la surface de Rh (111). Les sphères noires, blanches, rouges et bleues correspondent respectivement aux atomes C, H, O et Rh. Les liaisons hydrogènes sont représentées en lignes rouges pointillées. Les longueurs de liaison sont exprimées en Å. Int_{CHt}, Int_{CHc}, Int_{OHt} et Int_{OHc} sont les intermédiaires mono-déshydrogénés résultant respectivement des ruptures de liaison C-H terminal (CHt), CH central (CHc), OHterminal (OHt) et OHcentral (OHc) du glycérol. Les énergies sont exprimées en eV. L'énergie de référence est celle du glycérol adsorbé sur la surface de Rh (111) en prenant en compte un atome d'hydrogène adsorbé isolément.

Int_{CHc} et Int_{CHt} ont des structures similaires : ils sont liés à des sites top de la surface par l'atome de carbone mono-déshydrogéné et par deux groupes hydroxyles, une liaison hydrogène étant créée entre les groupes hydroxyles central et terminal. L'intermédiaire déshydrogéné sur le carbone central (Int_{CHc}) est plus stable de 0,17 eV, ce qui est en bon accord avec la stabilité accrue des radicaux carbone secondaires comparés aux primaires. A l'inverse, les structures des intermédiaires alkoxy diffèrent : pour Int_{OHc}, l'alkoxy est adsorbé dans un site ternaire, alors que dans le cas d'Int_{OHt}, il est adsorbé sur un site top. Cela peut expliquer la différence de stabilité observée entre Int_{OHt} et Int_{OHc}. Selon nos calculs préliminaires, le radical méthoxy est adsorbé préférentiellement sur un site ternaire, l'adsorption sur un site top entraînant une déstabilisation de 0,39 eV. Similairement, Int_{OHc}, dont l'alkoxy est adsorbé sur un site ternaire, est plus stable de 0,19 eV par rapport à Int_{OHt},

dont l'alkoxy est adsorbé sur un site top. Pour ce dernier, l'adsorption des groupes hydroxyles et la position de la liaison hydrogène interne génèrent des contraintes géométriques qui empêchent l'adsorption de l'alkoxy dans sa position la plus stabilisante.

Les structures des états de transition (TS) pour la première et la deuxième étape de déshydrogénation sont représentées respectivement Figure 36 et Figure 37. Le nom du TS de la deuxième déshydrogénation est construit en enchaînant les noms des liaisons dissociées dans la première et la deuxième étape. Par exemple, $TS_{CHt\text{-}OHt}$ correspond à la rupture de la liaison O-H terminale après la dissociation initiale de la liaison C-H terminale.

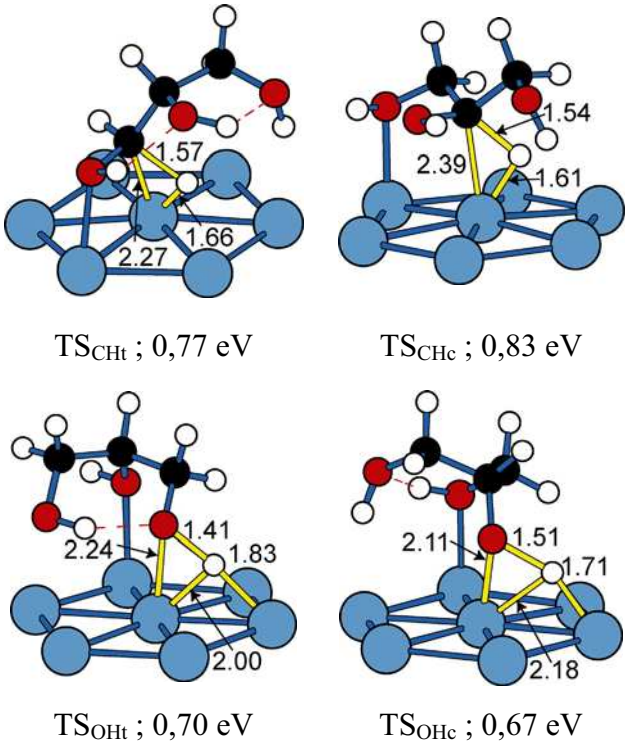
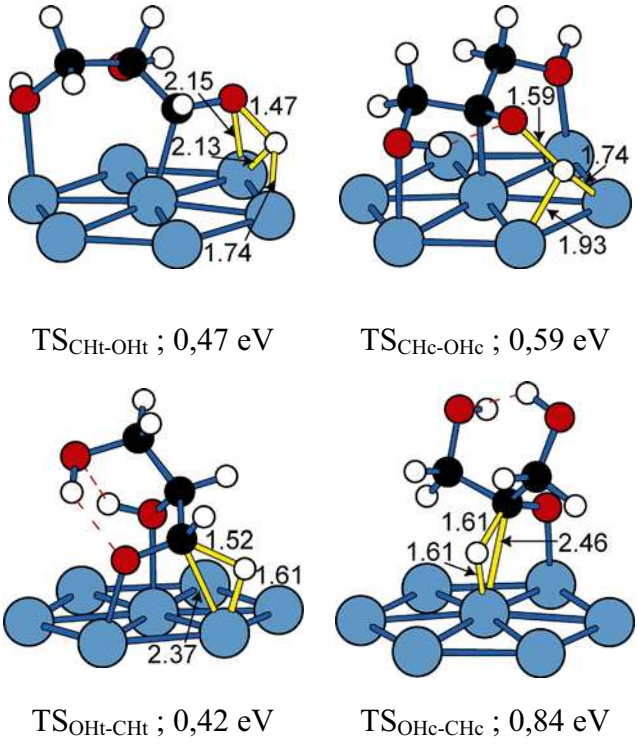


Figure 36 : Structure des états de transition de la première étape de déshydrogénation du glycérol sur la surface de Rh (111). Les sphères noires, blanches, rouges et bleues correspondent respectivement aux atomes C, H, O et Rh. Les liaisons hydrogènes sont représentées en lignes rouges pointillées. Les liaisons impliquées dans le TS sont représentées en jaune. Les longueurs de liaison sont exprimées en Å. L'énergie de référence est celle du glycérol adsorbé sur la surface de Rh (111) en prenant en compte un atome d'hydrogène adsorbé isolément.

Les structures de TS peuvent être séparées en deux catégories. Certains TS sont caractérisés par une configuration en triangle, la liaison se dissociant sur un site top de Rh, les atomes de carbone et d'hydrogène étant adsorbés sur le même atome de Rh : c'est le cas de toutes les ruptures de liaison C-H (CHt, CHc, OHt-CHt, OHc-CHc). La deuxième possibilité est d'avoir l'atome d'hydrogène impliqué dans le TS en position pontée entre deux atomes de

Rh : il s'agit de la conformation préférentielle des dissociations O-H (OHt, OHc, CHt-OHt, CHc-OHc).



$TS_{CHt\text{-}OHt}$; 0,47 eV $TS_{CHc\text{-}OHc}$; 0,59 eV

$TS_{OHt\text{-}CHt}$; 0,42 eV $TS_{OHc\text{-}CHc}$; 0,84 eV

Figure 37 : Structure des états de transition de la deuxième étape de déshydrogénation du glycérol sur la surface de Rh (111). Les sphères noires, blanches, rouges et bleues correspondent respectivement aux atomes C, H, O et Rh. Les liaisons hydrogènes sont représentées en lignes rouges pointillées. Les liaisons impliquées dans le TS sont représentées en jaune. Les longueurs de liaison sont exprimées en Å. L'énergie de référence est celle du glycérol adsorbé sur la surface de Rh (111) en prenant en compte deux atomes d'hydrogène adsorbés isolément.

3.2 Chemins de réaction

La Figure 38 illustre la déshydrogénation du glycérol en GAL et en DHA. La référence est l'énergie du glycérol adsorbé. Le GAL résulte des scissions successives des liaisons C-H et O-H en position terminale du glycérol. Selon l'ordre de ces deux dissociations, deux chemins sont possibles :

- le chemin alkoxy commence avec la rupture de liaison O-H, conduisant à l'intermédiaire mono-déshydrogéné Int_{OHt} et continue avec la scission de la liaison C-H terminale

- le chemin alkyle démarre avec la rupture de la liaison C-H terminale, donnant l'intermédiaire mono-déshydrogéné Int_{CHt} et se poursuit avec la scission de la liaison O-H terminale.

Similairement, deux routes conduisent à la DHA par la déshydrogénation du glycérol :

- le chemin alkoxy, avec la première dissociation impliquant la liaison O-H centrale (intermédiaire Int_{OHc}).
- le chemin alkyle, *via* l'intermédiaire Int_{CHc}

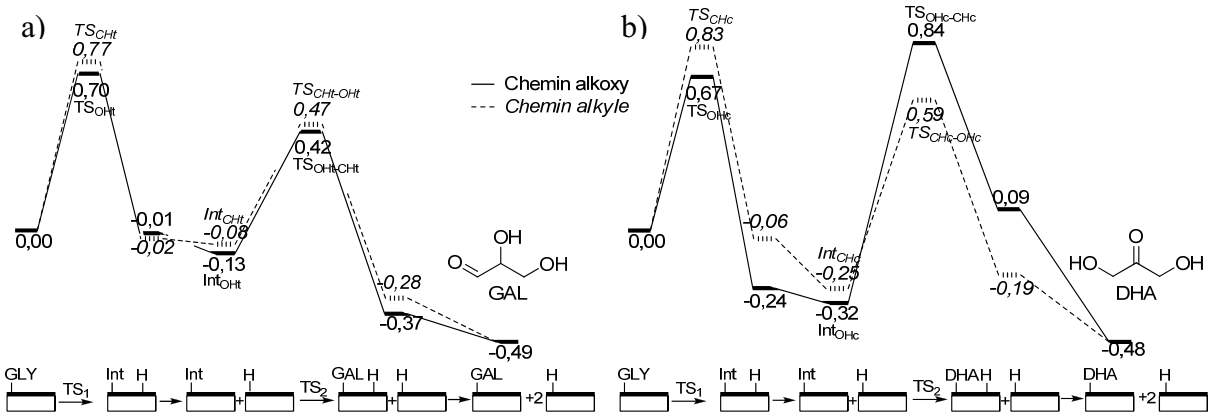


Figure 38 : Profils d'énergie (eV) pour les chemins de la réaction de déshydrogénation du glycérol vers le glycéraldéhyde (GAL) et la dihydroxyacétone (DHA). L'énergie de référence prise ici est le glycérol adsorbé à la surface de Rh (111) (Figure 33). Les structures du GAL et de la DHA sur la surface sont représentées Figure 34. En ligne continue, la route alkoxy, pour laquelle les intermédiaires mono-déshydrogénés sont Int_{OHt} et Int_{OHc} (Figure 35). En ligne pointillée, la route alkyle, pour laquelle les intermédiaires mono-déshydrogénés sont Int_{CHt} et Int_{CHc} (Figure 35). Les structures des états de transition des premières et deuxièmes étapes sont représentés respectivement Figure 36 et Figure 37.

En ce qui concerne les intermédiaires mono-déshydrogénés, il peut être observé que lorsque la déshydrogénation a lieu sur un atome de carbone ou d'oxygène central, les intermédiaires formés sont plus stables sur la surface que les intermédiaires terminaux correspondants d'environ 0,2 eV (*cf.* Figure 35). Int_{OHc} est même l'intermédiaire le plus stable sur la surface (-0,32 eV), stabilisé par l'adsorption de l'alkoxy en site ternaire. De plus, la dissociation de la liaison O-H en position centrale possède la barrière la plus faible (E_{act} = 0,67 eV) parmi les quatre dissociations initiales envisageables, Int_{OHc} étant de ce fait l'intermédiaire mono-déshydrogéné le plus probablement formé à la surface. Cependant, à partir d'Int_{OHc}, la rupture de liaison C-H ultérieure est défavorisée, car la liaison C-H centrale

n'est pas orientée vers la surface métallique. Pour bénéficier de l'activation par le catalyseur une liaison Rh-Ot (2,28 Å) doit être cassée et l'atome d'oxygène central doit se déplacer d'un site ternaire stabilisant à un site top (*cf.* Int_{OHc} sur la Figure 35 et $TS_{OHc-CHc}$ sur la Figure 37). La barrière d'énergie qui correspond est la plus haute ayant été calculée pour les dissociations C-H et O-H (E_{act} = 1,16 eV, Figure 38b). Par conséquent, la route alkoxy menant à la DHA est cinétiquement défavorisée.

Etant donnée la plus faible stabilité des intermédiaires terminaux (Int_{CHt} and Int_{OHt}, Figure 35), la rupture de liaison O-H en position terminale est de manière inattendue la deuxième barrière d'activation la plus basse (E_{act} = 0,70 eV, Figure 38a). Par la suite, la scission de la liaison OHt est facilement suivie de la rupture de liaison CHt avec une faible barrière (E_{act} = 0,55 eV, Figure 38a). Ainsi, la route alkoxy menant au GAL est la voie plus favorable cinétiquement.

En outre, la route alkyle *via* le carbone terminal est également concurrentielle : la barrière CHt est plus haute que la barrière OHt de seulement 0,07 eV et l'énergie de l'état de transition de la seconde dissociation CHt-OHt est seulement 0,05 eV plus haute que pour OHt-CHt. D'autre part, les routes alkyle et alkoxy menant à la DHA ne sont pas concurrentielles : exceptée pour la dissociation OHc, tous les états de transitions sont significativement plus hauts en énergie.

Pour conclure, le GAL est le produit majeur de la déshydrogénation du glycérol et est principalement obtenu *via* la route alkoxy.

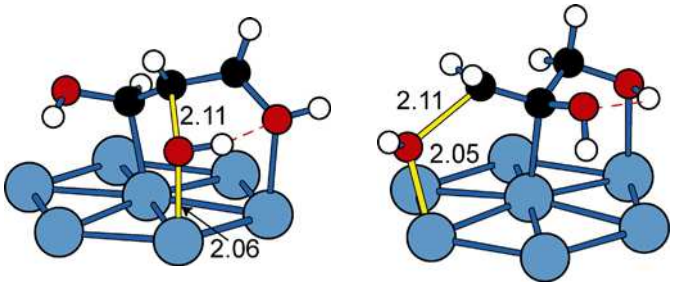
4. Déshydratation du glycérol

La déshydratation d'un alcool catalysée par une surface métallique suit un processus en deux étapes : une dissociation de liaison C-H suivie ou précédée par la rupture de liaison C-O adjacente. Comme nous l'avons vu dans l'étude bibliographique, Wang *et al.* ont montré que les dissociations C-H se produisent en premier lors de la déshydratation de l'éthanol sur une surface de Rh (111).[136] Selon leurs travaux, la rupture C-O initiale est difficile (E_{act} = 1,76 eV), alors que la rupture de liaison C-H initiale est accessible (E_{act} = 0,52 eV). A l'inverse, la dissociation de la liaison C-O en deuxième étape depuis l'espèce mono-déshydrogénée CH_3CHOH est plus facile (E_{act} = 0,42 eV, E_{TS} = 0,87 eV en utilisant l'éthanol adsorbé comme référence) que la rupture en première étape depuis l'éthanol. Par conséquent,

seule la déshydratation du glycérol adoptant la route suivante a été considérée : dissociation C-H suivie de la dissociation C-O.

4.1 Structure des intermédiaires et des états de transition

Ce processus partage la première étape avec les routes alkyle de la déshydrogénation (voir ci-dessus la description des structures Int_{CHc} et Int_{CHc}, Figure 35, TS_{CHc} et TS_{CHt}, Figure 36). Les structures des états de transition associés à la rupture de liaison C-O sont représentées Figure 39. Le groupe hydroxyle qui se dissocie est adsorbé sur un site top de la surface et est déjà relativement distant de l'énol en formation, la longueur de la liaison C-O étant de 2,11 Å pour les deux états de transition.



$TS_{CHt\text{-}COc}$; 0,86 eV $TS_{CHc\text{-}COt}$; 0,95 eV

Figure 39 : Structure des états de transition de la deuxième état de la déshydration du glycérol (rupture de liaison C-O) sur la surface de Rh (111). Les sphères noires, blanches, rouges et bleues correspondent respectivement aux atomes C, H, O et Rh. Les liaisons hydrogènes sont représentées en lignes rouges pointillées. Les liaisons impliquées dans le TS sont représentées en jaune. Les longueurs de liaison sont exprimées en Å. L'énergie de référence est celle du glycérol adsorbé sur la surface de Rh (111) en prenant en compte un groupe hydroxyle adsorbé isolément.

4.2 Chemins de réaction

Comme mentionné précédemment, la déshydratation du glycérol peut conduire à la formation de deux énols différents :

- la rupture de liaison C-H en position centrale suivie de la dissociation C-O en position terminale mène à l'Enol1
- la scission de la liaison C-H en position terminale suivie de la rupture de la liaison C-O en position centrale aboutit à l'Enol2.

La Figure 40 montre les chemins de réaction correspondants. L'énergie de référence est celle du glycérol adsorbé. Comme cela a déjà été vu pour la déshydrogénation du glycérol, la dissociation de la liaison C-H est exothermique (-0,25 eV) lorsqu'elle a lieu sur la position centrale et presque athermique (-0,08 eV) lorsqu'elle se déroule en position terminale. L'intermédiaire le plus stable Int_{CHc} conduit à la formation d'Enol1, qui est le produit de déshydratation du glycérol thermodynamiquement favorisé sur la surface de Rh (111).

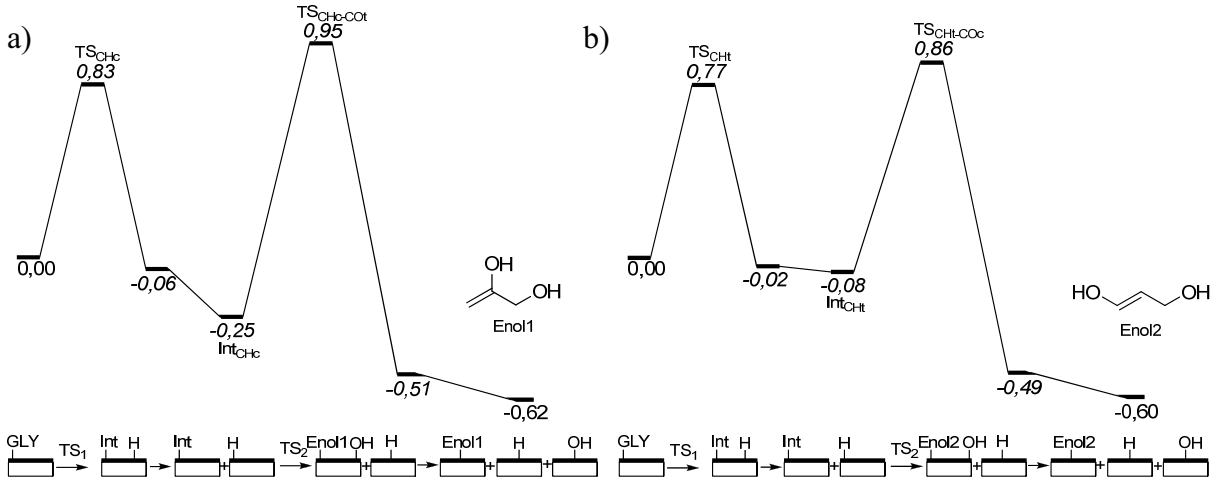


Figure 40 : Profils d'énergie (eV) pour la déshydratation du glycérol vers la formation d'Enol1 (a) et d'Enol2 (b). Les structures d'Enol1 et d'Enol2 sont représentées Figure 34. L'énergie de référence prise ici est le glycérol adsorbé à la surface de Rh (111) (Figure 33). Les intermédiaires mono-déshydrogénés Int_{CHt} et Int_{CHc} sont représentés Figure 35. Les structures des états de transition de la première et de la deuxième étape sont représentées respectivement Figure 36 et Figure 39.

Cependant, les barrières des dissociations C-H sont loin d'être négligeables : 0,83 eV en position centrale (TS_{CHc}) et 0,77 eV en position terminale (TS_{CHt}). De plus, les états de transition associés aux ruptures de liaisons C-O ultérieures sont encore plus hauts en énergie : 0,95 eV en position terminale et 0,86 eV en position centrale. Malgré la plus grande stabilité de Int_{CHc}, la barrière de dissociation C-H est 0,06 eV plus haute en position centrale. En outre, la dissociation C-O suivante en position terminale possède la barrière la plus élevée (1,20 eV). Par conséquent, la route de déshydratation principale est CHt-COc, résultant en la formation de l'Enol2.

Conclusion

L'étude théorique de la réactivité du glycérol sur une surface modèle de Rh (111) a été effectuée pour la première étape de l'hydrogénolyse, qui peut être une déshydrogénation ou une déshydratation.

La déshydrogénation du glycérol s'effectue *via* la route alkoxy. Elle met en jeu les ruptures de la liaison O-H d'un groupe hydroxyle terminal en première étape et de la liaison C-H du carbone adjacent en deuxième étape. Le produit formé est le glycéraldéhyde, et il s'agit du produit de déshydrogénation favorisé cinétiquement. Bien qu'en première étape la rupture de la liaison O-H de l'hydroxyle central soit légèrement plus favorisée, la conformation particulière de l'intermédiaire obtenu sur la surface défavorise la deuxième étape, qui conduirait à la formation de la dihydroxyacétone.

L'étude de la bibliographie nous a montré que la barrière énergétique associée à la rupture C-O était beaucoup plus élevée que celle associée à la rupture C-H sur une surface modèle de Rh (111). Seules ces dernières ont en conséquence été modélisées pour la première étape de la déshydratation. Le calcul des barrières des ruptures C-O ultérieures a permis de montrer que la déshydratation du glycérol s'effectue de manière préférentielle *via* la rupture de liaison C-H en position terminale, suivie de la rupture C-O en position centrale.

Nous allons maintenant combiner ces résultats théoriques avec les résultats expérimentaux du chapitre III et étudier en détail le mécanisme de la réaction.

Chapitre V – Discussion du mécanisme de l'hydrogénolyse du glycérol catalysée au rhodium

Le but de ce chapitre est de présenter une synthèse argumentée des résultats discutés dans les chapitres III et IV pour discuter le mécanisme de la réaction. Cependant, seuls les résultats obtenus avec le catalyseur 0,7% seront considérés pour cette discussion, l'utilisation du catalyseur 4,2% générant des phénomènes supplémentaires de décomposition ou de réformage en phase aqueuse (APR).

La transformation du glycérol en propanediols (PDO) est généralement effectuée en milieu acide ou basique en présence d'un catalyseur métallique dans les conditions de l'hydrogénolyse : le 1,2-PDO est habituellement le produit principal. Cette transformation est formellement une déshydratation couplée à une réaction d'hydrogénation. Par conséquent, la déshydratation est facilement envisagée comme la première étape de la réaction.[25, 61]

Le mécanisme correspondant est représenté en noir sur la Figure 41. La déshydratation du glycérol conduit à un énol (Enol1, propèn-1,2-diol) en équilibre avec l'acétol. Ensuite, cette cétone est hydrogénée sur le catalyseur métallique en 1,2-PDO.

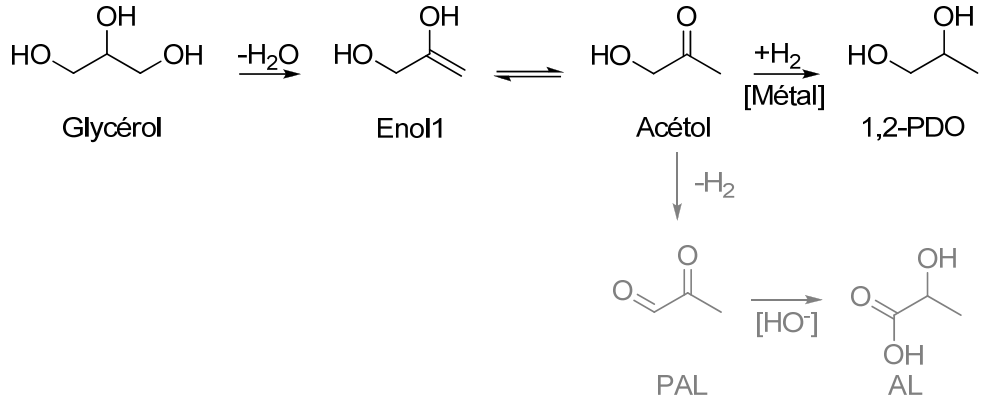


Figure 41: Mécanisme de déshydratation usuellement proposé pour la conversion du glycérol en 1,2-propanediol (1,2-PDO). En gris, une extension peut être facilement proposée pour la transformation de l'acétol en acide lactique (AL). PAL : pyruvaldéhyde.

Comme cela a été présenté dans les résultats expérimentaux du chapitre III, le glycérol conduit au 1,2-PDO attendu en présence d'un catalyseur métallique Rh/C à pH basique dans les conditions d'hydrogénolyse ($P_{(H_2)}$ = 50 bar), mais un produit d'oxydation est également

formé avec un rendement légèrement plus faible: l'acide lactique (AL) (Figure 22, chapitre III). Ce produit peut être obtenu par la déshydrogénation de l'acétol en pyruvaldéhyde (PAL), suivie d'une réaction de Cannizzaro intramoléculaire (Figure 41, chemin additionnel en gris). De plus, lorsque la réaction est menée non plus sous atmosphère d'hydrogène mais sous atmosphère d'hélium, les deux produits sont toujours obtenus, mais avec une sélectivité inversée. Ainsi, même en l'absence d'hydrogène, le 1,2-PDO peut être obtenu (Tableau 19, chapitre III). Cela remet en question le mécanisme de l'hydrogénolyse du glycérol décrit précédemment.

Dans la bibliographie, un mécanisme alternatif a été proposé par Montassier *et al.*,[12, 13] commençant par une étape de déshydrogénation. Cette voie est présentée Figure 42, dans le cas particulier d'un catalyseur Rh/C en milieu basique. Le glycéraldéhyde (GAL) formé par déshydrogénation du glycérol est déshydraté en pyruvaldéhyde (PAL). Finalement, cet intermédiaire est hydrogéné successivement en acétol et en 1,2-PDO. L'AL peut être facilement obtenu par la réaction de Cannizzaro à partir du PAL.

La dihydroxyacétone (DHA, voir Figure 33, chapitre IV) est souvent reportée comme un autre produit possible de déshydrogénation du glycérol, mais sa déshydratation est improbable à cause de l'absence de carbones adjacents portant des groupes H et OH. Elle ne peut donc conduire aux produits observés.

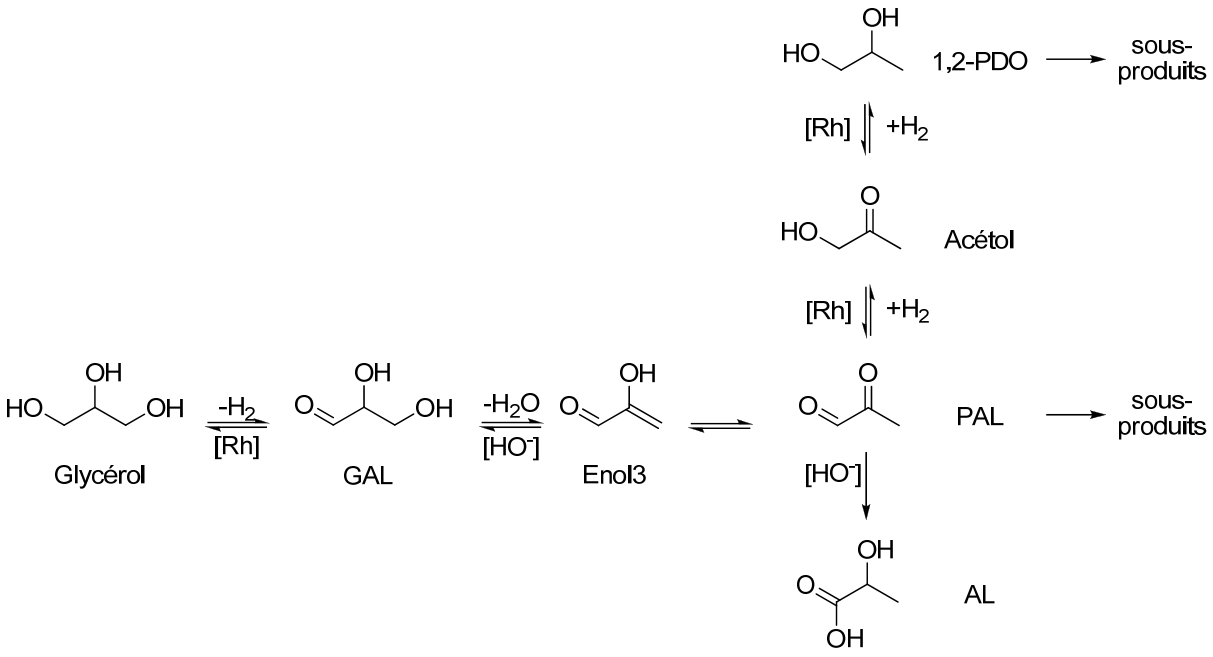


Figure 42 : Mécanisme proposé pour la conversion du glycérol en acide lactique (AL) et 1,2-propanediol (1,2-PDO), avec la déshydrogénation comme première étape de la réaction.

En rassemblant les résultats expérimentaux (chapitre III) et théoriques (chapitre IV), nous allons discuter la nature de la première étape, déshydrogénation ou déshydratation et trancher entre les deux mécanismes. Par la suite, nous nous focaliserons sur la sélectivité en produits de la réaction (AL et 1,2-PDO) selon la nature de l'atmosphère.

1. Déshydratation vs. déshydrogénation

1.1 Eléments expérimentaux

La conversion du glycérol augmente avec le pH, ce qui est souvent associé à un mécanisme de déshydratation. Cependant, il faut noter que le milieu basique est essentiel aux deux mécanismes examinés ici, à des étapes différentes :

- la réaction de Cannizzaro qui donne l'AL à partir du PAL dans les deux routes ;
- l'étape initiale de déshydratation du glycérol dans le mécanisme de déshydratation ;
- l'étape de déshydratation du GAL en Enol3 dans le mécanisme de déshydrogénation.

Pour tester la faisabilité de la déshydratation, le glycérol a été introduit dans une solution molaire d'hydroxyde de sodium sous hélium sans catalyseur. Aucune conversion n'a été observée après 24 h. Cela signifie, que si la déshydratation se produit, le catalyseur métallique et la soude sont tous les deux requis et qu'il y aurait une assistance du métal. Cela a déjà été suggéré dans une étude théorique portant sur la déshydratation du glycérol.[10]

Les intermédiaires clés, le GAL et l'acétol, ne sont pas stables dans une solution molaire de soude à température ambiante. Leur détection nécessite d'effectuer la réaction en milieu neutre ou acide. Lorsque l'on fait réagir le glycérol dans l'eau en présence d'un catalyseur Rh/C, une très faible conversion du glycérol est atteinte et des traces de 1,2-PDO sont observées, quelle que soit la nature de l'atmosphère. Sous atmosphère d'H_2, des traces de GAL (avec l'acide glycérique) sont observées, alors que l'acétol n'est pas détecté. Sous atmosphère d'hélium, des traces de GAL (avec l'acide glycérique), de PAL et d'acétol sont détectées. Le GAL est un intermédiaire clé de la route de déshydrogénation seulement, alors que le PAL et l'acétol sont attendus comme intermédiaires clés dans les deux routes. D'après

ces expériences, la déshydrogénation semble être la première étape de la transformation du glycérol en 1,2-PDO et AL. Néanmoins, il est légitime de s'interroger sur l'extrapolation de ces résultats à la réaction en conditions basiques.

1.2 Variations de pression

Dans les conditions de la réaction, une augmentation initiale de pression est observée (Figure 28, chapitre III) quelle que soit la nature de l'atmosphère. L'analyse de la phase gaz indique que le seul gaz produit de manière significative est H_2. Il est par conséquent raisonnable d'attribuer les variations de pression à la production et à la consommation d'hydrogène. Puisque le réformage en phase aqueuse est exclu dans nos conditions (catalyseur 0,7% Rh/C), il y a nécessairement une étape de déshydrogénation qui se produit. Cela ne permet toutefois pas de trancher entre les deux mécanismes.

En effet, il faut souligner qu'il existe une source potentielle de H_2 dans les deux mécanismes. L'hydrogène est évidemment produit si la déshydrogénation du glycérol est la première étape de la réaction. Si la déshydratation est la première étape, cela conduit à la formation de l'acétol, une autre source possible d'hydrogène. En effet, la formation de l'AL à partir de l'acétol implique sa déshydrogénation en PAL (Figure 41), cette déshydrogénation étant thermodynamiquement favorisée comme le montrent les calculs DFT (Figure 33, chapitre IV). Ensuite, l'hydrogène généré peut être utilisé pour l'hydrogénation de l'acétol en 1,2-PDO, quelle que soit la première étape.

Cependant, sous atmosphère d'hydrogène, la pression augmente initialement puis diminue au bout d'1 h (Figure 28b, chapitre III) et le produit principal est le 1,2-PDO. Selon le mécanisme de déshydrogénation (Figure 42), la déshydrogénation du glycérol est en compétition avec l'hydrogénation du GAL : initialement, la balance est en faveur de la production d'un équivalent de GAL et de H_2. Ensuite, la formation du 1,2-PDO implique la consommation de deux équivalents de H_2, conduisant à la diminution ultérieure de la pression.

Le long de la voie de déshydratation alternative (Figure 41), les étapes de production et de consommation de H_2 ne sont pas séquentielles comme pour le cas précédent, mais parallèles et s'initient à partir de l'acétol. Par conséquent, l'augmentation de la pression en hydrogène serait observée seulement si l'AL était le produit principal de la réaction, alors que sous atmosphère d'hydrogène, le produit d'hydrogénation, le 1,2-PDO, est le produit principal

quel que soit l'avancement de la réaction (Figure 22, chapitre III). Ainsi, le mécanisme de déshydratation apparaît comme incompatible avec la formation transitoire d'hydrogène observée.

L'influence de l'atmosphère sur la vitesse de conversion doit également être soulignée. La transformation du glycérol est significativement plus rapide sous pression d'hélium que sous pression d'hydrogène (environ 4 fois). Alors que la déshydrogénation du glycérol est inhibée sous pression d'hydrogène, il est envisageable que, sous atmosphère d'hélium, l'hydrogénation inverse du GAL vers le glycérol soit défavorisée par la trop faible pression partielle d'hydrogène, ce qui favorise une conversion plus rapide du glycérol.

Si le mécanisme alternatif s'initiant par une étape de déshydratation est considéré, la production de l'acétol, qui est un intermédiaire clé, ne devrait pas dépendre de la pression d'hydrogène. Ainsi, la vitesse de transformation du glycérol ne devrait pas décroître sous hydrogène par rapport à la réaction réalisée sous atmosphère inerte. Seule la sélectivité devrait être modifiée, avec plus de 1,2-PDO et moins d'AL produits sous pression d'hydrogène. Par conséquent, le mécanisme de déshydratation semble une nouvelle fois incompatible avec les résultats expérimentaux.

1.3 Eléments théoriques

Quoi qu'il en soit, les résultats expérimentaux ne fournissent pas de preuve indiscutable en faveur de la déshydratation ou de la déshydrogénation comme première étape de la réaction en conditions basiques. Il est donc important d'étudier théoriquement les réactions de déshydratation et de déshydrogénation du glycérol sur une surface de Rh.

La déshydratation du glycérol sur une surface modèle de Rh (111) mène à deux énols, Enol1 et Enol2, qui conduisent respectivement au 1,2-PDO et au 1,3-PDO après des étapes d'isomérisation et d'hydrogénation (Figure 34, chapitre IV). Ces deux intermédiaires énoliques sont isoénergétiques sur le catalyseur métallique et plus stabilisés que les intermédiaires issus de la déshydrogénation, le GAL et la DHA.

Thermodynamiquement, la déshydratation est donc favorisée par rapport à la déshydrogénation sur la surface. Si nous examinons maintenant les barrières de réaction, la formation d'Enol1 passe par des états de transition de plus haute énergie (0,83 eV ; 0,90 eV, Figure 40, chapitre IV) que ceux présents sur le chemin menant à Enol2 (0,77 eV ; 0,86 eV,

Figure 40, chapitre IV). Par conséquent, Enol2 est l'intermédiaire favorisé cinétiquement par la voie de déshydratation. Il conduirait par hydrogénation au 1,3-PDO, ce qui est en contradiction avec la sélectivité observée expérimentalement.

De manière alternative, le chemin de déshydrogénation peut être considéré. Deux routes sont possibles, le chemin alkyle et le chemin alkoxy, selon la première rupture de liaison, C-H ou O-H (Figure 38, chapitre IV). Il est évident que la première étape de déshydrogénation sur la voie alkyle (rupture C-H) est commune avec la déshydratation. Cependant, les ruptures de liaisons C-H sont associées à des états de transition avec des barrières d'énergie plus hautes (0,83 eV ; 0,77 eV) que celles des états de transition des dissociations O-H (0,67 eV ; 0,70 eV). En outre, lorsque la réaction commence avec la rupture de liaison O-H du groupe hydroxyle terminal (route OHt-CHt), la première dissociation est l'étape cinétiquement déterminante (Figure 38, chapitre IV). Par conséquent, la déshydrogénation (barrière globale de 0,70 eV, Figure 38a) est favorisée cinétiquement comparée à la déshydratation (barrière globale de 0,86 eV, Figure 40b) et conduit à la formation du GAL *via* une route OHt-CHt.

1.4 Conclusion

Pour résumer, expérimentalement, la production d'hydrogène pendant le processus catalytique et la détection de traces de GAL en milieu neutre, quelle que soit la nature de l'atmosphère, sont en faveur de la déshydrogénation comme première étape de la réaction. De plus, la formation transitoire d'hydrogène sous atmosphère d'hydrogène et l'augmentation de la vitesse de conversion sous atmosphère d'hélium discréditent le mécanisme de déshydratation. Selon les calculs DFT, la déshydrogénation du glycérol en GAL est favorisée cinétiquement comparée à la déshydrogénation en DHA et aux chemins de déshydratation. En outre, la voie de déshydratation favoriserait la formation de 1,3-PDO d'après les calculs théoriques alors que ce produit n'est observé qu'en très faibles quantités expérimentalement.

La combinaison des études expérimentales et théoriques indique donc que la déshydrogénation en GAL est la première étape de la transformation du glycérol en présence du catalyseur Rh/C en milieu basique sous atmosphère d'hélium ou d'hydrogène (Figure 42).

2. Sélectivités en AL et en 1,2-PDO

Selon notre étude mixte expérience/théorie, l'étape initiale est la déshydrogénation, et non pas la déshydratation, conduisant au GAL comme intermédiaire clé. Sa déshydratation ultérieure en Enol3 est favorisée thermodynamiquement sur la surface ($E_{réac}$=-0,73 eV), comme le montrent les calculs DFT. L'isomérisation de l'énol3 en pyruvaldéhyde (PAL) est directe, et une double hydrogénation en 1,2-PDO ou une réaction de Cannizzaro donnant l'AL peut ensuite se produire. Ce mécanisme est résumé Figure 42.

D'après nos résultats expérimentaux, la conversion du PAL en AL est irréversible alors que l'hydrogénation du PAL en 1,2-PDO est réversible. En effet, l'AL est stable dans les conditions de la réaction alors que le 1,2-PDO est principalement converti en AL (Tableau 22, entrées 1-2 et 5-6, chapitre III). Ces étapes finales contrôlent la sélectivité des produits en fonction de la nature de l'atmosphère.

Sous atmosphère d'hydrogène, le produit majoritaire est le 1,2-PDO. D'après nos données expérimentales (Tableau 22, chapitre III), dans ces conditions, la déshydrogénation du 1,2-PDO est défavorisée puisque sa réactivité est limitée. Sous pression d'hydrogène, l'hydrogénation du PAL en acétol et celle de ce dernier en 1,2-PDO sont probablement plus rapides que la réaction du Cannizzaro qui conduit à l'AL à partir du PAL.

Sous pression d'hélium, la pression augmente de manière continue, ce qui mène à une concentration significative d'hydrogène en phase gaz à la fin de la réaction, comme cela a été observé lors de l'analyse de la phase gaz. Néanmoins, la pression partielle d'hydrogène est beaucoup plus faible que sous atmosphère d'hydrogène. C'est pourquoi tous les équilibres d'hydrogénation/déshydrogénation sont déplacés dans le sens de la déshydrogénation. Ainsi, la déshydrogénation du glycérol ne peut pas être contrebalancée par la réhydrogénation du GAL, ce qui induit une vitesse de réaction plus rapide sous atmosphère d'hélium que sous atmosphère d'hydrogène. Dans ce cas, l'hydrogénation des intermédiaires (le PAL et l'acétol) est défavorisée, alors que la déshydrogénation du 1,2-PDO en PAL (menant à l'AL) est favorisée sous atmosphère d'hélium. Ceci contribue par conséquent à l'augmentation de la pression en hydrogène, mais également à la diminution du rendement en 1,2-PDO et à l'augmentation du rendement en AL (Tableau 22, chapitre III). La formation du produit principal (l'AL) est irréversible, puisqu'il n'est pas converti dans les conditions de la réaction (Tableau 22, chapitre III), il est par conséquent le produit principal sous atmosphère d'hélium.

Pour résumer, la distribution des produits est contrôlée par les équilibres d'hydrogénation/déshydrogénation, et donc par la nature de l'atmosphère. Sous hydrogène, l'hydrogénation des intermédiaires conduisant au 1,2-PDO est favorisée, conduisant à la formation majoritaire du 1,2-PDO, alors que sous atmosphère inerte, la déshydrogénation du 1,2-PDO est favorisée, menant à la formation majoritaire de l'AL.

Sous atmosphère d'hélium, il convient de souligner qu'un écart entre la conversion et la somme des rendements a été observé après réaction en présence du catalyseur 0,7% Rh/C en conditions basiques. Ce manque au bilan indique l'existence de produits de polycondensation, qui se formeraient à partir du 1,2-PDO et du pyruvaldéhyde (Figure 42). Les mécanismes impliqués sont cependant encore mal compris.

Conclusion

L'association des points de vue expérimentaux (chapitre III) et théoriques (chapitre IV) a permis d'analyser en détails la transformation du glycérol en 1,2-propanediol (1,2-PDO) et en acide lactique (AL). La détermination de la première étape de la réaction a fait l'objet d'une attention particulière, permettant de trancher entre les mécanismes de déshydratation et de déshydrogénation.

Bien que le pH et la conversion augmentent de manière synchrone, ce qui pourrait être associé à un mécanisme de déshydratation, des indices sont apparus expérimentalement en faveur de la route de déshydrogénation. En effet, il a été établi que le fait de changer la nature de la phase gaz d'une atmosphère réductrice à une atmosphère inerte augmentait la vitesse de la réaction. Il doit être souligné que sous atmosphère inerte, bien que la distribution de produits ait été impactée sévèrement en faveur de la formation de l'AL, une quantité significative de 1,2-PDO a été obtenue, ceci s'accompagnant d'une production d'hydrogène.

Les investigations théoriques sur la déshydrogénation et la déshydratation du glycérol sur une surface modèle de Rh (111) dans le champ de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont permis de distinguer les cinétiques de ces deux réactions à la surface du catalyseur. Nous en avons conclu que la voie de déshydrogénation était favorisée cinétiquement, comparée à celle de déshydratation.

En outre, même si le glycéraldéhyde (GAL) et la dihydroxyacétone (DHA) peuvent être tous les deux obtenus par déshydrogénation sur la surface de Rh (111), il faut insister sur le fait que la formation du GAL est favorisée cinétiquement. Il a donc été démontré que la

déshydrogénation du glycérol en GAL est définitivement le phénomène majeur initiant le mécanisme d'hydrodésoxygénation sur le catalyseur au rhodium.

De plus, des résultats expérimentaux importants, telle que la production transitoire d'hydrogène sous atmosphère réductrice et l'influence de la nature de l'atmosphère (H_2 ou He) sur la vitesse de disparition du glycérol sont complètement expliqués par le mécanisme proposé, alors qu'ils ne peuvent concorder avec le mécanisme alternatif initié par une étape de déshydratation, comme cela a été proposé par Suppes[25] et Tomishige.[60-63]

Le mécanisme de déshydrogénation initialement proposé par Montassier,[12, 13] développé par Davis,[67, 81] et supporté par Kozhevnikov[68] a donc été revisité, en mettant en lumière les phénomènes de surface et en apportant, par l'étude mixte expérimentale et théorique, des preuves convaincantes en faveur de la déshydrogénation comme première étape de la réaction.

Cependant, certaines zones d'ombre subsistent, en particulier sous atmosphère d'hélium lorsqu'un manque au bilan est constaté : les mécanismes de formation des sous-produits non détectés sont mal compris. Comme Lercher,[85] nous devons alors convenir que d'autres réactions entrent probablement en jeu.

De plus, nous avons uniquement considéré les réactions prenant place sur la surface, alors qu'on ne peut ni exclure que certaines étapes se déroulent en solution, ni que le solvant et la base assistent les réactions à la surface métallique, comme cela a été montré par Davis et Neurock.[139] En particulier, un effet important est attendu sur les réactions de déshydratation.

Chapitre VI : Catalyseurs à l'iridium pour la transformation sélective du glycérol en acide lactique.

Les catalyseurs à base d'iridium n'ont été que marginalement utilisés pour l'hydrogénolyse du glycérol. Selon les travaux de Montassier *et al.*, un catalyseur Ir/SiO_2 présente une activité plus faible que celles des catalyseurs au rhodium et au ruthénium correspondants, mais il permet l'hydrogénolyse sélective des liaisons C-O sans affecter les liaisons C-C.[12] D'autre part, le groupe de Tomishige a récemment décrit un catalyseur bimétallique $Ir\text{-}Re/SiO_2$ efficace pour l'hydrogénolyse sélective du glycérol en 1,3-propanediol.[161]

Le but de ce chapitre est de comparer les catalyseurs à l'iridium par rapport aux catalyseurs au rhodium pour l'hydrogénolyse du glycérol en vue de la production d'acide lactique. L'étude de l'influence du pH permettra de vérifier les conditions déterminées dans le chapitre III pour obtenir des activités et des sélectivités intéressantes. L'évolution de la distribution des produits en fonction de la température permettra d'évaluer leur stabilité relative. De même que dans le chapitre III, le rôle de l'atmosphère sur l'activité et son influence sur la distribution de produits seront examinés. L'étude cinétique sera utile pour comparer les activités initiales des catalyseurs à l'iridium à celles des catalyseurs au rhodium. Dans ce but, des catalyseurs chargés en métal à un niveau similaire (0,6-0,8% en poids) sont utilisés. Il pourrait être intéressant de rechercher des supports alternatifs susceptibles d'apporter des effets positifs sur la sélectivité en acide lactique. Le carbonate de calcium sera ainsi examiné, un catalyseur $Ir/CaCO_3$ commercial étant disponible. L'analyse de la composition de la phase gaz en fin de réaction et l'étude de la stabilité des produits de la réaction seront effectuées dans l'optique de confirmer les mécanismes mis en avant pour les catalyseurs au rhodium.

1. Catalyseur Ir/C

1.1 Influence de la température

La transformation catalytique du glycérol en présence du catalyseur Ir/C a été étudiée dans le SPR16 à des températures entre 100 et 200 °C sous atmosphère d'hydrogène (Figure 43) et d'hélium (Figure 44). La réaction a été mise en œuvre avec une solution de glycérol à 5% en poids dans la soude molaire avec le catalyseur chargé à 0,8%.

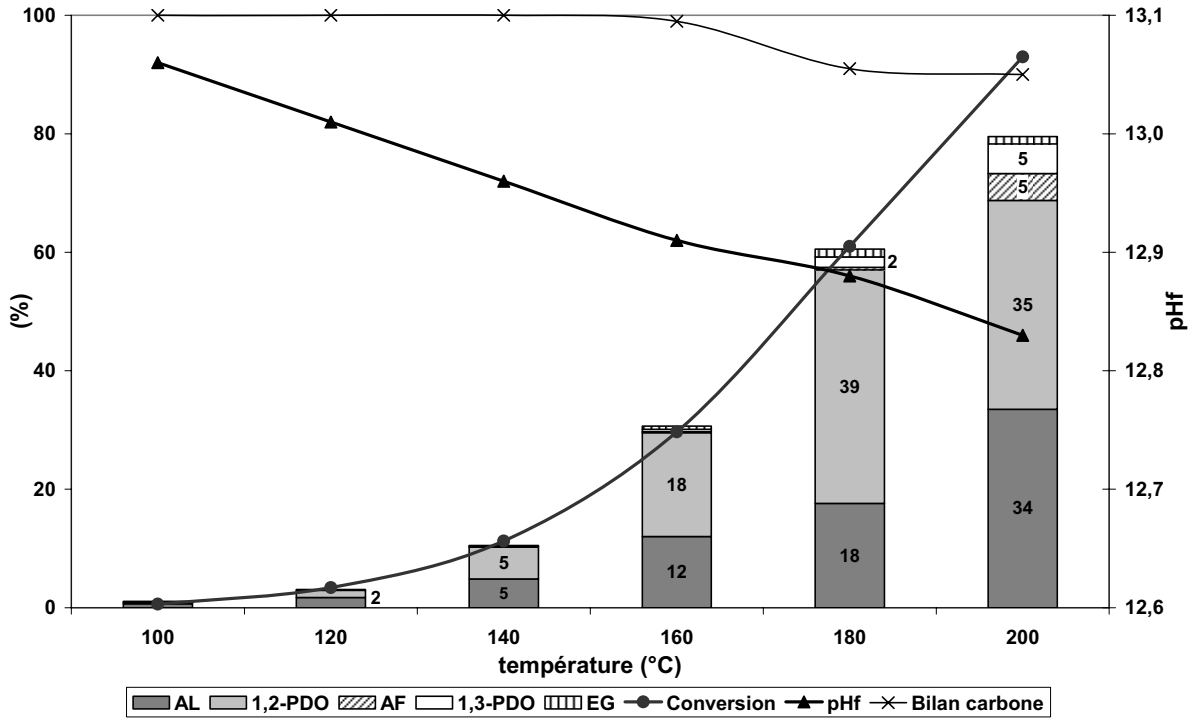


Figure 43: Influence de la température en présence du catalyseur 0,8% Ir/C sous pression d'hydrogène. 6 mL 5% glycérol/NaOH 1 M, 30 mg catalyseur, SPR16, 50 bar H_2, 1000 rpm, 12 h. Les rendements sont indiqués s'ils sont supérieurs à 1%. 1,2-PDO : 1,2-propanediol ; AL : acide lactique ; AF : acide formique ; 1,3-PDO : 1,3-propanediol ; EG : éthylène glycol. Le bilan carbone a été déterminé par l'analyse du COT.

Sous pression d'hydrogène, après 12 h de réaction, une faible conversion, inférieure à 10%, est atteinte lorsque la température est inférieure à 140 °C. La conversion augmente ensuite rapidement avec la température, jusqu'à plus de 95% à 200 °C. Jusqu'à 180 °C, le bilan est complet, la conversion étant égale à la somme des rendements. Ceci est confirmé par l'analyse du carbone organique total (COT), le bilan carbone obtenu par cette méthode étant

de 100% jusqu'à 160 °C (à 180 °C, l'analyse donne une valeur de 91%). Le produit principal est le 1,2-PDO et la meilleure sélectivité (64%) est obtenue à 180 °C, ce qui correspond à un rendement de 39% en 1,2-PDO. A 200 °C, celui-ci diminue légèrement (35%), et des quantités non négligeables d'acide formique (5%) sont obtenues. Le rendement en acide lactique augmente avec la température pour atteindre 34% à 200 °C, et à hautes températures le rapport 1,2-PDO/LA est impacté significativement. L'analyse du COT montre que 90% du carbone est toujours en solution.

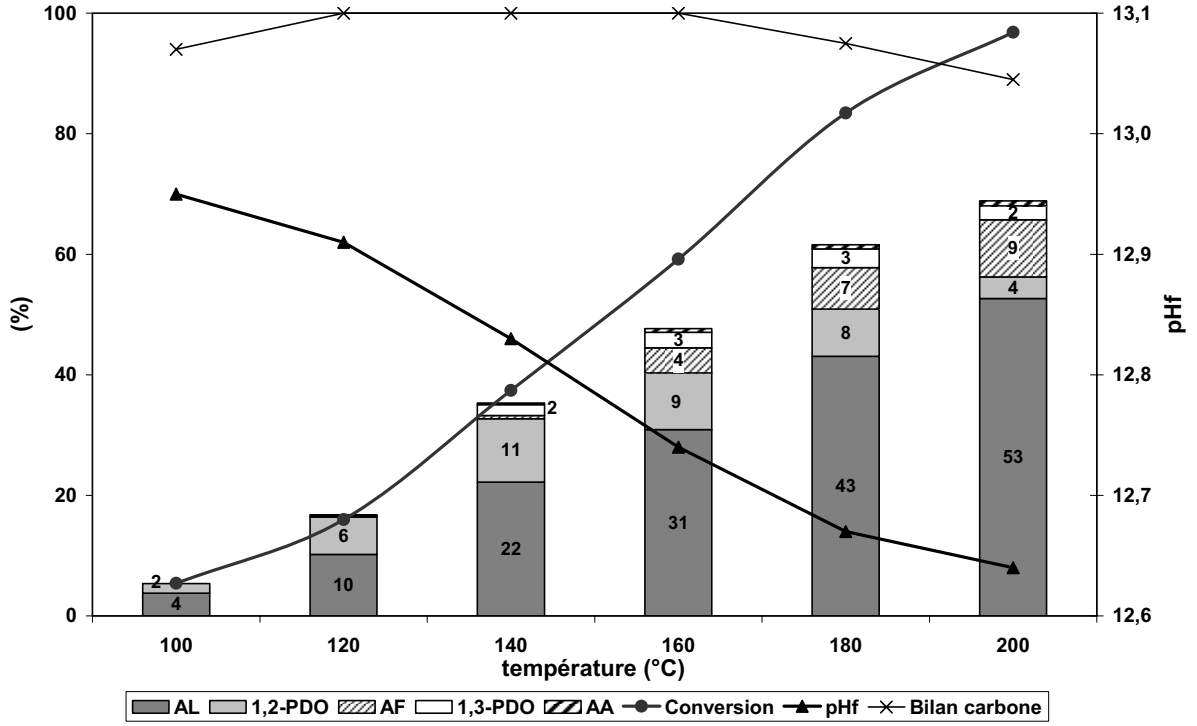


Figure 44 : Influence de la température en présence du catalyseur 0,8% Ir/C sous pression d'hélium. 6 mL 5% glycérol/NaOH 1 M, 30 mg catalyseur, SPR16, 30 bar He, 1000 rpm, 12 h. Les rendements sont indiqués s'ils sont supérieurs à 1%. 1,2-PDO : 1,2-propanediol ; AL : acide lactique ; AF : acide formique ; 1,3-PDO : 1,3-propanediol ; AA : acide acétique. Le bilan carbone a été déterminé par l'analyse du COT.

Sous pression d'hélium, quelle que soit la température, la conversion est supérieure à celle de la réaction correspondante sous pression d'hydrogène, mais la sélectivité de la réaction change et l'AL devient le produit majoritaire, avec des sélectivités entre 50 et 60%. La formation de l'AL est corrélée avec la diminution du pH final de la solution, de 13 à 12,6 entre 100 et 200 °C. Jusqu'à 140 °C, tous les produits sont analysés et il n'y a pas de différence entre la conversion et la somme des rendements. Au-dessus de cette température, un manque au bilan apparaît, ce qui traduit la présence de produits qui ne sont pas analysés

par CLHP (jusqu'à 30% du bilan à 200 °C). Les analyses du COT montrent que tout le carbone initialement introduit est toujours présent en solution, le bilan massique étant de 94-100% entre 100 et 180 °C et de 89% à 200 °C, ce qui suggère que ces produits non détectés pourraient être des polyéthers issus de la condensation du glycérol ou des intermédiaires de la réaction. Si des réactions de réformage en phase aqueuse (APR) se produisent, elles sont limitées, même à 200 °C.

Le rendement en AL augmente avec la température jusqu'à 53% à 200 °C, mais la sélectivité en AL est à peu près constante (50-55%) pour des conversions supérieures à 50% obtenues entre 160 et 200 °C. Le rendement en 1,2-PDO n'augmente que jusqu'à 140 °C (11%), puis demeure à peu près constant jusqu'à 180 °C, avant de diminuer à 200 °C (4%). A partir de 160 °C, il y a présence d'acide formique (AF) dans les produits de la réaction, et le rendement en AF augmente de 4 à 9% entre 160 et 200 °C.

Les études suivantes ont été réalisées à 180 °C, les conversions et les sélectivités étant intéressantes à cette température, quelle que soit la nature de l'atmosphère. En effet, sous hydrogène, la meilleure sélectivité en 1,2-PDO (64%) est obtenue à cette température, tandis que la sélectivité en AL (50-55%) est relativement indépendante de la température à partir de 160 °C. De plus, le bilan carbone est supérieur à 90% sous les deux atmosphères.

1.2 Influence du pH et de l'atmosphère

L'influence du pH initial de la réaction a été étudiée à 180 °C avec une solution à 5% en poids de glycérol dans deux réacteurs différents (l'autoclave de 200 mL et le SPR16 de 15 mL) sous pression d'hydrogène et d'hélium. Les conversions et les rendements atteints après 8 ou 12 h sont présentés dans le Tableau 24.

Dans l'optique d'établir une comparaison avec le catalyseur au rhodium, les entrées 1-2 présentent les résultats obtenus avec ce catalyseur dans les conditions optimales (milieu NaOH 1 M) sous atmosphère d'hélium et d'hydrogène. Comme précédemment décrit dans le chapitre III, le rendement en AL est significativement plus important sous atmosphère d'hélium (25%) comparativement à celui obtenu sous pression d'hydrogène (5%). A l'inverse, le rendement en 1,2-PDO est légèrement plus faible sous pression d'hélium (4%)

que sous pression d'hydrogène (9%). Ceci est à mettre en perspective avec la conversion qui augmente de 22% sous atmosphère d'hydrogène à 55% sous atmosphère inerte.

N°	Cat	Gaz	Solvant	pHi	pH_f	Conv (%)	Bilan carbone (%)[c]	Rendement (%)		
								1,2-PDO	AL	Autres[d]
1 [a]	Rh/C	H_2	NaOH 1M	13,0	12,9	22	100	9	5	EG : 1; AF : 1; 1,3-PDO : 1
2 [a]	Rh/C	He	NaOH 1M	13,0	12,8	55	94	4	25	EG : 1; AF : 9; 1,3-PDO : 1
3 [b]	Ir/C	H_2	H_3PO_4 0,1M	1,7	1,7	0	-	-	-	-
4 [a]	Ir/C	H_2	H_2O	-[f]	5,6	< 1	-	< 1	ε	ε
5 [b]	Ir/C[e]	He	H_2O	-[f]	4,9	< 3	-	< 1	ε	Acétol : 2
6 [b]	Ir/C	H_2	NaOH 0,1M	12,3	12,1	22	100	10	10	ε
7 [b]	Ir/C	He	NaOH 0,1M	12,3	8,3	26	100	5	15	Acétol : 1; 1,3-PDO : 1
8 [a]	Ir/C	H_2	NaOH 1M	13,0	12,8	51	99	37	11	EG : 1
9 [a]	Ir/C	He	NaOH 1M	13,0	12,9	76	94	7	37	AF : 6; 1,3-PDO : 3

Tableau 24 : Influence du pH et de l'atmosphère en présence des catalyseurs 0,6% Ir/C et 0,7% Rh/C. 50 bar H_2/30 bar He, 180 °C. [a] 100 mL 5% glycérol, 500 mg catalyseur, autoclave en inox équipé avec un pot en Téflon®, 8 h. [b] 6 mL 5% glycérol, 30 mg catalyseur, SPR16, 1000 rpm, 12 h. [c] Le bilan carbone a été déterminé par l'analyse du COT. 1,2-PDO : 1,2-propanediol ; AL : acide lactique. [d] Autres : 1,3-PDO : 1,3-propanediol, acétol, EG : éthylène glycol, AF : acide formique, acétol. [e] 0,8% Ir/C. [f] Le pH de la solution aqueuse de glycérol ne peut être mesuré précisément du fait du faible nombre d'espèces ioniques en solution.

Les performances du catalyseur 0,6% Ir/C ont été évaluées à différents pH (entrées 3-7). Il est clair que ce catalyseur n'est pas efficace en conditions acides (entrée 3) puisque aucune conversion n'est observée après 12 h. Dans l'eau, à pH neutre, de très faibles conversions sont atteintes (< 3%), quelle que soit la nature de l'atmosphère, conduisant à la formation de traces de 1,2-PDO (entrées 4-5). L'acétol a été observé en faible quantité (2% de rendement) sous atmosphère d'hélium, alors que seules des traces de glycéraldéhyde ont été détectées.

Sous atmosphère d'hydrogène, la conversion atteint 22 et 51% respectivement en milieu NaOH 0,1 M et 1 M. (entrées 6, 8). Cet effet du pH est encore plus prononcé sous atmosphère d'hélium, les conversions atteignant 26 et 76% respectivement en milieu NaOH 0,1 M et 1 M (entrées 7, 9).

En milieu NaOH 1 M, les conversions obtenues en présence du catalyseur à l'iridium sont supérieures à celles atteintes en utilisant le catalyseur à base de rhodium. Les conversions sous atmosphère d'hydrogène et d'hélium sont respectivement de 51 et 76% en présence du catalyseur Ir/C (entrées 8-9) contre 22 et 55% avec le catalyseur Rh/C (entrées 1-2).

L'effet de la nature de l'atmosphère sur la distribution de produits a déjà été décrit au chapitre III pour le catalyseur Rh/C, mais il est amplifié avec le catalyseur Ir/C : les sélectivités en 1,2-PDO et en AL sont complètement inversées en changeant la nature de l'atmosphère. Sous hydrogène, la formation du 1,2-PDO est favorisée jusqu'à un rendement de 37% (sélectivité de 72%, entrée 8) en 8 h, comme dans une réaction classique d'hydrogénolyse. En revanche sous pression d'hélium, des sélectivités importantes en AL sont atteintes, avec un rendement de 37% (sélectivité de 49%) en 8 h au dépend du 1,2-PDO (sélectivité de 9%, entrée 9).

1.3 Etude cinétique

L'étude cinétique va nous permettre de comparer les profils de la réaction pour les catalyseurs 0,6% Ir/C et 0,7% Rh/C. La Figure 45 présente l'évolution du taux de conversion du glycérol de ces deux catalyseurs sous atmosphère d'hélium et d'hydrogène. Indépendamment de la nature de l'atmosphère, le glycérol est converti plus rapidement en présence du catalyseur Ir/C qu'à l'aide du catalyseur Rh/C.

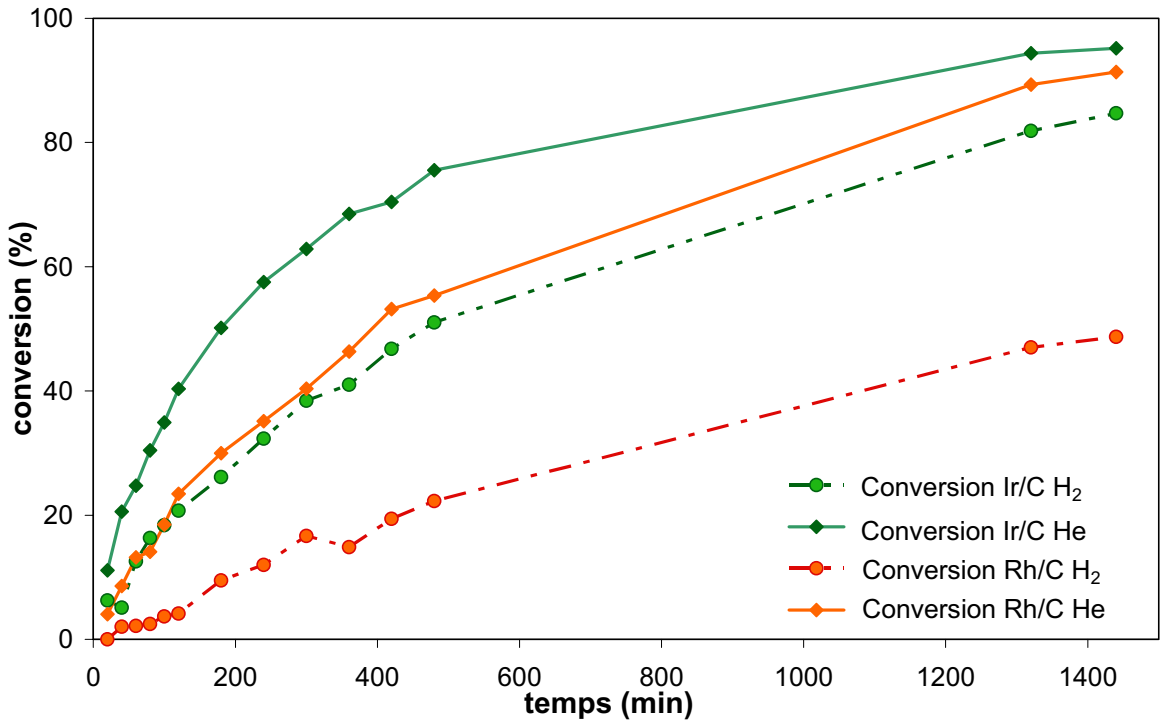


Figure 45 : Comparaison de l'évolution du taux de conversion en fonction du temps pour les catalyseurs 0,6% Ir/C et 0,7% Rh/C sous atmosphère d'hélium et d'hydrogène. 100 mL 5% glycérol/NaOH 1 M, 500 mg catalyseur, autoclave en inox équipé avec un pot en Téflon®, 50 bar H_2/30 bar He, 180 °C

L'évolution de la conversion sous pression d'hydrogène avec le catalyseur Ir/C est quasiment équivalente à celle du catalyseur Rh/C sous hélium à tous les stades de la réaction. Les activités initiales des différentes réactions sont résumées dans le Tableau 25. Par rapport au catalyseur Rh/C, l'activité initiale du catalyseur Ir/C est multipliée par un facteur 6 sous pression d'hélium et par un facteur 9 sous pression d'hydrogène.

Activités initiales ($mol.min^{-1}.mol_{metal}^{-1}$)	H_2	He
0,7% Rh/C	**1**	**3**
0,6% Ir/C	**9**	**18**

Tableau 25 : Activités initiales ($mol.min^{-1}.mol_{metal}^{-1}$) des catalyseurs 0,7% Rh/C et 0,6% Ir/C pour l'hydrogénolyse du glycérol à 180 °C en milieu NaOH 1 M sous atmosphère d'hélium et d'hydrogène. 100 mL 5% glycérol/NaOH 1 M, 500 mg catalyseur, autoclave en inox équipé avec un pot en Téflon®, 50 bar H_2/30 bar He, 180 °C

Similairement au catalyseur 0,7% Rh/C, la somme des rendements est cohérente avec la conversion sous pression d'hydrogène à tous les avancements de la réaction, alors qu'un écart important apparaît dès le commencement sous pression d'hélium et croît jusqu'à 29% après 24 h de réaction (Figure 46). Or, l'analyse du COT (94%) montre que presque tout le carbone initialement introduit est maintenu en solution. L'explication principale de cette différence proviendrait donc de la formation de polyéthers en solution à partir du glycérol ou des intermédiaires réactionnels.

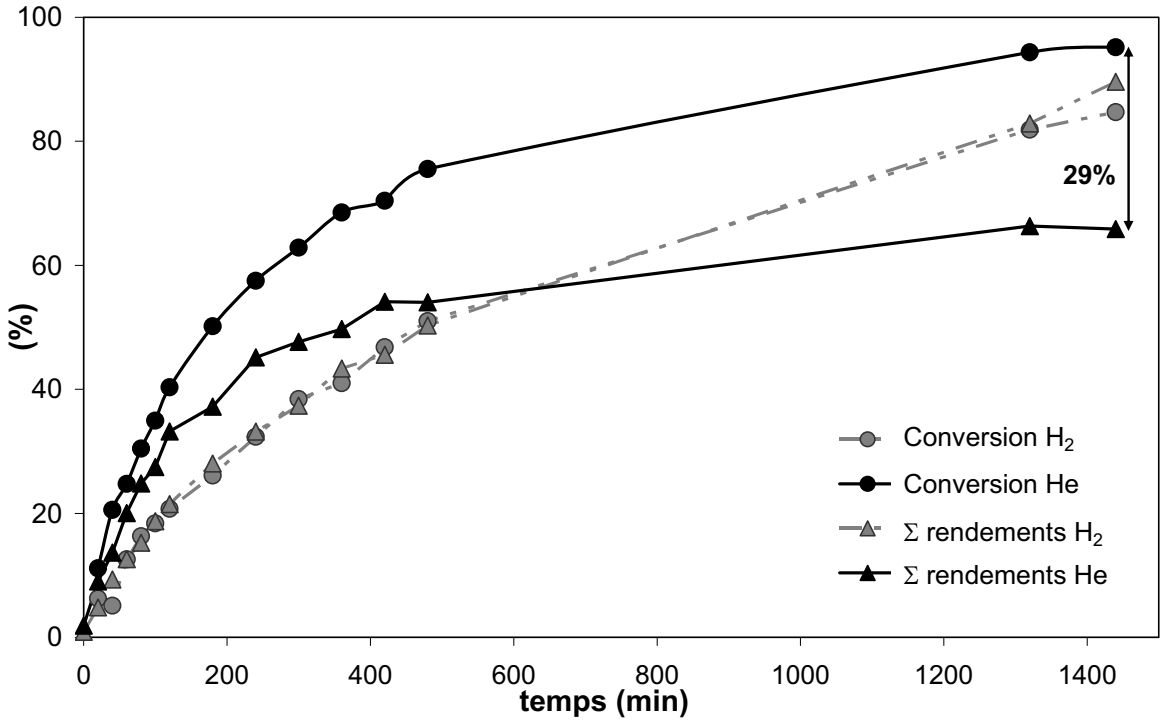


Figure 46 : Evolution de la conversion et du rendement total en fonction du temps pour le catalyseur 0,6% Ir/C sous atmosphère d'hélium et d'hydrogène. 100 mL 5% glycérol/NaOH 1 M, 500 mg catalyseur, autoclave en inox équipé avec un pot en Téflon®, 50 bar H_2/30 bar He, 180 °C

L'évolution des rendements des produits de la réaction pour les atmosphères réductrice et inerte est présentée Figure 47. Sous pression d'hydrogène, le 1,2-PDO est le produit principal à tous les temps de la réaction et un rendement de 65% est obtenu (sélectivité de 72%). Les rendements en AL et en autres produits (1,3-propanediol, éthylène glycol, acide formique et éthanol) croissent régulièrement jusqu'à des valeurs respectives de 18% et 7%.

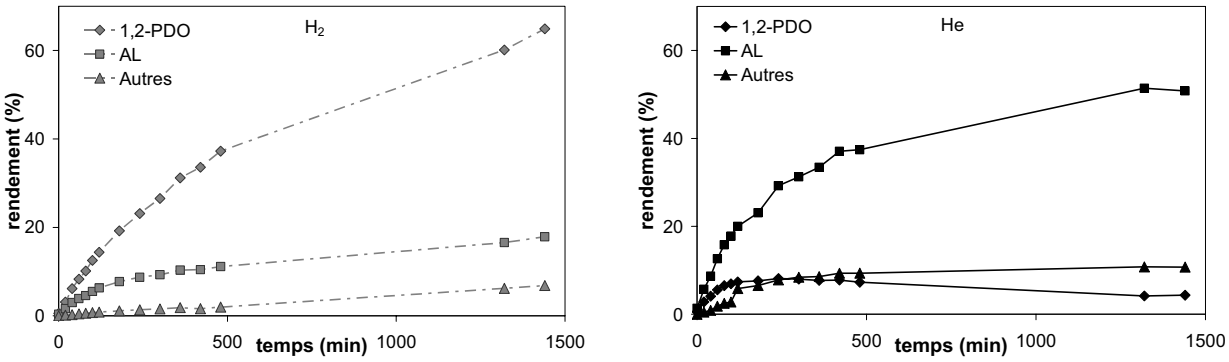


Figure 47 : Evolution des rendements des produits de la réaction en fonction du temps en présence du catalyseur 0,6% Ir/C. 100 mL 5% glycérol/NaOH 1 M, 500 mg catalyseur, autoclave en inox équipé avec un pot en Téflon®, 50 bar H_2 (à gauche) ou 30 bar He (à droite), 180 °C. 1,2-PDO : 1,2-propanediol ; AL : acide lactique ; Autres : 1,3-propandiol, éthylène glycol, 1-propanol, 2-propanol, acide formique, acide acétique, éthanol, méthanol.

Sous pression d'hélium, l'AL est le produit majoritaire à tous les avancements et un rendement de 51% est obtenu (sélectivité de 53%). Le rendement en 1,2-PDO passe par un maximum à 8% et décroît à 4% en fin de réaction : ce phénomène rappelle celui observé pour le catalyseur 4,2% Rh/C dans le chapitre III. Le rendement en autres produits croît lentement pour atteindre un plateau à 11%. Il s'agit d'acide formique (~8%) et de 1,3-propanediol (~2%).

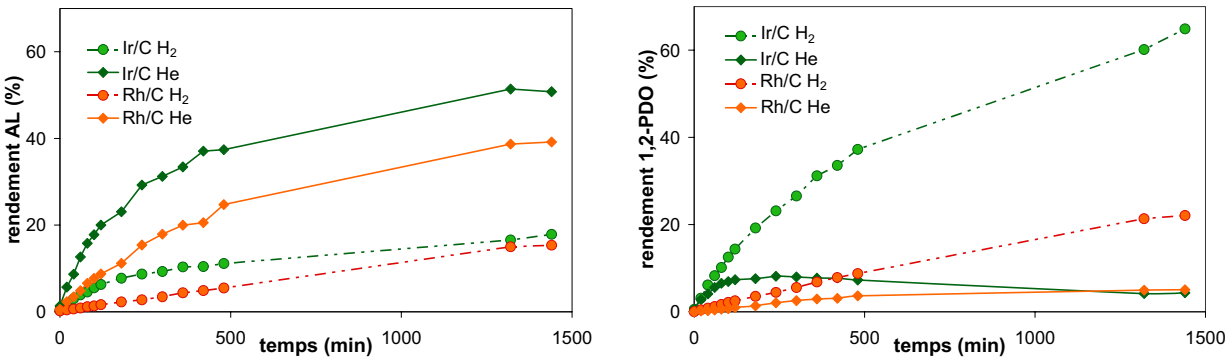


Figure 48 : Comparaison des rendements en acide lactique (AL) et en 1,2-propanediol (1,2-PDO) en présence des catalyseurs 0,6% Ir/C et 0,7% Rh/C en fonction de la nature de l'atmosphère. 100 mL 5% glycérol/NaOH 1 M, 500 mg catalyseur, autoclave en inox équipé avec un pot en Téflon®, 50 bar H_2 ou 30 bar He, 180 °C. 1,2-PDO : 1,2-propanediol ; AL : acide lactique ; Autres : 1,3-propandiol, éthylène glycol, 1-propanol, 2-propanol, acide formique, acide acétique, éthanol, méthanol.

La Figure 48 permet de comparer les évolutions des rendements en AL et en 1,2-PDO pour les catalyseurs Rh/C et Ir/C sous pression d'hélium et d'hydrogène. Le rendement en AL est supérieur avec le catalyseur Ir/C par rapport au catalyseur Rh/C quelle que soit la nature de l'atmosphère. Sous atmosphère d'hydrogène, le rendement en 1,2-PDO obtenu avec le catalyseur Ir/C est nettement supérieur à celui atteint avec le catalyseur Rh/C. Sous pression d'hélium, il y a légèrement plus de 1,2-PDO avec le catalyseur Ir/C qu'avec le catalyseur Rh/C en début de réaction, mais ce produit semble également plus réactif car le plateau est atteint plus tôt et une disparition du 1,2-PDO est observée. Il est possible de confirmer que le 1,2-PDO est, dans ce cas, formé de manière transitoire en exprimant le rendement en fonction de la conversion (les données ne sont pas montrées).

1.4 Stabilité des produits et analyse de la phase gaz

Il s'agit, à l'aide de l'analyse de la composition de la phase gaz en fin de réaction (Tableau 21) et de la stabilité des produits (Tableau 27), de voir s'il est possible de retrouver les phénomènes observés pour le catalyseur Rh/C. En phase gaz, après 24 h de réaction sous pression d'hélium, il y a présence d'hydrogène (6% en volume) et de traces de CO_2, d'éthylène et d'eau. Sous pression d'hydrogène, seules des traces d'éthylène et d'eau sont observées. La présence d'hydrogène sous atmosphère inerte est cohérente avec le mécanisme de déshydrogénation proposé et justifié pour le catalyseur Rh/C au chapitre V. Les bilans carbone complets ou élevés (94% sous hélium), couplés à l'absence de produits carbonés en quantités significatives en phase gaz, montrent que les éventuels phénomènes de réformage en phase aqueuse n'ont lieu que de manière marginale.

N°	Phase gaz initiale	Conv (%)	Bilan carbone (%)[a]	Phase gaz finale		
				% He	% H_2	Autres
1	He	95	94	94	6	CO_2, éthylène, H_2O
2	H_2	85	100	0	>99	éthylène, H_2O

Tableau 26 : Analyse de la phase gaz. 100 mL 5% glycérol/NaOH 1 M, 500 mg catalyseur 0,8% Ir/C, autoclave en inox équipé avec un pot en Teflon®, 50 bar H_2/30 bar He, 180 °C, 24 h. Les pourcentages exprimés sont des pourcentages volumiques. Les produits non quantifiés n'ont été détectés qu'à l'état de traces. [a] Le bilan carbone a été déterminé par l'analyse du COT.

De la même manière que pour les catalyseurs Rh/C, l'AL est stable dans les conditions de la réaction (180 °C, 30 bar He ou 50 bar H_2, 12 h). Le 1,2-PDO est relativement stable en présence du catalyseur Ir/C après 12 h dans les conditions de la réaction sous pression d'hydrogène (Tableau 27). A une concentration de 5% en masse (entrée 1), 13% du 1,2-PDO sont convertis en AL (3% de rendement), en acide formique (AF, 2%) et en éthanol (1%). Le bilan carbone est complet (analyse du COT), ce qui indique qu'il n'y a pas eu formation de produits gazeux. Sous pression d'hélium, 78% du 1,2-PDO sont convertis (entrée 2), majoritairement en AL (18%) mais également en AF (9%) et en EtOH (1%). L'écart entre la conversion et la somme des rendements des produits détectés est important (50%), mais le bilan du COT est de 93% : les produits inconnus seraient donc des polyéthers, issus de réaction de condensation.

N°	Conc (%)	Gaz	Conv (%)	Bilan carbone[a] (%)	Rendement (%)	
					AL	Autres[b]
1	5	H_2	13	100	3	AF: 2; EtOH: 1
2	5	He	78	93	18	AF: 9; EtOH: 1
3[c]	1	H_2	5	86	3	AF: 1; 2-PO: 1
4[c]	1	He	46	92	15	AF: 11; AA: 1
5	1	H_2	16	84	7	AF: 1; 2-PO: 1; AA: 1
6	1	He	88	78	32	AF: 11; 2-PO: 1; AA: 1

Tableau 27 : Stabilité du 1,2-PDO à 180 °C en milieu NaOH 1 M. 6 mL 1-5% 1,2-PDO/NaOH 1 M, 30 mg catalyseur, SPR16, 30 bar He/50 bar H_2, 180 °C, 1000 rpm, 12 h. 1,2-PDO : 1,2-propanediol ; AL : acide lactique. [a] Le bilan carbone a été déterminé par l'analyse du COT. [b] Autres : 2-propanol (2-PO), éthanol (EtOH), acide formique (AF), acide acétique (AA). [c] Réaction réalisée en l'absence de catalyseur

Dans le milieu réactionnel, sous pression d'hélium, la concentration massique du 1,2-PDO est davantage de l'ordre de 1% que de 5%. Les entrées 3 et 4 rappellent qu'à cette concentration, en absence de catalyseur, le 1,2-PDO est peu réactif sous pression d'hydrogène mais se transforme sous pression d'hélium. Le bilan carbone, d'environ 90% quelle que soit

la nature de l'atmosphère, indique que des dégradations en produits gazeux se produisent mais sont de faible importance. En présence du catalyseur Ir/C, les conversions sont légèrement plus élevées que celles obtenues à plus forte concentration, mais les bilans carbones diminuent, ce qui indique la dégradation d'une partie (~20%) du 1,2-PDO en produits gazeux. Sous pression d'hydrogène, 16% du 1,2-PDO sont convertis, principalement en AL (7%). Sous atmosphère inerte, la conversion est de 88%, le produit majoritaire est l'AL avec un rendement de 32% et l'AF est le principal produit de dégradation (11%). Des produits de condensation non détectés sont probablement formés.

1.5 Conclusion partielle

Au bilan, en présence du catalyseur Ir/c, les analyses phase gaz montrent la formation d'hydrogène sous atmosphère inerte. De plus, le 1,2-PDO est bien converti en acide lactique au cours de la réaction. Les observations expérimentales sont donc en accord avec le mécanisme de déshydrogénation démontré pour le catalyseur Rh/C.

Le Tableau 28 récapitule les performances des catalyseurs Rh/C et Ir/C. Le catalyseur Ir/C est plus actif que le catalyseur Rh/C indépendamment de la nature de l'atmosphère. Le renversement de la sélectivité de la réaction en fonction de l'atmosphère utilisée est encore plus marqué que pour le catalyseur Rh/C. Jusqu'à 65% de rendement en 1,2-PDO sous pression d'hydrogène et 51% de rendement en AL sous pression d'hélium ont été obtenus. Néanmoins, la réaction demeure peu sélective pour la formation de l'AL (53%) sous pression d'hélium. L'iridium semble toutefois présenter des capacités intéressantes. Il convient de tester d'autres supports afin d'améliorer ces performances.

Catalyseur	Gaz	Conv (%)	Rendement (%)		Sélectivité (%)	
			1,2-PDO	AL	1,2-PDO	AL
0,7% Rh/C	H_2	49	22	15	45	32
0,6% Ir/C		90	65	18	72	20
0,7% Rh/C	He	91	5	39	6	43
0,6% Ir/C		95	4	51	5	53

Tableau 28 : Comparaison des performances des catalyseurs 0,7% Rh/C et 0,6% Ir/C. 100 mL 5% glycérol/NaOH 1 M, 500 mg catalyseur, autoclave en inox équipé avec un pot en Téflon®, 50 bar H_2/30 bar He, 180 °C, 24 h.

2. Catalyseur $Ir/CaCO_3$

Le carbonate de calcium ($CaCO_3$) est un support intéressant pour notre réaction, car il est stable dans les conditions de la réaction. Le catalyseur 5% $Ir/CaCO_3$, disponible commercialement chez Johnson Matthey, possède une surface spécifique très faible (8 $m^2.g^{-1}$) et il n'est pas possible de doser les sites basiques. La taille des particules d'iridium est similaire à celle du catalyseur Ir/C (~2-3 nm). Ses propriétés pour l'hydrogénolyse du glycérol ont donc été testées à différents pH. De la même manière que précédemment, une étude cinétique a été réalisée, la composition de la phase gaz a été analysée et la stabilité des produits de la réaction évaluée.

2.1 Influence du pH

Les performances du catalyseur 5% $Ir/CaCO_3$ ont été évaluées à pH neutre et à pH basique sous les atmosphères d'hélium et d'hydrogène (Tableau 29).

N°	Gaz	Solvant	pHi	pH_f	Conv (%)	Bilan carbone (%)[a]	Rendement (%)		
							1,2-PDO	AL	Autres[b]
1	H_2	H_2O	-[c]	8,0	2	/	1	ε	0
2	He		-[c]	6,9	19	/	9	3	Acétol: 6
3	H_2	NaOH 1M	13,0	12,7	39	100	9	26	1,3-PDO: 1; AF:1; EG:1
4	He		13,1	12,8	62	100	5	50	1,3-PDO: 2; AF: 4; EtOH: 1

Tableau 29 : Influence du pH et de l'atmosphère en présence du catalyseur 5% $Ir/CaCO_3$. 6 mL 5% glycérol, 30 mg catalyseur, SPR16, 30 bar He ou 50 bar H_2, 180 °C, 1000 rpm, 12 h. [a] Le bilan carbone a été déterminé par l'analyse du COT après 48 h de réaction en autoclave. 1,2-PDO : 1,2-propanediol ; AL : acide lactique. [b] Autres : 1,3-PDO : 1,3-propanediol, acétol, EG : éthylène glycol, EtOH : éthanol, AF : acide formique. [c] Le pH de la solution aqueuse de glycérol ne peut être mesuré précisément du fait du faible nombre d'espèces ioniques en solution.

A pH neutre, il n'y quasiment aucune conversion sous pression d'hydrogène (entrée 1). En revanche, sous pression d'hélium (entrée 2), 19% du glycérol sont convertis, en 1,2-PDO (9%), acétol (6%) et AL (3%).

En milieu NaOH 1 M, la conversion atteint 39% en 12 h sous pression d'hydrogène, l'AL est le produit principal de la réaction et son rendement (26%) est significativement supérieur à celui du 1,2-PDO (9%). Sous pression d'hélium, la réaction est plus rapide et 62% de conversion sont obtenus. Les rendements respectifs en AL et en 1,2-PDO sont de 50% et 5%. La somme des rendements correspond à la conversion et le bilan carbone est complet (analyse COT).

Deux points doivent être soulignés. Tout d'abord, contrairement aux autres catalyseurs testés jusqu'ici, il est possible d'obtenir une conversion significative du glycérol en milieu neutre sous pression d'hélium, même si cette réaction est lente (20% en 12 h). Dans ces conditions, l'acétol est présent avec un rendement significatif (6%) et le produit majoritaire est le 1,2-PDO. Des traces de glycéraldéhyde (GAL) ont également été observées.

Il convient de se demander si ces résultats sont compatibles avec le mécanisme de déshydrogénation. Nous avons souligné précédemment que la présence d'acétol n'était pas suffisante pour justifier le mécanisme de déshydratation, celui-ci pouvant être formé à partir du GAL. De plus, on retrouve un effet inhibiteur de l'hydrogène sur la vitesse de la réaction (Tableau 29, entrées 1-2). Cependant, selon le mécanisme de déshydrogénation, sous atmosphère inerte, la déshydrogénation de deux moles de glycérol est nécessaire à la production d'une mole de 1,2-PDO, qui s'effectue par double hydrogénation du pyruvaldéhyde (PAL) *via* l'acétol. En milieu basique cela entraine de manière irréversible la formation d'importantes quantités d'AL, dont le rendement est par conséquent toujours supérieur à celui du 1,2-PDO. En milieu neutre la réaction de Cannizzaro qui transforme le PAL en AL est significativement plus lente, et l'hydrogénation du PAL en acétol est probablement davantage favorisée. C'est pourquoi le rendement en AL est faible (3%), et l'acétol peut être observé du fait de la faible pression partielle en hydrogène. Une déshydratation directe du glycérol en acétol ne peut cependant pas être complètement exclue.

Un deuxième élément doit être mis en avant. En milieu NaOH 1 M, indépendamment de la nature de l'atmosphère, l'acide lactique est le produit majoritaire de la réaction, avec des rendements de 26% et 50% sous pression d'hydrogène et d'hélium, ce qui correspond à des sélectivités de 67% et 81%. Ces sélectivités sont plus élevées que celles obtenues jusqu'ici dans les meilleures conditions (49% pour le catalyseur Ir/C en milieu NaOH 1M). Bien que le

catalyseur 5% Ir/$CaCO_3$ semble être moins actif que le catalyseur Ir/C, il permet d'obtenir des sélectivités remarquables en AL.

2.2 Etude cinétique

Etant donné que la vitesse de conversion est plus faible en présence du catalyseur 5% Ir/$CaCO_3$ qu'avec le catalyseur 0,6% Ir/C, malgré la charge plus importante en métal, la cinétique de la réaction sera examinée sur 48 h.

Initialement, l'activité du catalyseur est similaire sous les deux atmosphères (< 0,5 $mol.min^{-1}.mol_{Ir}^{-1}$), mais le catalyseur semble se désactiver quelque peu sous pression d'hydrogène, et le glycérol est converti plus rapidement sous pression d'hélium. Il n'y a pas de différence importante entre la somme des rendements et la conversion dans les deux cas (~5%, Figure 49). De plus, l'analyse du COT montre que le bilan en produits carbonés est complet en solution. Tous les produits sont donc détectés, et la formation de produits de condensation est peu probable.

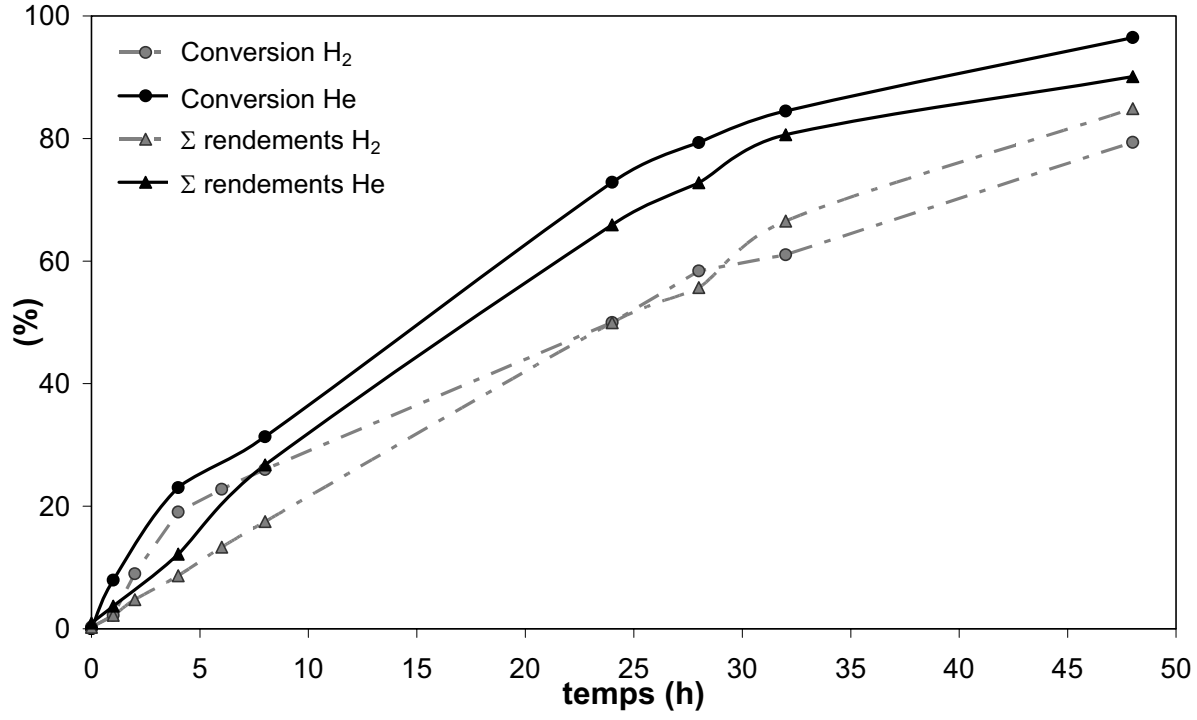


Figure 49 : Evolution de la conversion et du rendement total en fonction du temps pour le catalyseur 5% Ir/$CaCO_3$ sous atmosphère d'hélium et d'hydrogène. 100 mL 5 wt% glycérol/NaOH 1 M, 500 mg catalyseur, autoclave en inox équipé avec un pot en Téflon®, 50 bar H_2/30 bar He, 180 °C

L'AL est le produit majoritaire à tous les stades de la réaction (Figure 50), indépendamment de la nature de l'atmosphère, et des rendements de 68% et 75% sont obtenus respectivement sous pression d'hydrogène et d'hélium en 48 h. Les sélectivités sont similaires pour les deux réactions (77-80%).

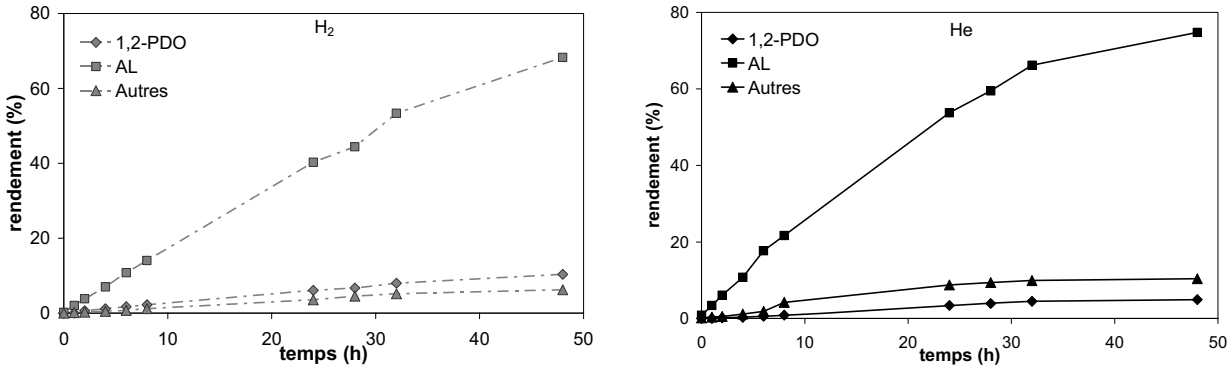


Figure 50 : Evolution des rendements des produits de la réaction en fonction du temps en présence du catalyseur 5% Ir/$CaCO_3$. 100 mL 5% glycérol/NaOH 1 M, 500 mg catalyseur, autoclave en inox équipé avec un pot en Téflon®, 50 bar H_2/30 bar He, 180 °C. 1,2-PDO : 1,2-propanediol ; AL : acide lactique ; Autres : 1,3-propandiol, éthylène glycol, 1-propanol, 2-propanol, acide formique, acide acétique, éthanol, méthanol.

Quelle que soit la nature de l'atmosphère, le rendement en 1,2-PDO augmente lentement avec le temps pour atteindre 5% et 10% en 48 h sous pression d'hélium et d'hydrogène. Il en est de même pour les produits secondaires de la réaction. Sous pression d'hydrogène, leur rendement cumulé est de 6% et il s'agit de 1,3-propanediol, d'acide formique et d'éthylène glycol en proportions similaires. Sous atmosphère inerte, leur rendement total est de 10% et il s'agit principalement d'acide formique (7%) et de 1,3-PDO.

Il est assez étonnant de voir que ces deux réactions ont des profils très semblables quelle que soit la nature de l'atmosphère, et qu'elles conduisent à la formation quasi exclusive d'AL dans des sélectivités similaires (~80%). De plus, la faible activité de ce catalyseur est également surprenante.

2.3 Stabilité des produits et analyse de la phase gaz

Le Tableau 30 présente la composition des phases gaz à l'issue des 48 h de réaction en milieu NaOH 1 M sous pression d'hélium et d'hydrogène. Sous atmosphère inerte, des quantités importantes d'hydrogène (18% en volume) sont détectées, de même que des traces

de produits carbonés en C_1-C_3. Sous pression d'hydrogène, à l'exception de traces d'eau, la phase gaz est composée exclusivement d'hydrogène.

N°	Phase gaz initiale	Conv (%)	Bilan carbone (%)[a]	Phase gaz finale		
				% He	% H_2	Autres
1	He	96	100	82	18	méthane, éthane, propène, H_2O
2	H_2	79	100	0	>99	H_2O

Tableau 30 : Analyse de la phase gaz après réaction en présence du catalyseur 5% Ir/$CaCO_3$. 100 mL 5% glycérol/NaOH 1 M, 500 mg catalyseur, autoclave en Inox équipé avec un pot en Téflon®, 50 bar H_2/30 bar He, 180 °C, 48 h. Les pourcentages exprimés sont des pourcentages volumiques. Les produits non quantifiés n'ont été détectés qu'à l'état de traces. [a] Le bilan carbone a été déterminé par l'analyse du COT.

L'acide lactique est stable sur une durée de 12 h dans les conditions de la réaction à une concentration de 5% en poids. Au contraire, le 1,2-PDO réagit en présence du catalyseur à une concentration massique de 1% (Tableau 31). En 12 h, 15% de conversion sont atteints sous pression d'hydrogène pour former principalement l'AL (6%) et des produits de dégradation. Sous pression d'hélium, la conversion est bien plus importante (82%) et l'acide formique et l'AL sont obtenus en quantités similaires avec des rendements de 17% et 20%. Seuls 50% des produits formés sont détectés, ce qui laisse penser que des produits de polycondensation sont présents en solution.

N°	Conc (%)	Gaz	Conv (%)	Bilan carbone[a] (%)	Rendement (%)	
					AL	Autres[b]
1	1	H_2	15	89	6	AF: 3; 2-PO: 2; EtOH: 2
2	1	He	82	87	20	AF: 17; 2-PO: 1; EtOH: 2; AA: 1

Tableau 31 : Stabilité du 1,2-PDO à 180 °C en milieu NaOH 1 M en présence du catalyseur 5% Ir/$CaCO_3$. 6 mL 1% 1,2-PDO/NaOH 1 M, 30 mg catalyseur, SPR16, 30 bar He/50 bar H_2, 180 °C, 1000 rpm, 12 h. 1,2-PDO : 1,2-propanediol ; AL : acide lactique. [a] Le bilan carbone a été déterminé par l'analyse du COT. [b] Autres : 2-propanol (2-PO), éthanol (EtOH), acide formique (AF), acide acétique (AA).

2.4 Conclusion partielle

Le catalyseur 5% Ir/$CaCO_3$ a un comportement très différent du catalyseur 0,6% Ir/C. Bien que beaucoup plus chargé, il est moins actif pour l'hydrogénolyse du glycérol en conditions basiques. De plus, alors que les effets de l'atmosphère sur la sélectivité de la réaction étaient amplifiés pour ce métal par rapport au rhodium pour des catalyseurs supportés sur charbon, ils disparaissent pour le catalyseur supporté sur carbonate de calcium. L'AL est formé de manière prépondérante indépendamment de la nature de l'atmosphère et des rendements importants (jusqu'à 75%) avec d'excellentes sélectivités sont obtenus.

En milieu basique, les analyses de la composition de la phase gaz à la fin de la réaction et de la stabilité des produits sont cohérentes avec le mécanisme de déshydrogénation proposé, d'autant plus que la conversion du glycérol est légèrement plus rapide sous atmosphère inerte que sous pression d'hydrogène.

En milieu aqueux à pH neutre, une conversion significative a été atteinte sous pression d'hélium, ce qui est remarquable par rapport aux performances des autres catalyseurs testés dans cette étude.

3. Vers la formation d'acide lactique à pH neutre

Sur le plan de la chimie verte, l'inconvénient majeur de la transformation catalytique du glycérol en acide lactique réside en l'utilisation de solution concentrée de soude. Dans nos conditions optimales, il y a environ deux équivalents de soude pour un équivalent de glycérol. L'acide lactique (AL) est donc obtenu sous la forme de lactate de sodium, et il est nécessaire de le neutraliser. Au niveau industriel, cela entraînera des problématiques de corrosion des réacteurs, de surcoût à cause de l'étape de neutralisation, et de production d'importantes quantités de déchets.

Il ne s'agit cependant pas de problèmes spécifiques à la production d'AL par catalyse métallique, car les réactions enzymatiques mises en jeu industriellement de nos jours pour la production d'acide lactique à partir des bioressources s'effectuent également à pH basique et génèrent 1 tonne de sel inorganique par tonne d'AL.

L'avantage de ces procédés enzymatiques réside dans la production énantiosélective d'AL, alors que l'AL issus des procédés de catalyse hétérogène est racémique. Néanmoins, s'il était possible de produire l'AL à pH neutre par catalyse métallique, ce procédé pourrait devenir concurrentiel.

Nous avons montré au § 2.1 que le catalyseur $Ir/CaCO_3$ était capable de transformer le glycérol à pH neutre en solution aqueuse et qu'une conversion significative (~20%) était atteinte après 12 h à 180 °C. Par la suite, nous avons comparé les différents catalyseurs utilisés précédemment à pH neutre à 220 °C sous atmosphère d'hydrogène et d'hélium.

3.1 Réactivité du glycérol à 220 °C

L'activité du catalyseur $Ir/CaCO_3$ à 220 °C est comparée à celle des catalyseurs testés précédemment. Le Tableau 32 présente les résultats de cette réaction sous pression d'hydrogène. En l'absence de catalyseur (entrée 1), le glycérol est stable dans ces conditions et seulement 2% de rendement en 1,2-PDO sont observés en 12 h.

N°	Cat	pH_f[a]	Conv (%)	Bilan carbone (%)[b]	Rendement (%)		
					1,2-PDO	AL	Autres[c]
1	-	4,0	2	100	2	ε	1-PO: ε
2	0,7% Rh/C	4,2	13	100	12	ε	1-PO: 1 EtOH, EG: ε
3	4,2% Rh/C	4,6	21	95	15	ε	EtOH: 1; EG : 1
4	0,8% Ir/C	4,6	9	100	7	ε	1-PO: 1; EG: ε
5	5% $Ir/CaCO_3$	6,8	45	100	34	6	EG: 2; 1,3-PDO: 1 EtOH, 1-PO: ε

Tableau 32 : Transformation du glycérol à pH neutre à 220 °C sous pression d'hydrogène. 6 mL 5% glycérol, 30 mg catalyseur, SPR16, 50 bar H_2, 1000 rpm, 12 h. 1,2-PDO : 1,2-propanediol ; AL : acide lactique. [a] Le pH initial n'est pas indiqué car le pH de la solution aqueuse de glycérol ne peut être mesuré précisément du fait du faible nombre d'espèces ioniques en solution. [b] Le bilan carbone a été déterminé par l'analyse du COT. [c] Autres : 1-propanol (1-PO), éthanol (EtOH), éthylène glycol (EG), 1,3-propanediol (1,3-PDO).

Les catalyseurs 0,7% Rh/C (entrée 2) et 0,8% Ir/C (entrée 4) ont un comportement similaire, puisqu'ils catalysent la transformation d'environ 10% du glycérol principalement en

1,2-PDO. Le catalyseur 4,2% Rh/C (entrée 3) permet d'atteindre une conversion significativement supérieure (21%), toujours vers la formation du 1,2-PDO (15% de rendement). Pour ce catalyseur, le bilan carbone (analyse du COT) est légèrement plus faible (95%).

Le comportement du catalyseur 5% Ir/$CaCO_3$ (entrée 5) se distingue de ceux des autres catalyseurs de manière remarquable. En effet, il donne dans ces conditions la meilleure conversion (45%). Si le 1,2-PDO est toujours le produit majoritaire (34% de rendement), l'AL est également obtenu avec 6% de rendement, alors qu'il n'est observé que sous forme de traces en utilisant les autres catalyseurs.

Le Tableau 33 présente les résultats de la transformation du glycérol à 220 °C à pH neutre sous pression d'hélium. Après 12 h, le glycérol est légèrement converti (7%) en absence de catalyseur (entrée 1) en 1,2-PDO, AL et acétol. La conversion du glycérol n'est pas significativement améliorée en employant le catalyseur 0,7% Rh/C (11%, entrée 2) et les mêmes produits sont obtenus. Le catalyseur 0,8% Ir/C permet au contraire d'atteindre une conversion de 21% (entrée 3). L'acétol est alors le produit principal avec un rendement de 9%, et de faibles quantités de 1,2-PDO et d'AL sont formées. Encore une fois, l'utilisation du catalyseur 4,2% Rh/C mène à une conversion supérieure (29%, entrée 3), et un rendement significatif en 1,2-PDO (16%) est atteint. Après cette réaction, seulement 83% du COT initial est retrouvé, ce qui traduit l'existence d'un phénomène de réformage en phase aqueuse (APR).

De la même manière que sous atmosphère d'hydrogène, le catalyseur 5% Ir/$CaCO_3$ (entrée 5) donne la meilleure conversion, qui est remarquablement élevée (78%). Le rendement en 1,2-PDO (37%) est similaire à celui obtenu sous pression d'hydrogène (34%). L'AL est également obtenu avec un rendement important (17%), compte tenu de l'absence de base dans le milieu réactionnel, et des quantités significatives d'acétol sont observées (7% de rendement). Par ailleurs, nous avons vérifié que le catalyseur était stable dans les conditions de la réaction en dosant l'iridium en solution à l'issue de la réaction : seules des traces d'Ir ont été détectées (moins de 0,3% de la charge initiale), et il n'y a donc qu'un phénomène de lixiviation très marginal.

N°	Cat	pH_f	Conv (%)	Bilan carbone (%)[a]	Rendement (%)		
					1,2-PDO	AL	Autres[b]
1	-	3,4	7	100	1	2	Acétol: 4 EtOH, EG, AA: ε
2	0,7% Rh/C	3,5	11	97	3	1	Acétol: 5 EtOH, EG, 1-PO, AA: ε
3	4,2% Rh/C	3,8	29	83	16	1	Acétol : 1; EtOH: 1; EG : 1; 1,3-PDO: ε
4	0,8% Ir/C	3,5	21	92	4	3	Acétol : 9; 1-PO: 1 EtOH, EG, AA: ε
5	5% Ir/$CaCO_3$	4,5	78	97	37	17	Acétol: 7; EG: 2; AA: 1; EtOH: 1; 1-PO: ε

Tableau 33 : Transformation du glycérol à pH neutre à 220 °C sous pression d'hélium. 6 mL 5% glycérol, 30 mg catalyseur, SPR16, 30 bar He, 1000 rpm, 12 h. 1,2-PDO : 1,2-propanediol ; AL : acide lactique. [a] Le bilan carbone a été déterminé par l'analyse du COT. [b] Autres : acétol, 1-propanol (1-PO), éthanol (EtOH), éthylène glycol (EG), 1,3-propanediol (1,3-PDO), acide acétique (AA).

3.2 Mécanisme de la réaction dans l'eau à 220 °C

La nature exacte du mécanisme prenant place à la surface des catalyseurs dans l'eau à 220 °C pose question. Sous pression d'hydrogène, dans toutes les réactions catalysées, des traces d'acétol, de glycéraldéhyde (avec l'acide glycérique) sont observées. Le 1,2-PDO est le produit principal de la réaction avec des rendements entre 7 et 34%. Il est difficile de conclure sur les mécanismes mis en jeu.

Sous pression d'hélium, l'acétol est présent en quantités significatives dans toutes les réactions, à l'exception de celle prenant place en présence du catalyseur 4,2% Rh/C (seulement 1% de rendement dans ce cas). Dans le même temps, le 1,2-PDO est obtenu avec des rendements significatifs (de 3% à 37%), alors que la réaction se déroule en l'absence d'hydrogène. Le glycéraldéhyde est également observé dans toutes les réactions (avec l'acide glycérique) sous pression d'hélium.

Concernant le catalyseur 4,2% Rh/C, la présence d'un phénomène d'APR peut aisément expliquer la formation de l'hydrogène nécessaire à l'obtention du 1,2-PDO. Ceci pourrait également se produire sur le catalyseur 0,8% Ir/C, mais dans une moindre mesure étant donné que le bilan carbone est de 92%. Un phénomène de déshydrogénation n'est cependant pas à exclure, comme l'attestent les traces de glycéraldéhyde observées. Pour le catalyseur Ir/C, des quantités importantes d'acétol, probablement issues de la déshydratation du glycérol, sont formées (9% de rendement). Il est difficile de trancher entre les mécanismes de déshydrogénation et de déshydratation.

Cependant pour les autres réactions, le bilan carbone est supérieur à 97%, et l'APR ne peut en conséquence pas être responsable de la formation de l'hydrogène. Le catalyseur 0,7% Rh/C n'augmente que faiblement la vitesse de la réaction (11% de conversion au lieu de 7% en l'absence de catalyseur), il est difficile d'estimer son rôle.

Le cas du catalyseur Ir/$CaCO_3$ est plus complexe, car en plus de l'importante production de 1,2-PDO (37% de rendement), l'AL est obtenu avec un rendement de 17%. En dépit de la faible surface spécifique du support (8 $m^2.g^{-1}$), celui-ci semble contenir des sites basiques capables de catalyser la réaction de Cannizzaro du pyruvaldéhyde en AL. Par rapport à la réaction sous pression d'hydrogène, la conversion augmente. Ceci est en faveur du mécanisme de déshydrogénation. Il n'est pas exclu que les mécanismes de déshydrogénation et de déshydratation se produisent simultanément, étant donné qu'un rendement significatif en acétol est obtenu. Encore une fois, ces résultats préliminaires ne nous permettent pas de conclure.

3.3 Conclusion partielle

Le support carbonate de calcium est un bon candidat pour la formation d'acide lactique en absence de base. Ses performances pour la conversion du glycérol en milieu neutre sont supérieures à celles du support carboné. La sélectivité de la réaction en présence du catalyseur Ir/$CaCO_3$ est toutefois orientée vers la formation du 1,2-propanediol, même si des quantités significatives d'AL sont formées.

Conclusion

L'iridium est un métal qui a été peu étudié pour l'hydrogénolyse ou l'hydrodésoxygénation du glycérol. Nous avons montré qu'un catalyseur iridium sur charbon était plus actif qu'un catalyseur rhodium sur charbon dans les conditions basiques. Il est également plus sensible à l'effet de l'atmosphère, et des rendements de 65% en 1,2-PDO et de 51% en AL ont été atteints en 24 h respectivement sous pression d'hydrogène et d'hélium. Le mécanisme de déshydrogénation démontré pour le catalyseur Rh/C est tout à fait compatible avec les observations expérimentales en présence du catalyseur Ir/C

L'activité importante de ce métal nous a amené à tester un autre support : le carbonate de calcium. Ces deux solides ont des caractéristiques entièrement différentes, à commencer par leurs surfaces spécifiques qui sont respectivement de 8 $m^2.g^{-1}$ et 1220 $m^2.g^{-1}$ pour le carbonate de calcium et le charbon. Néanmoins l'éventuelle présence de sites basiques sur le carbonate de calcium nous a poussée à tester ce support.

Le catalyseur commercial $Ir/CaCO_3$ (Johnson Matthey) a donné des résultats surprenants. Bien qu'il soit environ 8 fois plus chargé en métal que le catalyseur Ir/C, il est moins actif pour la conversion du glycérol en conditions basiques. L'effet de l'atmosphère est toujours visible sur la conversion, le catalyseur se désactivant quelque peu sous pression d'hydrogène. En revanche, la distribution de produits devient complètement indépendante de la nature de l'atmosphère, et l'AL est le produit principal de la réaction, avec des sélectivités semblables sous hélium (77%) et sous hydrogène (80%). Jusqu'à 75% de rendement en AL sont atteints en 48 h. Encore une fois, les observations expérimentales sont compatibles avec le mécanisme de déshydrogénation.

A pH neutre, une conversion significative (19%) est obtenue à 180 °C en 24 h sous pression d'hélium. Le 1,2-PDO est le produit principal avec une sélectivité de 47%, l'acétol est présent avec une sélectivité de 32% et la sélectivité en AL n'est que de 15%. Comparé aux performances des autres catalyseurs de cette étude à pH neutre, ce résultat est tout à fait remarquable.

La réaction a par la suite été effectuée à plus haute température (220 °C) dans le but d'augmenter sa vitesse. Il s'agissait également d'atteindre de plus hauts rendements en AL en l'absence de base, ce qui aurait répondu à des problématiques industrielles importantes. Il a été vérifié que le catalyseur $Ir/CaCO_3$ était dans ces conditions plus actif que tous les catalyseurs testés jusqu'ici. En particulier, sous pression d'hélium, jusqu'à 17% de rendement

en AL ont été atteints en 24 h pour une conversion de 78%, le 1,2-PDO restant cependant le produit majoritaire avec un rendement de 37%. Ces résultats ne permettent pour l'instant de conclure avec certitude sur la nature des mécanismes mis en jeu. Quoiqu'il en soit, l'iridium sur carbonate de calcium et, plus généralement, le carbonate de calcium comme support, sont de bons candidats pour la transformation du glycérol en acide lactique à pH neutre par catalyse hétérogène.

Chapitre VII – Aspects prédictifs de la réactivité des molécules oxygénées sur les surfaces métalliques

L'étude théorique des réactions catalytiques permet d'expliquer les réactions mises en jeu à la surface du catalyseur et de démontrer la préséance d'un mécanisme sur un autre lorsque plusieurs voies sont possibles pour transformer le réactif en produit. Nous avons ainsi démontré au chapitre V que l'hydrogénolyse du glycérol en 1,2-propanediol et acide lactique en conditions basiques en présence d'un catalyseur au rhodium commençait par une étape de déshydrogénation, et pas par une déshydratation. Pour cela, l'étude théorique du chapitre IV a été déterminante car les résultats expérimentaux du chapitre III ne fournissaient pas de preuve suffisante.

Lors de l'étude théorique du chapitre IV, les états de transition (TS) des réactions de déshydrogénation et de déshydratation, ainsi que les états dissociés après rupture de liaison ont été caractérisés. Or la recherche de ces TS est compliquée, alors que la détermination de la conformation du produit dissocié à la surface du catalyseur est relativement aisée. Cela vient du fait qu'il est plus simple de trouver un minimum qu'un point selle à l'aide des algorithmes d'optimisation de géométrie.

Nous avons vu lors de l'étude bibliographique que la chimie théorique possédait des aspects prédictifs. Il existe ainsi des corrélations de type Brønsted-Evans-Polanyi (BEP), qui corrèlent l'énergie d'activation du substrat et l'énergie de réaction sur la surface. Cependant ces relations sont appliquées à des petites molécules (N_2, CO, CO_2, NO…) pour une étape élémentaire donnée, dont il s'agit de prédire la réactivité, ou plus exactement l'énergie d'activation, sur un autre catalyseur.[145, 146] Grâce à des travaux réalisés au sein du laboratoire,[148, 149, 162] ces relations ont pu être étendues à des molécules possédant plusieurs centres réactifs. Pour cette étude concernant l'hydrogénation de l'acroléine, il a cependant été nécessaire d'adapter la définition de la corrélation usuellement employée. En effet, suivant celle-ci, aucune relation linéaire n'apparaît clairement (Figure 51a). Si l'énergie d'adsorption de l'état de transition est par contre corrélée avec l'énergie d'adsorption de l'intermédiaire réactionnel juste avant l'hydrogénation, des corrélations linéaires sont établies (Figure 51b). La Figure 52 explicite les relations entre les grandeurs utilisées dans les deux définitions.

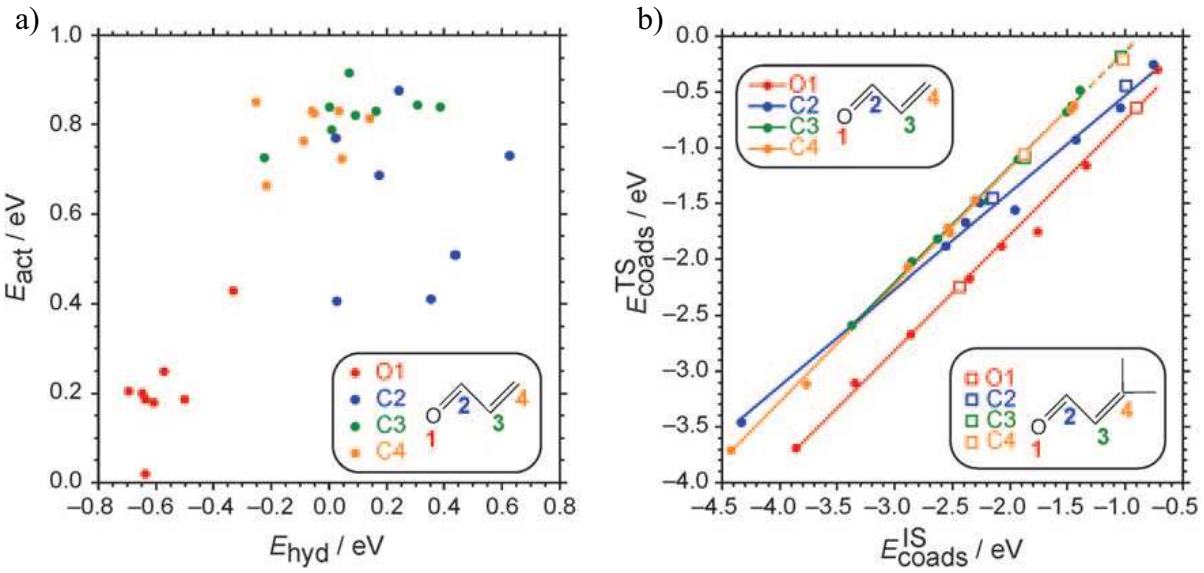


Figure 51 : a) Diagramme BEP de l'énergie d'activation (E_{act}) en fonction de l'énergie d'hydrogénation (E_{hyd}) pour l'acroléine sur une surface de Pt (111). b) Corrélation entre les énergies d'adsorption de l'état de transition ($E_{coads-TS}$) et de l'état dissocié initial ($E_{coads-IS}$). Les relations entre ces différentes énergies sont explicitées sur la Figure 52.

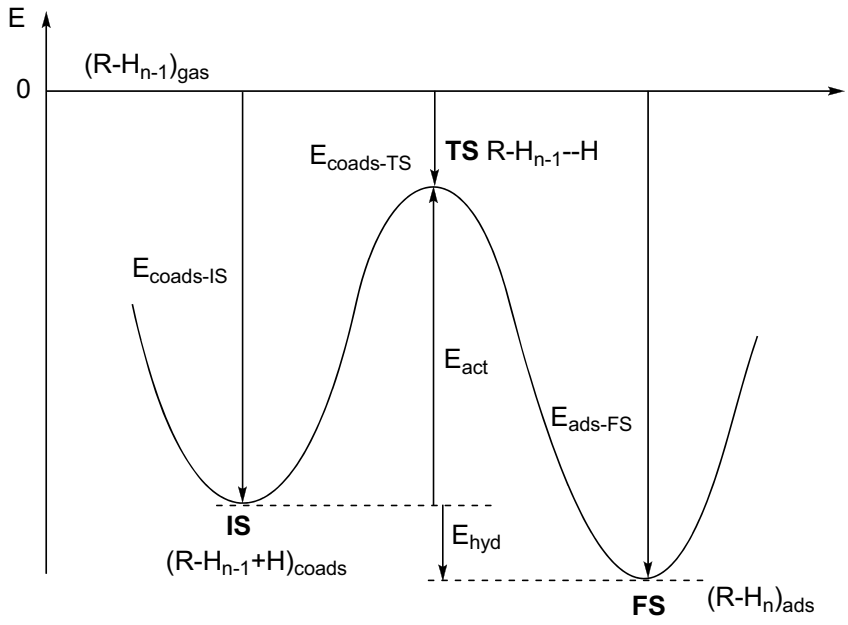


Figure 52 : Energie potentielle d'une réaction d'hydrogénation sur une surface métallique. IS : état précurseur de la réaction d'hydrogénation où l'espèce à hydrogéner et l'atome d'hydrogène sont co-adsorbés. TS : état de transition. FS : état final de la réaction dont le produit hydrogéné est adsorbé à la surface. $E_{coads-IS}$: énergie d'adsorption des espèces co-adsorbées. $E_{coads-TS}$: énergie d'adsorption de l'état de transition. E_{act} : énergie d'activation de la réaction. E_{ads-FS} : Energie d'adsorption du produit hydrogéné.

Les relations linéaires ont été obtenues pour les 4 centres réactifs de la molécule. Deux des droites étant confondues, trois corrélations ont donc été établies :

- une pour l'hydrogénation de l'atome d'oxygène ;
- une pour l'hydrogénation de l'atome de carbone adjacent à l'atome d'oxygène ;
- une pour l'hydrogénation des deux autres carbones

Ces trois corrélations sont de la forme $E_{coads}^{TS} = a \times E_{coads}^{IS} + b$. En considérant que l'énergie d'activation d'un état de transition E_{act} peut se calculer selon l'équation $E_{act} = E_{coads}^{TS} - E_{coads}^{IS}$ (voir Figure 52), il est trivial de déduire de l'équation précédente que $E_{act} = (a-1) \times E_{coads}^{IS} + b$. Il a alors été possible de déduire de ces corrélations la réactivité (*i.e.* les énergies d'activation) de l'hydrogénation du prénal, car sa structure sur la surface est similaire à celle de l'acroléine. Pour cela, il a seulement été nécessaire d'optimiser les conformations des états dissociés du prénal, dont l'énergie correspond au terme E_{coads}^{IS} des équations précédentes. Toutes les énergies d'activation calculées par cette méthode ont été comparées avec celles obtenues par la détermination des états de transition, et les résultats sont cohérents.

Nous avons vu dans le chapitre IV que le glycérol était une molécule complexe du point de vue de la chimie théorique, car elle possède plusieurs sites de déshydrogénation. Pour mieux comprendre sa réactivité, il pourrait être intéressant d'analyser la déshydrogénation d'un alcool plus simple, typiquement l'éthanol. Il s'agit ensuite de voir si ce modèle simple pourrait être extrapolé pour prédire la réactivité de polyalcools plus complexes. Nous pouvons pour cela utiliser le principe de l'étude sur l'hydrogénation de l'acroléine, car s'il existe des corrélations pour l'hydrogénation d'une molécule, elles sont également valables pour sa déshydrogénation.

Nous allons donc dans un premier temps essayer d'établir ces corrélations pour la déshydrogénation de l'éthanol sur la surface de Rh (111). Si les monoalcools et les polyalcools sur les surfaces métalliques possèdent une réactivité similaire, il devrait être possible d'en déduire l'énergie des états de transition d'autres alcools ou polyalcools. Pour vérifier cette hypothèse, nous allons en parallèle analyser si ces corrélations peuvent être obtenues pour le glycérol sur la surface métallique de Rh (111). Dans le cas où des corrélations seraient obtenues pour les deux études, il serait intéressant de voir si la réactivité d'une molécule peut être déduite de la corrélation établie pour l'autre molécule. Enfin, il

faudra également déterminer si la réactivité de ces molécules peut être prédite sur un autre métal à partir des résultats obtenus sur la surface modèle de Rh (111).

1. Déshydrogénations de l'éthanol et du glycérol

1.1 Déshydrogénation de l'éthanol

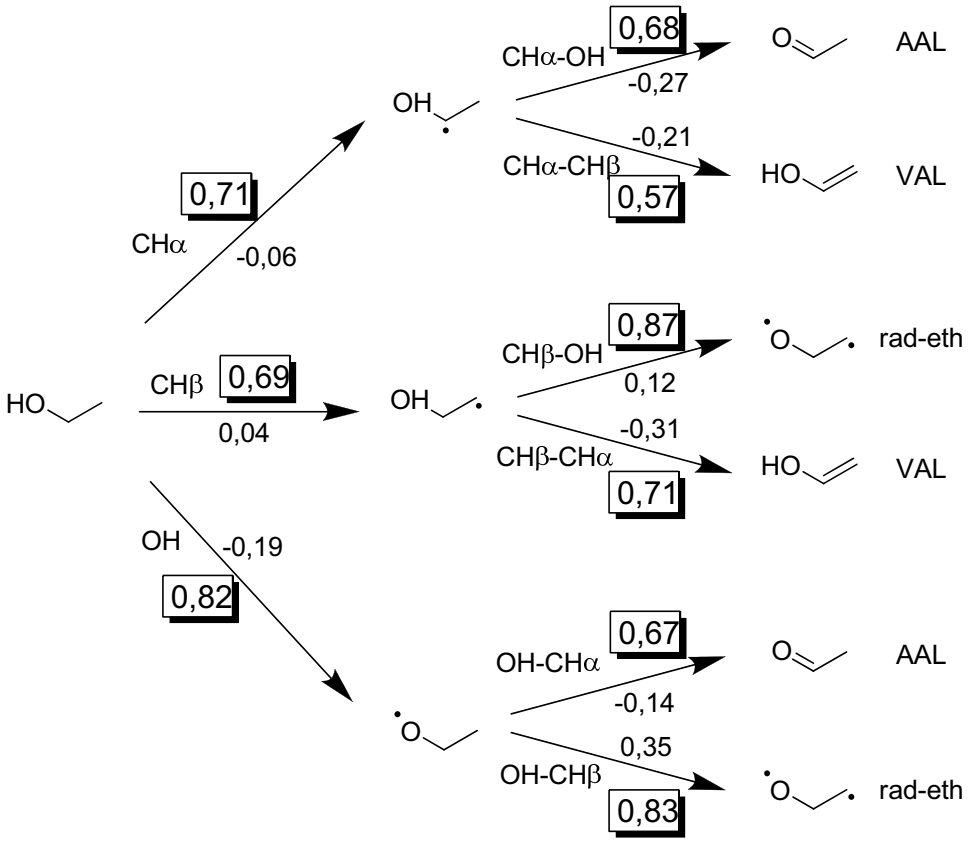


Figure 53 : Chemins de déshydrogénation de l'éthanol. Les valeurs indiquées (en eV) correspondent à l'énergie d'activation (valeurs encadrées) et à l'énergie de réaction sur le chemin suivi. Les noms des chemins sont ceux de la liaison rompue. Le nom du TS de la deuxième déshydrogénation est construit en enchaînant les noms des liaisons dissociées dans la première et la deuxième étape. AAL : acétaldéhyde ; VAL : alcool vinylique ; rad-eth : diradical issu de la déshydrogénation de l'éthanol sur deux groupes non adjacents.

Les différents chemins de déshydrogénation sont représentés Figure 53. La première étape de la déshydrogénation de l'éthanol peut avoir lieu sur l'hydroxyle (OH), sur le carbone en α de l'hydroxyle (CHα) ou sur le carbone en β de l'hydroxyle (CHβ). La deuxième étape a lieu sur un atome adjacent ou en position β de celui déshydrogéné initialement, et le nom du

chemin de déshydrogénation correspondant est construit en associant les noms des deux groupements déshydrogénés. Par exemple, pour la déshydrogénation de l'éthanol en acétaldéhyde, la première étape est OH ou CHα, et la deuxième OH-CHα ou CHα-OH.

Les ruptures de liaisons C-H sont plus favorables que la dissociation O-H en première étape de la réaction et ont des énergies d'activation similaires (E_{act} ~ 0,70 eV). Quelle que soit la rupture C-H en première étape, la deuxième étape conduit à la formation de l'alcool vinylique. En effet, la dissociation CHα-CHβ (E_{act} = 0,57 eV) est plus favorable que la rupture de liaison CHα-OH (E_{act} = 0,68 eV) conduisant à l'acétaldéhyde, et la dissociation CHβ-CHα (E_{act} = 0,71 eV) est favorisée cinétiquement par rapport à la rupture de liaison CHβ-OH (E_{act} = 0,87 eV), qui donne un diradical fortement adsorbé à la surface.

1.2 Déshydrogénation du glycérol

La première étape de la déshydrogénation du glycérol peut s'effectuer sur les carbones terminaux (CHt) et central (CHc), ainsi que sur les hydroxyles terminaux (OHt) et central (OHc). Lors de l'étude théorique réalisée au chapitre IV, nous avons seulement considéré les chemins conduisant au glycéraldéhyde (GAL) et à la dihydroxyacétone (DHA) pour la deuxième étape de déshydrogénation.

Or, d'autres dissociations sont envisageables, comme le montre la Figure 54. Après les dissociations initiales CHt et CHc, les dissociations CHt-CHc et CHc-CHt conduisent à la formation d'un énol, appelé Enol1. Cet énol n'a pas été étudié au cours du chapitre IV, car, s'il se désorbe de la surface, il va s'isomériser en solution en GAL ou en DHA. Il peut se former à la surface de Rh (111) dans des conformations cis et trans (Figure 54, en médaillon), ce qui multiplie les possibilités de chemins réactionnels. Les deux conformations de l'énol sont presque aussi stables sur la surface (l'énol cis est plus stable de 0,04 eV) et, dans la pratique, la formation de l'isomère dont la conformation est la plus proche de l'intermédiaire mono-déshydrogéné est étudiée. Comme l'énol est issu des ruptures C-H en première étape, il n'est de toute façon pas concurrentiel par rapport à la formation cinétiquement favorisée du GAL par les dissociations OHt et OHt-CHt. L'énol est en outre fortement adsorbé sur la surface (E_{ads} = 1,13 eV pour l'énol cis et E_{ads} = 1,31 eV pour l'énol trans) : il se désorbe donc difficilement.

Il est également possible de former des produits « diradicalaires » lorsque les deux déshydrogénations ont lieu sur des atomes qui ne sont pas adjacents. Six « diradicaux » différents peuvent ainsi être obtenus (Figure 54):

- rad2 par les chemins CHt-OHc et OHc-CHt
- rad3 par le chemin CHt-CHt
- rad4 les chemins CHt-OHt-opp et OHt-CHt-opp (opp désignant le groupement du côté opposé de la molécule par rapport celui sur lequel a lieu la première déshydrogénation)
- rad5 par les chemins CHc-OHt et OHt-CHc
- rad6 par les chemins OHc-OHt et OHt-OHc
- rad7 par le chemin OHt-OHt

La formation de ces produits n'est toutefois jamais concurrentielle avec celle du GAL, mais ils peuvent se former plus facilement que la DHA ou l'énol. Par exemple le rad6 peut être obtenu par le chemin OHt-OHc avec des barrières de 0,70 et 0,56 eV en première et deuxième étapes. Ces diradicaux sont fortement adsorbés à la surface métallique ($-4{,}19 < E_{ads} < -3{,}74$ eV) et leur désorption est en conséquence peu envisageable : ils peuvent alors être réhydrogénés vers l'intermédiaire mono-déshydrogéné ou subir des réactions de dégradation à la surface du catalyseur.

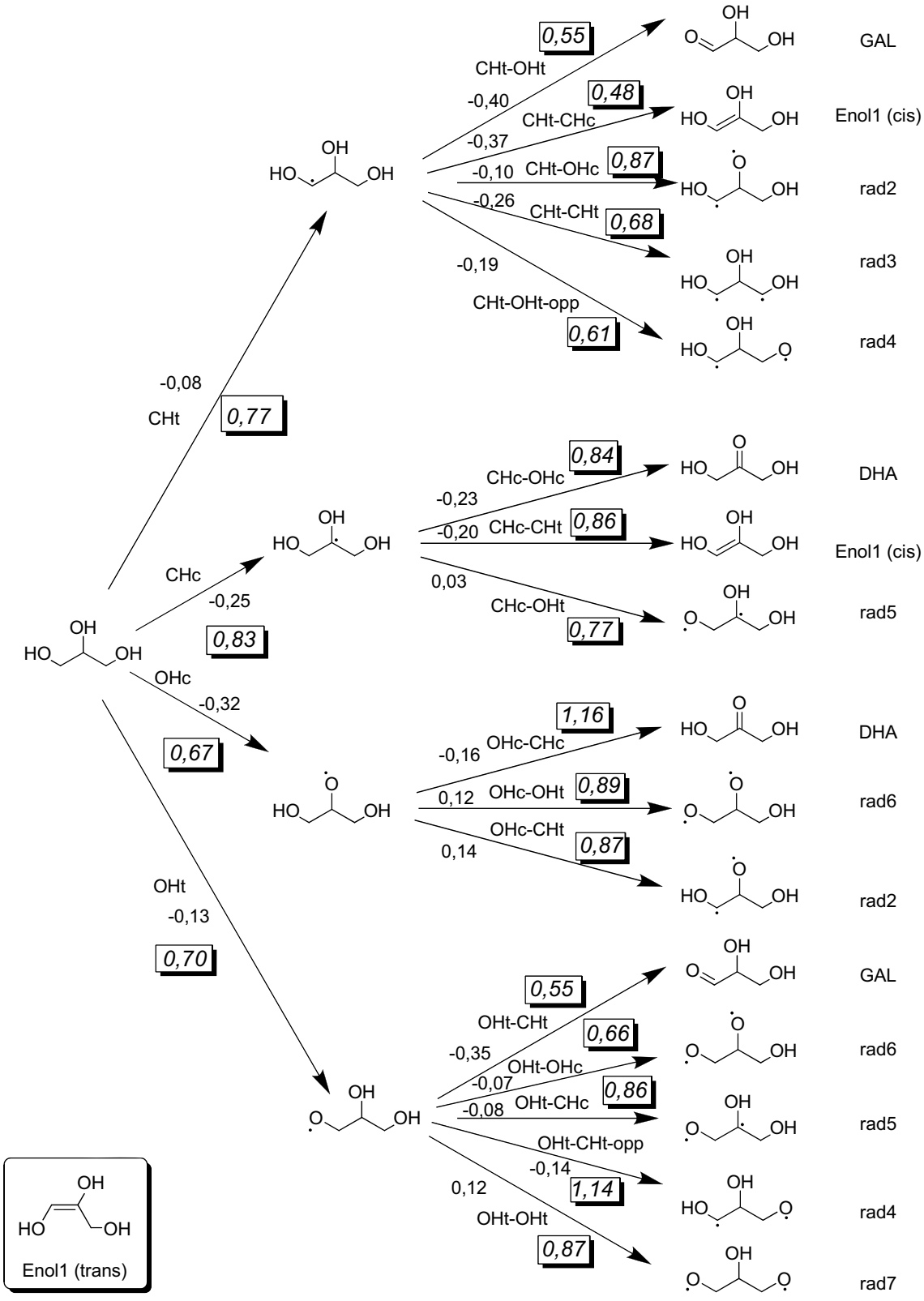


Figure 54: Voies de déshydrogénation du glycérol. Les valeurs indiquées (en eV) correspondent à l'énergie d'activation (valeurs encadrées) et à l'énergie de réaction sur le chemin suivi. Les noms des chemins sont ceux de la liaison rompue. Le nom du TS de la deuxième déshydrogénation est construit en enchaînant les noms des liaisons dissociées dans la première et la deuxième étape.

2. Corrélations

Lors de l'étude réalisée sur l'hydrogénation de l'acroléine, une corrélation entre l'énergie d'adsorption de l'état de transition et l'énergie d'adsorption de l'espèce dissociée a été établie. Nous avons vu que cette corrélation ne pouvait être obtenue de manière satisfaisante si tous les atomes étaient considérés ensemble. Nous avons également vu que 3 corrélations ont été établies pour les 4 centres réactifs de la molécule, qui ont été regroupés en fonction de leur environnement dans la molécule. De manière similaire, pour l'éthanol et le glycérol, il nous faudra séparer les atomes de carbone et d'oxygène en deux groupes de centres réactifs. Il reste à déterminer si les carbones primaires et secondaires peuvent être considérés ensemble, de même que les oxygènes primaires et secondaires.

Il a été souligné qu'il était important d'utiliser l'état dissocié précurseur de l'hydrogénation, dont la structure est la plus proche possible de celle de l'état de transition pour optimiser la corrélation. Si l'on considère maintenant des réactions de déshydrogénation, en se plaçant dans la ligne droite des travaux précédents, l'état dissocié à prendre en compte sera l'état final de la réaction structurellement le plus proche du TS.

Examinons par exemple les déshydrogénations du glycérol en position OH terminal (OHt) et CH central (CHc), qui sont représentées Figure 55. Dans le cas de la dissociation OHt, il y a très peu de changements dans la conformation de la molécule entre l'état initial, le TS et l'état final. Le fait de choisir l'état initial ou l'état final a donc dans ce cas peu d'importance pour le respect des conditions de la corrélation. En revanche, pour la rupture de liaison CHc, l'atome d'hydrogène à dissocier est initialement orienté vers le vide dans l'état initial, et une rotation se produit avant le début de la dissociation. La conformation du TS est donc ici nettement plus proche de celle de l'état final. Si l'état dissocié juste après la déshydrogénation est considéré, cela permet de s'affranchir des différences structurelles (et donc énergétiques) dues à l'orientation initiale de la molécule sur la surface avant la réaction.

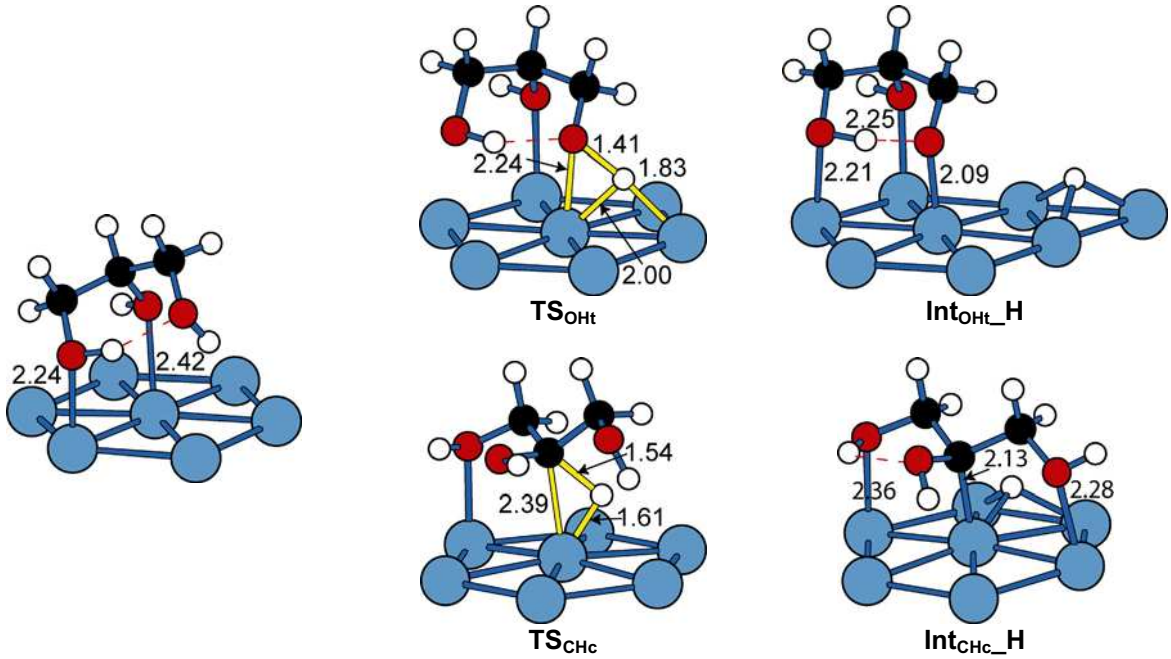


Figure 55 : Etat initial, états de transition et états dissociés des dissociations O-H de l'hydroxyle terminal (OHt) et C-H (CHc) du carbone central du glycérol sur une surface de Rh (111). Les sphères noires, blanches, rouges et bleues correspondent respectivement aux atomes C, H, O et Rh. Les liaisons hydrogènes sont représentée en lignes rouges pointillées. Les liaisons impliquées dans le TS sont représentées en jaune. Les longueurs de liaison sont exprimées en Å.

Dans un premier temps, il est nécessaire d'examiner les structures des TS et des états dissociés pour mettre en avant leurs points communs et leurs différences d'un point de vue géométrique. Il s'agira ensuite de voir si des corrélations linéaires peuvent être obtenues.

2.1 Corrélations des dissociations O-H

Les structures des états de transition des dissociations O- H de l'éthanol sont représentées Figure 56, que ce soit pour la première (TS_{OH}) ou la deuxième ($TS_{CH\alpha\text{-}OH}$ et $TS_{CH\beta\text{-}OH}$) étape de déshydrogénation. Dans les trois TS, l'oxygène est adsorbé en top sur un atome de Rh et l'hydrogène est adsorbé sur un site ponté entre deux atomes de Rh. Des états de co-adsorption avec l'hydrogène dans un site ternaire proche de l'oxygène ont été obtenus pour les TS CHα-OH et CHβ-OH, alors que cela n'a pas été possible pour le TS correspondant à la dissociation O-H en première étape.

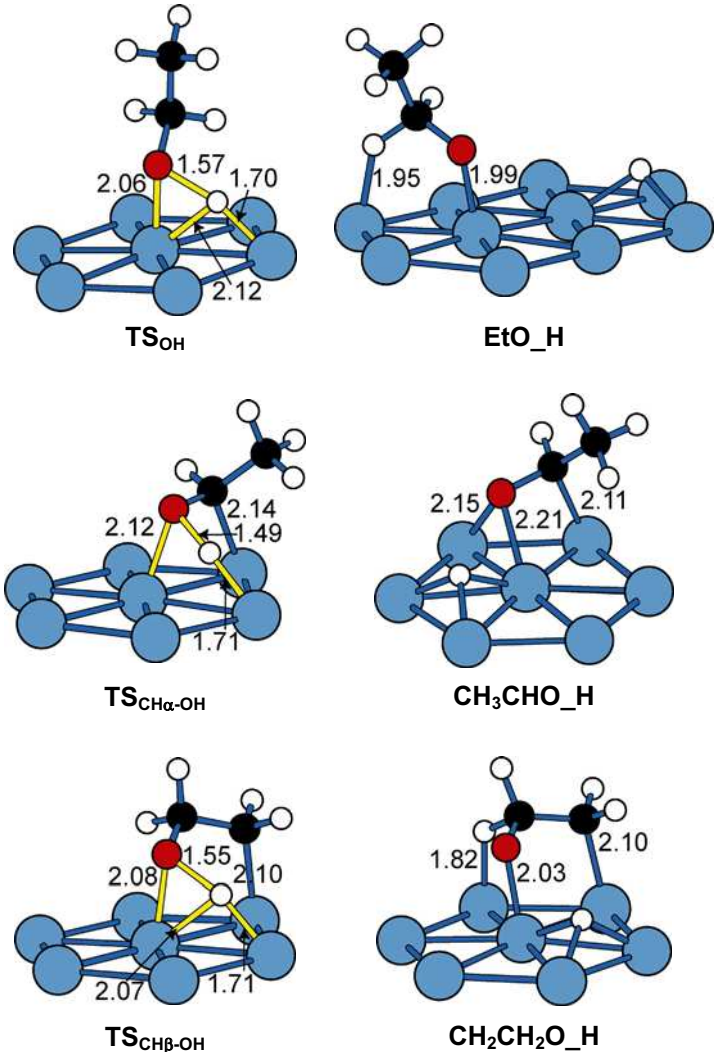


Figure 56 : Etats de transition et états dissociés des ruptures ou formations de liaisons O-H de l'éthanol sur une surface de Rh (111). Les sphères noires, blanches, rouges et bleues correspondent respectivement aux atomes C, H, O et Rh. Les liaisons impliquées dans le TS sont représentées en jaune. Les longueurs de liaison sont exprimées en Å.

Cependant, d'après nos calculs préliminaires, le radical éthoxy est plus stable de 0,36 eV lorsqu'il est adsorbé dans un site ternaire que lorsqu'il est en top sur un atome de Rh. Dans le cas du TS de dissociation O-H en première étape (TS_{OH}), même si l'hydrogène issu de la dissociation est éloigné de l'atome d'oxygène, ce dernier est adsorbé en top, comme dans l'état de transition. A défaut d'être parfaitement similaires, les structures de l'état de transition et de l'état dissocié sont donc suffisamment proches pour que l'intégration de ce point dans la corrélation de l'éthanol soit envisageable.

Concernant les dissociations O-H du glycérol, deux centres réactionnels différents sont théoriquement envisageables, avec les dissociations des groupes hydroxyles en positions centrale et terminale. Il s'agit de voir si leurs TS et états dissociés présentent assez de similarités pour être intégrés au sein de la même corrélation ou s'ils doivent être séparés.

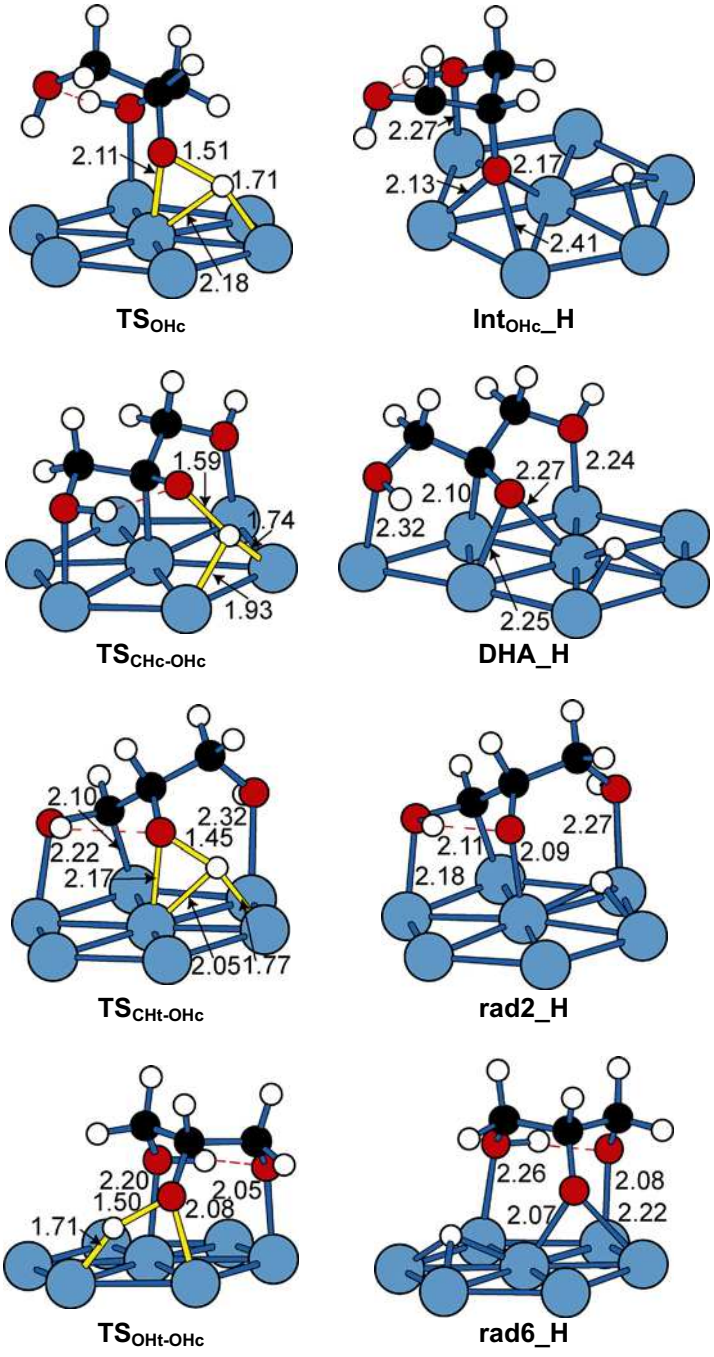


Figure 57 : Etats de transition et états dissociés des ruptures ou formations de liaisons O-H du groupe hydroxyle central du glycérol sur une surface de Rh (111). Les sphères noires, blanches, rouges et bleues correspondent respectivement aux atomes C, H, O et Rh. Les liaisons hydrogènes sont représentées en lignes rouges pointillées. Les liaisons impliquées dans le TS sont représentées en jaune. Les longueurs de liaison sont exprimées en Å.

La Figure 57 présente les couples TS/états dissociés pour les dissociations O-H de l'hydroxyle central du glycérol. Les TS OHc, CHt-OHc et OHt-OHc présentent des similitudes car ils sont associés à la déshydrogénation d'un alcool : l'oxygène est en top sur un atome de Rh et l'hydrogène est en position pontée entre deux Rh. Leurs états dissociés présentent cependant des différences : l'oxygène est adsorbé soit en site ternaire (Int_{OHc}_H), soit en site ponté (rad6_H), soit en position top (rad2_H). Dans les trois cas l'hydrogène est adsorbé dans un site ternaire proche de l'oxygène issu de la dissociation. Le TS CHc-OHc est différent car le produit de la déshydrogénation est une cétone. L'oxygène de la liaison O-H se dissociant est très faiblement adsorbé et l'hydrogène est dans un site ponté perpendiculaire à la liaison, alors qu'il est dans le prolongement de la liaison dissociée pour les autres TS. Dans l'état dissocié, l'oxygène est adsorbé sur un site ponté et l'hydrogène est dans un site ternaire à proximité.

La Figure 58 montre les couples TS/états dissociés pour les dissociations O-H des hydroxyles terminaux du glycérol. Tous les TS adoptent la conformation préalablement décrite pour les ruptures de liaison O-H (O en top et H en site ponté), sauf dans le cas du TS OHc-OHt où l'hydrogène est dans un site ternaire pendant la dissociation.

Deux sous-groupes se dessinent pour les états dissociés :

- lorsque l'oxygène radicalaire est adsorbé en site ponté ou en site ternaire, l'hydrogène est dans un site ternaire proche de l'oxygène, et ils interagissent avec un atome de Rh commun. C'est le cas pour les états dissociés GAL_H et rad4_H ;
- lorsque l'oxygène radicalaire est adsorbé en position top, aidé en cela par le fait qu'il est le receveur d'une liaison hydrogène, l'hydrogène est adsorbé dans un site ternaire plus lointain et les deux atomes n'ont pas d'interaction avec un atome de Rh commun. C'est le cas des états dissociés Int_{OHt}_H, rad6_H et rad7_H

L'état dissocié rad5_H est dans une situation intermédiaire, l'oxygène est adsorbé en top, l'hydrogène est dans un site ternaire proche, mais il n'interagit que faiblement avec l'atome de Rh sur lequel est adsorbé l'oxygène, étant presque en site ponté.

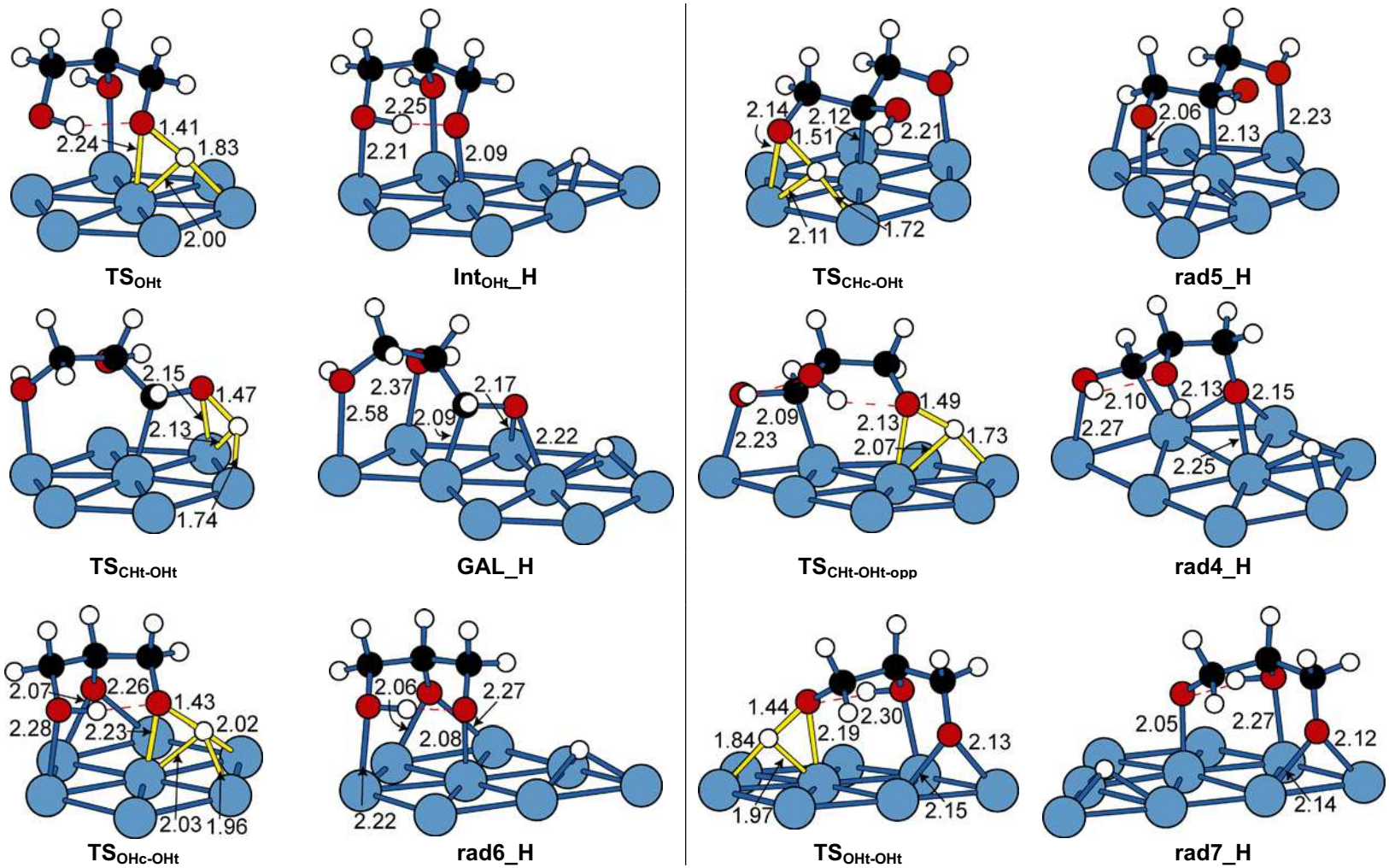


Figure 58: Etats de transition et états dissociés des ruptures ou formations de liaisons O-H des groupes hydroxyles terminaux du glycérol sur une surface de Rh (111). Les sphères noires, blanches, rouges et bleues correspondent respectivement aux atomes C, H, O et Rh. Les liaisons hydrogènes sont représentées en lignes rouges pointillées. Les liaisons impliquées dans le TS sont représentées en jaune. Les longueurs de liaison sont exprimées en Å.

Globalement, les dissociations O-H des hydroxyles terminaux et de l'hydroxyle central présentent des structures de TS très similaires, et il est concevable de les regrouper dans un même sous-ensemble pour une éventuelle corrélation.

La Figure 59 représente les corrélations entre l'énergie d'adsorption de l'état de transition et l'énergie d'adsorption de l'état dissocié pour l'éthanol (en bleu) et le glycérol (en orange). La corrélation est meilleure pour l'éthanol que pour le glycérol, mais elle ne comporte que 3 points.

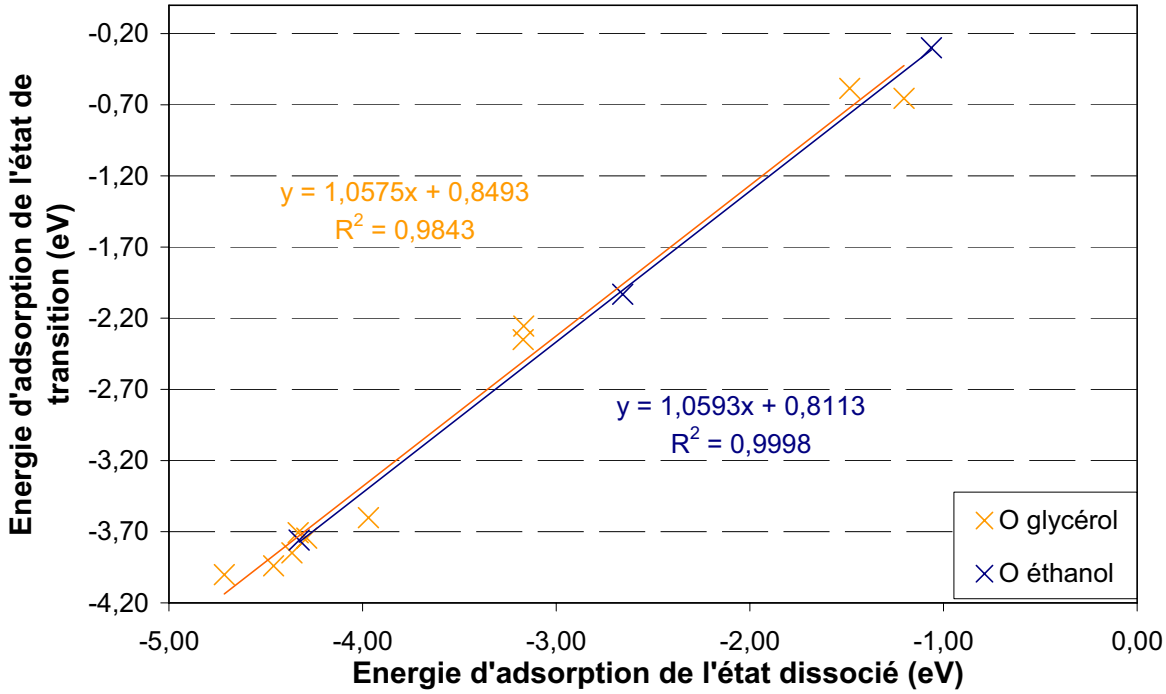


Figure 59: Corrélation entre l'énergie d'adsorption de l'état de transition et l'énergie d'adsorption de l'état dissocié des dissociations ou formations des liaisons O-H du glycérol (en orange) et de l'éthanol (en bleu) sur une surface de Rh (111). Les énergies sont exprimées en eV.

Trois zones sont nettement distinguables sur le graphique :

- en bas à gauche, les états dissociés (E_{ads} < -3,9 eV) et les TS (E_{ads} < -3,5 eV) sont fortement adsorbés : il s'agit des diradicaux
- au milieu, les énergies d'adsorption ont des valeurs intermédiaires pour les états dissociés (E_{ads} < -2,5 eV) et les TS (E_{ads} < -1,8 eV) : il s'agit des intermédiaires mono-déshydrogénés

- en haut à droite, les états dissociés (E_{ads} < -0,9 eV) et les TS (E_{ads} < -0,2 eV) : il s'agit des produits de déshydrogénation du glycérol (GAL et DHA) et de l'éthanol (alcool vinylique).

Les deux droites ont des coefficients directeurs très proches et des ordonnées à l'origine semblables. Elles sont de fait parallèles, et la réactivité des groupes hydroxyles semble corréler de la même manière pour l'éthanol et le glycérol.

2.2 Corrélations des dissociations C-H

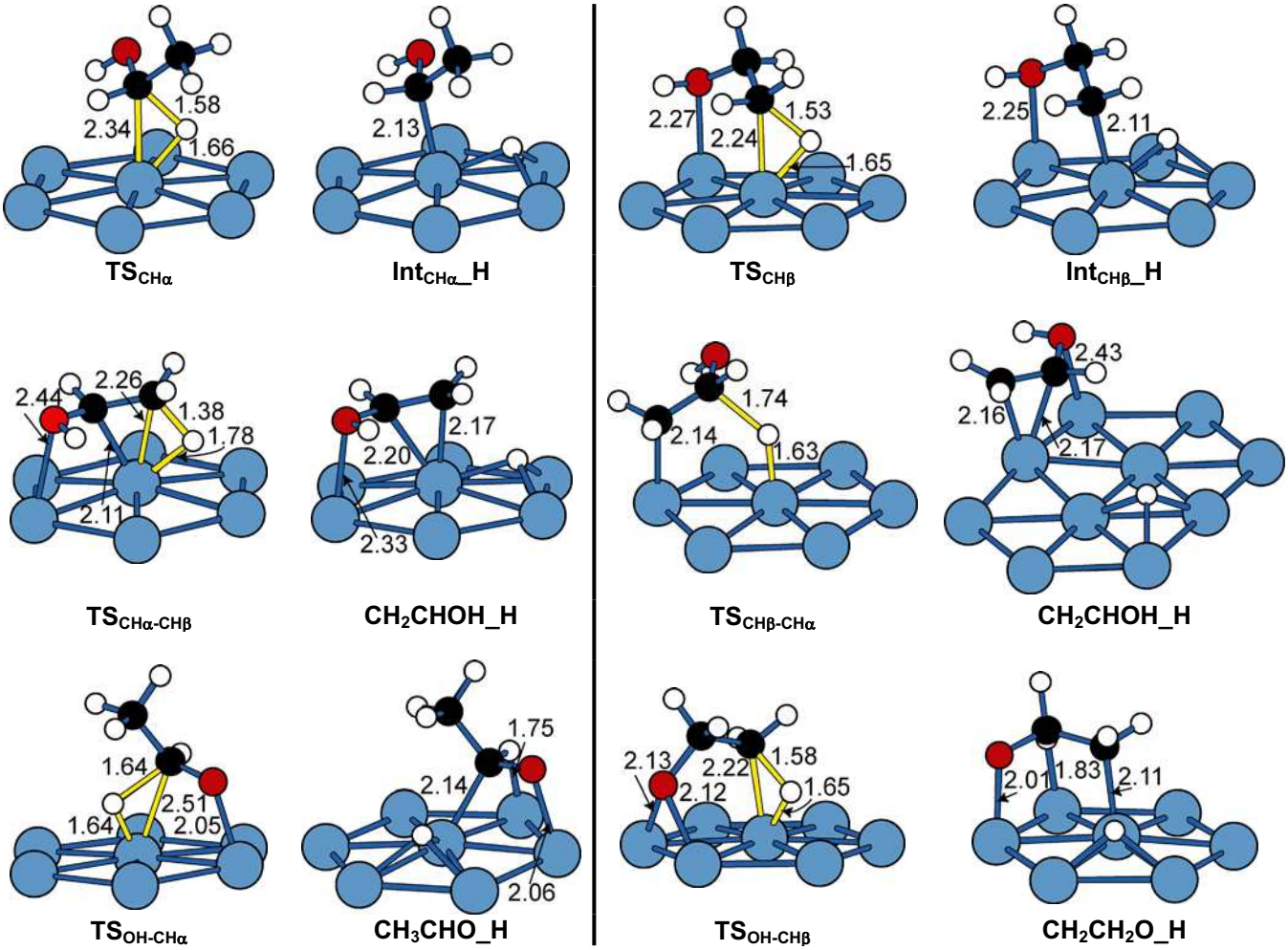


Figure 60: Etats de transition et états dissociés des ruptures ou formations de liaisons C-H de l'éthanol sur une surface de Rh (111). Les sphères noires, blanches, rouges et bleues correspondent respectivement aux atomes C, H, O et Rh. Les liaisons impliquées dans le TS sont représentées en jaune. Les longueurs de liaison sont exprimées en Å.

Les structures des états de transition et des états dissociés des ruptures de liaison C-H de l'éthanol sont représentées Figure 60. A l'exception de la dissociation CHβ-CHα, tous les TS (CHα, CHβ, CHα-CHβ, OH-CHα, OH-CHβ) présentent la même structure en triangle, entre l'atome de carbone en position top, l'atome d'hydrogène, et l'atome de Rh sur lequel s'effectue la dissociation. Les longueurs de liaison C-H du TS sont comprises entre 1,38 et 1,64 Å. La distance de 1,38 Å du TS CHα-CHβ est un peu courte par rapport aux valeurs attendues (~ 1,5-1,6 Å), mais ce TS conduit à la formation d'un énol avec une double liaison en π. Dans l'état dissocié, l'atome d'hydrogène est dans un site ternaire adjacent à l'atome de carbone impliqué dans la rupture de liaison.

La dissociation CHβ-CHα s'effectue selon une interaction à 5 centres : l'atome de carbone impliqué dans la dissociation n'est pas adsorbé à la surface et l'atome d'hydrogène est sur un site top de la surface. La distance C-H dans le TS est de 1,74 Å. Contrairement aux autres états dissociés, pour CH_2CHOH_H, l'atome d'hydrogène est dans un site ternaire distant de l'atome de carbone impliqué dans la dissociation. De plus, la structure de l'état dissocié est relativement différente de celle du TS : l'oxygène est adsorbé dans l'état dissocié et désorbé dans le TS.

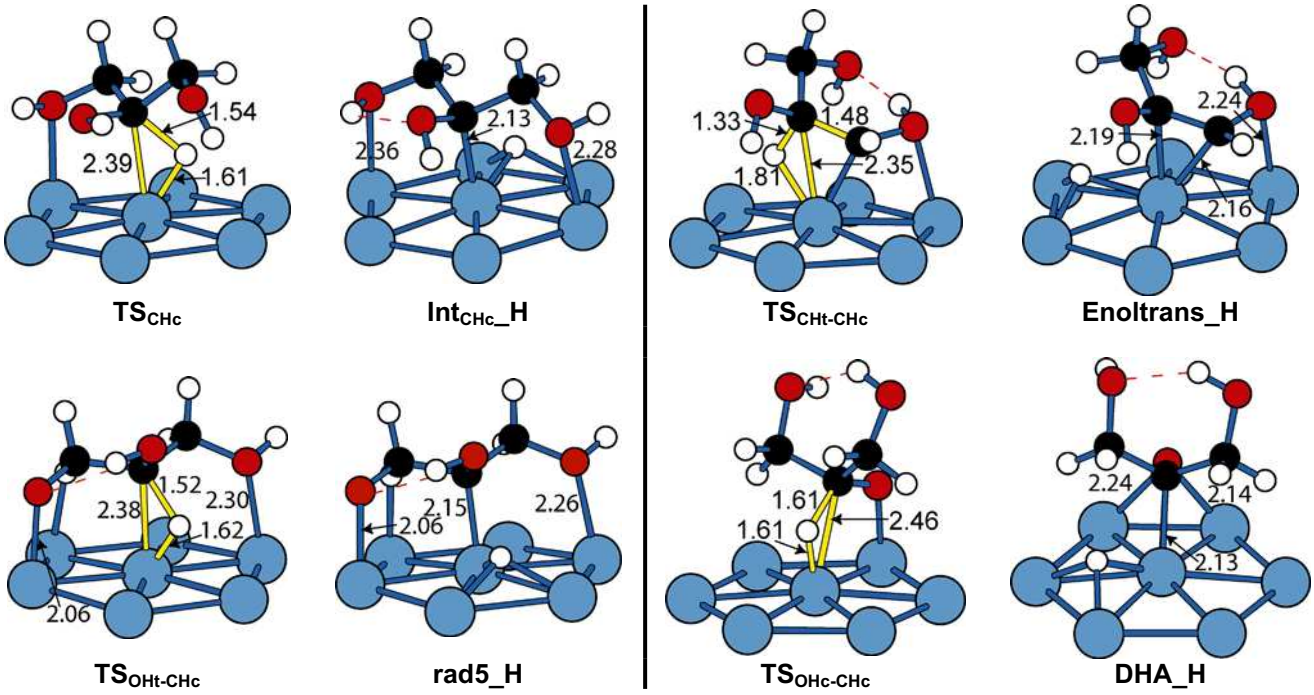


Figure 61 : Etats de transition et états dissociés des ruptures ou formations de liaisons C-H du carbone central du glycérol sur une surface de Rh (111). Les sphères noires, blanches, rouges et bleues correspondent respectivement aux atomes C, H, O et Rh. Les liaisons hydrogènes sont représentées en lignes rouges pointillées. Les liaisons impliquées dans le TS sont représentées en jaune. Les longueurs de liaison sont exprimées en Å.

Mis à part ce dernier cas, toutes les dissociations C-H se comportent de manière similaire et peuvent être considérées ensemble pour établir une corrélation. Dans un premier temps, la dissociation CHβ-CHα sera tout de même intégrée.

La Figure 61 montre les dissociations C-H de l'atome de carbone central du glycérol. Les quatre TS possibles adoptent la conformation classique en triangle préalablement décrite et présentent des longueurs de liaison C-H raisonnables, sauf pour la dissociation CHt-CHc où elle est courte (1,33 Å). Dans ce dernier cas, un énol, dont la double liaison est adsorbée en π, est formé. Dans tous les états dissociés, l'atome d'hydrogène est dans un site ternaire adjacent à l'atome de carbone impliqué dans la rupture de liaison.

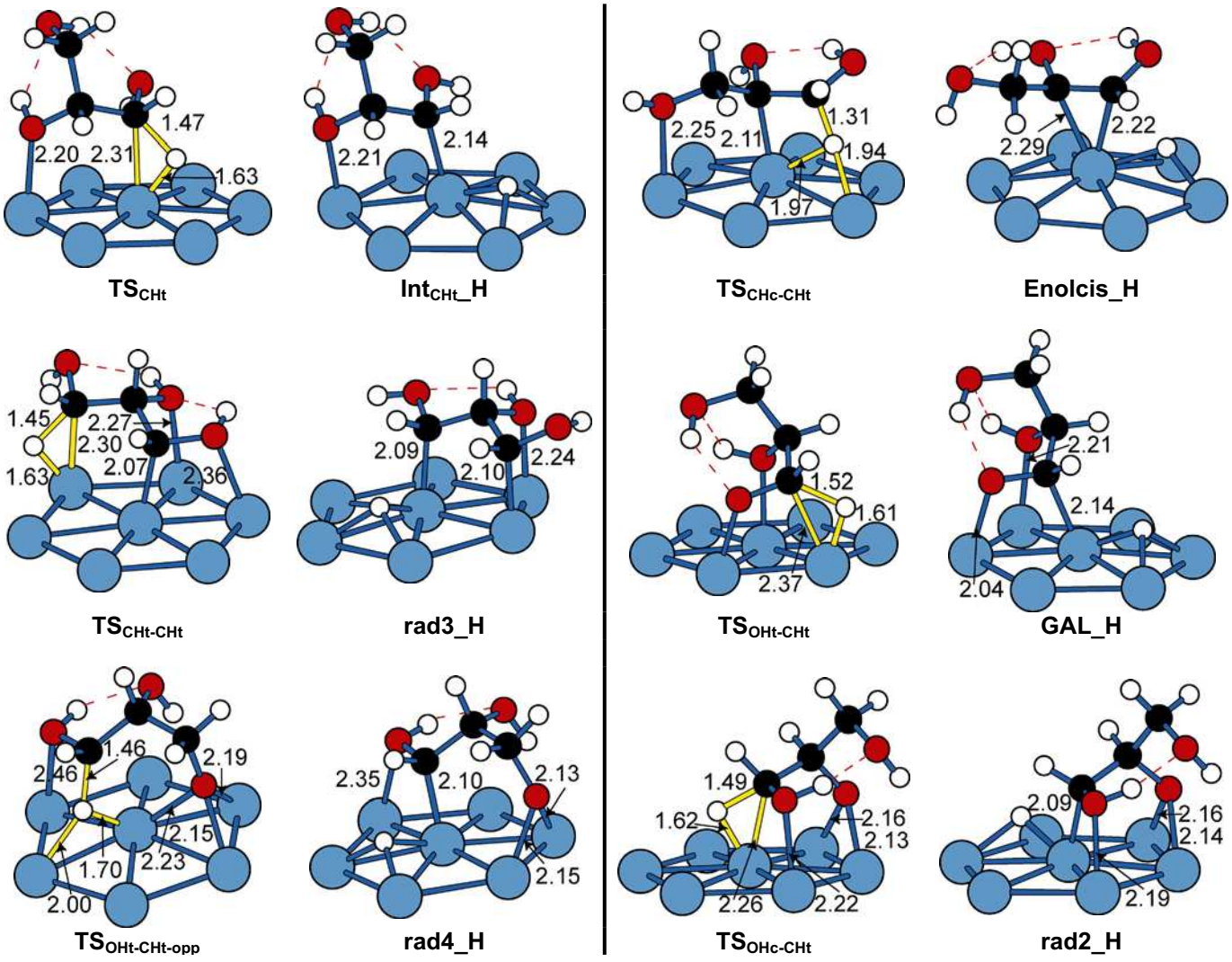


Figure 62 : Etats de transition et états dissociés des ruptures ou formations de liaisons C-H des carbones terminaux du glycérol sur une surface de Rh (111). Les sphères noires, blanches, rouges et bleues correspondent respectivement aux atomes C, H, O et Rh. Les liaisons hydrogènes sont représentées en lignes rouges pointillées. Les liaisons impliquées dans le TS sont représentées en jaune. Les longueurs de liaison sont exprimées en Å.

La Figure 62 illustre les dissociations C-H des carbones terminaux du glycérol. Les dissociations CHt, CHt-CHt, OHt-CHt et OHc-CHt s'effectuent selon le schéma en triangle déjà décrit ci-dessus, avec des distances C-H attendues (~1,4-1,5 Å). Les TS des ruptures de liaisons CHc-CHt et OHt-CHt-opp adoptent en revanche une conformation différente, où l'atome d'hydrogène est en position pontée entre deux atomes de Rh, dans la direction de la dissociation (CHc-CHt) ou de manière orthogonale (OHt-CH-opp). Dans ce dernier cas, l'atome de carbone n'interagit plus du tout avec la surface, et il existe des ressemblances entre ce TS et la dissociation CHβ-CHα de l'éthanol (Figure 60). La longueur de la liaison C-H pour le TS CHc-CHt est un peu courte (1,31 Å) : de manière générale, ce phénomène est associé à la formation des énols à la surface (*cf.* CHα-CHβ pour l'éthanol, Figure 60, et CHt-CHc pour le glycérol, Figure 61). Concernant les états dissociés, tous les hydrogènes sont dans des sites ternaires au pied des carbones prenant part à la rupture C-H.

Il paraît raisonnable de regrouper les dissociations C-H du glycérol pour tenter d'établir cette corrélation, puisque les TS et les états dissociés sont globalement semblables.

Les corrélations obtenues pour les dissociations C-H de l'éthanol (en violet) et du glycérol (en rouge) sont représentées Figure 63. On retrouve les trois familles de points, qui correspondent aux produits dissociés et aux TS plus ou moins adsorbés. Contrairement aux dissociations O-H, les deux droites ont des coefficients directeurs différents, environ 0,94 pour le glycérol et 1,11 pour l'éthanol. Il est difficile d'expliquer pourquoi le comportement des dissociations C-H diffère de celui des dissociations O-H. Il peut y avoir une raison intrinsèque au système ou des imprécisions générées par les points choisis.

Les dissociations C-H sont peut-être plus dépendantes du squelette carboné de la molécule. Nous avons ainsi vu que la formation des énols *via* la dissociation C-H donnait la plupart du temps des TS précoces : CHα-CHβ (Figure 60), CHt-CHc (Figure 61) et CHc-CHt (Figure 62). Le dernier TS conduisant à un énol forme d'autre part une structure différente avec une interaction à 5 centres (CHβ-CHα, Figure 60). Il se pourrait que la formation des doubles liaisons C=C par déshydrogénation ne soit pas assez semblable aux dissociations C-H qui conduisent à des doubles liaisons C=O ou aux intermédiaires mono-déshydrogénés. Or, cette famille de points est située aux basses énergies d'adsorption des états dissociés et des TS (en haut à droite) et impacte la pente de la droite. Cependant, il faut aussi souligner que le

« diradical » de l'éthanol est éloigné des points des « diradicaux » du glycérol (en bas à gauche). Il semble donc difficile d'obtenir deux droites semblables.

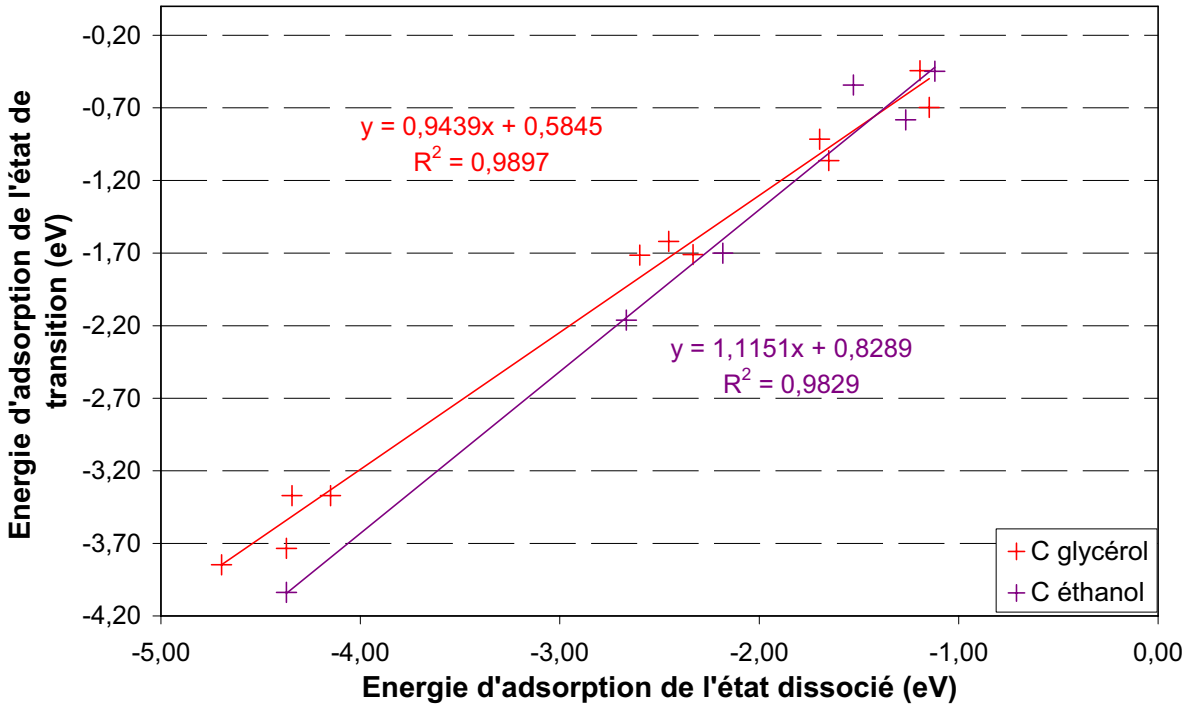


Figure 63 : Corrélation entre l'énergie d'adsorption de l'état de transition et l'énergie d'adsorption de l'état dissocié des dissociations ou formations des liaisons C-H du glycérol (en rouge) et de l'éthanol (en violet) sur une surface de Rh (111). Les énergies sont exprimées en eV.

Dans la majorité des cas, la cellule 3x3 est un peu petite pour décrire correctement le système. Nous avons vu que dans l'état dissocié, l'atome d'hydrogène issu de la dissociation est adsorbé dans un site ternaire. Or il apparaît qu'il est parfois au pied de la molécule de glycérol de la cellule voisine. Cela est par exemple visible pour les structures DHA_H (Figure 57), OHt_H (Figure 58) et CH_2CHOH_H (Figure 60), mais cette liste n'est pas exhaustive. Il faut donc reprendre l'étude en augmentant la taille de la cellule pour vérifier un éventuel impact sur la corrélation.

2.3 Aspect prédictif des corrélations

En dépit des approximations dues à la modélisation du système ou au choix des couples états dissociés/TS, les données sont plutôt bien décrites par les corrélations linéaires

obtenues puisque les coefficients de détermination R^2 sont supérieurs à 0,98. Les relations sont très proches pour les dissociations O-H du glycérol et de l'éthanol. Il convient de vérifier si les TS des associations ou des dissociations O-H du glycérol auraient pu être modélisées par la corrélation de l'éthanol et inversement.

	Corrélation O éthanol			Corrélation O glycérol		
TS glycérol	E_{act} extrapolée (eV)	ΔE (eV)	Ecart relatif (%)	E_{act} extrapolée (eV)	ΔE (eV)	Ecart relatif (%)
OHc	0,62	-0,29	32	0,67	-0,25	27
CHc-OHc	0,72	-0,18	20	0,76	-0,14	15
CHt-OHc	0,58	0,21	36	0,62	0,25	41
OHt-OHc	0,56	0,01	2	0,60	0,06	10
OHt	0,62	-0,20	24	0,67	-0,15	19
CHc-OHt	0,55	0,03	5	0,59	0,07	12
CHt-OHt	0,74	0,19	26	0,78	0,23	29
CHt-OHt-opp	0,55	0,04	7	0,60	0,08	14
OHc-OHt	0,55	-0,07	11	0,60	-0,03	4
OHt-OHt	0,53	-0,18	25	0,58	-0,14	19

Tableau 34 : Energies d'activation (eV) des formations de liaisons O-H du glycérol sur une surface de Rh (111) prédites par les corrélations de l'éthanol et du glycérol et analyse de la qualité de la prédiction. ΔE est la différence entre l'énergie d'activation de la formation de la liaison O-H prédite par la corrélation et celle issue des calculs des états de transition.

Le Tableau 34 présente les énergies d'activation des formations des liaisons O-H du glycérol sur la surface de Rh (111). Lorsque la corrélation issue des liaisons O-H de l'éthanol est utilisée, des différences importantes (jusqu'à 0,29 eV) sont constatées entre l'énergie d'activation prédite et celle obtenue par la détermination des TS. Les écarts relatifs entre les deux valeurs ne sont pas satisfaisants, car presque tous supérieurs à 5%, certains étant même supérieurs à 30%. Il semble que la réactivité des liaisons O-H du glycérol sur la surface de Rh (111) ne peut pas pouvoir être décrite correctement à partir de la réactivité des liaisons O-H de l'éthanol.

Un autre constat problématique vient du fait que l'énergie d'activation des formations des liaisons O-H du glycérol ne peut être prédite avec précision à partir de la corrélation du

glycérol. Les écarts relatifs entre les énergies d'activation prédites et déterminées par le calcul du TS sont élevés et peuvent atteindre jusqu'à 40%.

Les résultats obtenus pour les deux corrélations des dissociations O-H, pourtant très semblables, sont mitigés. Les corrélations des dissociations des liaisons C-H, qui donnent deux droites différentes, ne peuvent en conséquence pas être utilisées pour la prédiction des énergies d'activation. Elles ne seront donc pas discutées.

Conclusion

La détermination des états de transition des dissociations C-H et O-H de l'éthanol et du glycérol a été effectuée dans le but d'établir des corrélations linéaires et de développer une méthode rapide et fiable pour la prédiction de la réactivité des alcools et des polyols sur la surface métallique de Rh (111). L'analyse des structures des états de transition a montré que les liaisons O-H et C-H se dissociaient (ou se formaient) différemment. Deux corrélations distinctes ont donc été établies pour chaque molécule. L'adéquation de ces corrélations aux données est soulignée par les bons coefficients de détermination obtenus ($R^2 > 0,98$).

Cependant, l'aspect prédictif de ces corrélations n'est pas concluant. Il est en effet impossible de prédire correctement la réactivité du glycérol à partir de l'éthanol. Pour les dissociations (ou formations) des liaisons O-H ceci est particulièrement surprenant au regard des bonnes corrélations qui ont été obtenues. De plus, la prédiction de la réactivité du glycérol par sa propre corrélation est également décevante : cela limite le deuxième objectif de cette étude, qui est de prédire la réactivité du glycérol sur d'autres surfaces métalliques, comme l'iridium par exemple.

Pour répondre à ces problématiques, plusieurs pistes sont à explorer. Il est possible de commencer par retravailler les états de transition et les états dissociés pour améliorer le coefficient de détermination des corrélations : cela diminuera les écarts constatés pour la prédiction du glycérol par lui-même. Dans un deuxième temps, il faut analyser les contraintes liées au modèle choisi. La taille de la cellule et le nombre de couches de métal peuvent être par exemple augmentées. Un effet de la taille de la cellule est particulièrement attendu car dans certains cas, l'hydrogène de l'état dissocié se trouve dans un site ternaire adjacent à la

molécule de la cellule voisine. Ceci impacte probablement l'énergie d'adsorption de l'état dissocié, mais pas celle du TS, dont la structure est plus compacte.

Enfin, il se pourrait qu'il existe certaines limites intrinsèques à notre système pour établir des corrélations de type Brønsted-Evans-Polanyi en catalyse hétérogène, bien que cette hypothèse se situe à contre-courant de qui est proposé dans la littérature. L'universalité de ces relations a en effet été prouvée pour des petites molécules.

Conclusion générale

Au travers de cette étude, nous avons remis en perspective la réaction d'hydrogénolyse du glycérol par catalyse hétérogène. Nous avons tout d'abord effectué une synthèse critique de la littérature, qui a fait ressortir les deux hypothèses existantes pour le mécanisme de la réaction. La première étape de la réaction peut en effet être soit une déshydratation, soit une déshydrogénation. Néanmoins, le mécanisme est très complexe et implique souvent les deux voies, ainsi que dans certains cas, le réformage en phase aqueuse du glycérol ou d'autres intermédiaires réactionnels. En particulier, il est possible de convertir le glycérol en 1,2-propanediol (1,2-PDO) sous atmosphère inerte, en l'absence d'hydrogène : dans ce cas, il ne s'agit plus à proprement parler d'une réaction d'hydrogénolyse, mais d'une réaction d'hydrodésoxygénation. Cependant, quelle que soit l'étude considérée, le manque de preuves déterminantes ne permettait pas de démontrer la pertinence du mécanisme proposé.

Dans la ligne directe des travaux réalisés à l'IRCELYON et au Laboratoire de Chimie de l'ENS Lyon, nous avons mis en œuvre une approche mixte théorie-expérience, impliquant des calculs dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ainsi que des expériences en présence d'un catalyseur au rhodium supporté sur charbon. Expérimentalement, nous avons confirmé l'effet promoteur du pH basique et la formation de l'acide lactique (AL) dans ces conditions. De même, nous avons mis en avant l'effet de la nature de l'atmosphère, qui avait déjà été décrit lors des travaux fondateurs de Montassier, mais qui n'avait pas fait l'objet d'une analyse approfondie. Il a ainsi été frappant de constater à quel point la sélectivité de la réaction était dépendante de la nature de l'atmosphère. Sous pression d'hydrogène, le produit majeur est le 1,2-PDO, alors que sous pression d'hélium il s'agit de l'AL. A l'aide des observations expérimentales, telles que l'augmentation de la vitesse de la réaction sous atmosphère inerte, l'obtention du 1,2-PDO sous atmosphère inerte, les variations de pression, des arguments ont pu être avancés en faveur du mécanisme de déshydrogénation. Grâce aux calculs DFT, la détermination des états de transition des réactions de déshydrogénation et de déshydratation a été réalisée sur une surface modèle de Rh (111). Cela nous a permis de trancher en faveur du mécanisme de déshydrogénation, en montrant que le glycéraldéhyde était le produit formé cinétiquement à la surface du catalyseur.

Nous nous sommes par la suite intéressés à l'activité d'un métal peu employé jusqu'ici pour cette réaction : l'iridium, que nous avons utilisé supporté sur charbon. Nous avons montré qu'il était davantage sensible que le rhodium aux effets de l'atmosphère, qu'il était plus actif indépendamment de la nature de l'atmosphère, et qu'il conduisait à de meilleurs rendements en AL (51% en 24 h sous pression d'hélium) et en 1,2-PDO (65% en 24 h sous pression d'hydrogène). Nous avons également vérifié que le mécanisme de déshydrogénation était bien compatible avec les résultats obtenus.

Nous avons alors voulu associer les bonnes performances de ce métal avec un support tel que le carbonate de calcium, possédant potentiellement des sites basiques, pour améliorer le rendement en AL. De manière surprenante, l'influence de l'atmosphère disparaît complètement, et l'AL est le produit principal aussi bien sous pression d'hélium que d'hydrogène. Bien que la réaction en présence du catalyseur $Ir/CaCO_3$ soit beaucoup plus lente qu'avec le catalyseur Ir/C, la sélectivité de la réaction en AL augmente significativement jusqu'à 80%, et 75% de rendement en AL ont été atteints en 48 h. Une étude préliminaire a également montré que le catalyseur $Ir/CaCO_3$ pouvait promouvoir la réaction en milieu neutre, ce qui ouvre la voie à une production plus verte de l'AL. Le mécanisme de la réaction semble cependant différent dans ces conditions et cette étude nécessite d'être approfondie.

Enfin, nous avons examiné les aspects prédictifs de la chimie théorique, avec deux objectifs : la prédiction de la réactivité des polyalcools complexes à l'aide de celle de monoalcools plus simples sur une surface métallique donnée ; la prédiction de la réactivité du glycérol sur une autre surface métallique à l'aide des résultats obtenus sur la surface modèle de rhodium. L'idée générale est qu'il existe, pour deux molécules semblables sur une surface identique, ou pour une molécule donnée sur deux surfaces différentes, des relations identiques entre l'énergie de réaction (obtenue par la détermination de la géométrie des réactifs et produits) et l'énergie d'activation (obtenue par la détermination de la structure de l'état de transition). La structure de l'état de transition étant beaucoup plus complexe à déterminer que celle du réactif ou du produit, il serait intéressant de pouvoir prédire l'énergie d'activation, et donc la réactivité, à partir de l'énergie d'adsorption du réactif ou du produit. Dans cette optique, des corrélations de type Brønsted-Evans-Polanyi ont été établies avec succès, en reliant de manière linéaire les énergies d'adsorption des états de transition avec les énergies d'adsorption des états dissociés. Nous avons alors appliqué les relations linéaires trouvées pour la déshydrogénation de l'éthanol aux énergies d'adsorption des états dissociés du glycérol, pour en déduire les énergies des états de transitions de la déshydrogénation du

glycérol. En comparant les valeurs prédites, et les valeurs déterminées par l'optimisation des structures des états de transition, il est apparu que l'aspect prédictif de notre modèle n'était cependant pas concluant. Cela peut être dû soit au choix de notre modèle, soit à des raisons intrinsèques à notre système.

Perspectives

Les travaux réalisés ouvrent des perspectives intéressantes. Du point de vue expérimental, il s'agit maintenant d'étudier plus en profondeur le support carbonate de calcium, de manière à améliorer les performances et mieux comprendre les mécanismes impliqués. Il serait également intéressant de comparer la réactivité des catalyseurs rhodium et iridium supportés sur charbon avec celle du platine supporté sur charbon. Ce métal est souvent considéré comme une référence dans nos conditions, et il convient d'étalonner nos résultats par rapport à celle-ci. D'autres supports vont également être testés, en comparant les performances du Rh, de l'Ir, et du Pt.

Plus globalement, alors que des solutions viables économiquement sont proposées pour l'hydrogénolyse du glycérol en 1,2-PDO, il est indispensable d'améliorer la formation de l'AL. L'oxydation par l'air catalysée par des métaux supportés pourrait être une voie intéressante, mais les résultats actuels sont peu concluants. Le traitement sous gaz inerte en présence d'un catalyseur métallique à définir est certainement une voie dans laquelle il faut persévérer.

L'autre aspect nécessitant un développement important consiste en la synthèse sélective du 1,3-propanediol, ce produit ayant une haute valeur ajoutée. Jusqu'à présent, seule la synthèse enzymatique est performante.

L'étude théorique réalisée peut être poursuivie selon plusieurs axes de recherche. Tout d'abord, il nous faut étudier la réactivité du glycérol sur l'iridium, puis, si possible, sur les autres métaux de transition. Dans cette optique, il convient de continuer à travailler l'aspect prédictif développé pour cette réaction, en testant l'influence des paramètres de la modélisation de la surface métallique.

Un point clef à mettre en œuvre est l'intégration du solvant dans la modélisation moléculaire. Il est en effet attendu que sa présence influence la réactivité des alcools, en particulier pour les réactions de déshydratation. Il s'agit cependant d'un point

particulièrement délicat. En effet, il faut tout d'abord modéliser correctement l'eau à l'aide d'un champ de forces, en prenant en compte les aspects dynamiques du système. Dans un deuxième temps, il faut gérer l'interface entre le solvant, décrit de manière non quantique, et la molécule réagissant à la surface, qui est traitée dans le cadre de la DFT (méthode QM/MM).

Que ce soit au niveau expérimental ou au niveau théorique, le glycérol constitue une molécule modèle pour l'étude des polyols plus complexes, tels que le sorbitol, et plus généralement les sucres. Les résultats de cette étude sont donc susceptibles de permettre une meilleure compréhension de la transformation chimique des sucres par catalyse hétérogène.

Bibliographie

[1] B. Sels, E. D'Hondt, P. Jacobs, in *Catalysis for Renewables* (Eds.: G. Centi, R. A. van Santen), **2007**.

[2] M. Pagliaro, M. Rossi, *The Future of Glycerol*, RSC Publishing, **2008**.

[3] C.-H. Zhou, J. N. Beltramini, Y.-X. Fan, G. Q. Lu, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 527.

[4] A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski, F. Lindner, *Green Chem.* **2008**, *10*, 13.

[5] M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi, C. Della Pina, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4434.

[6] B. Katryniok, S. Paul, V. Belliere-Baca, P. Rey, F. Dumeignil, *Green Chem.* **2010**.

[7] J. Barrault, F. Jerome, *Eur. J. Lipid Sci. Tech.* **2008**, *110*, 825.

[8] Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1*, 179.

[9] R. R. Davda, J. W. Shabaker, G. W. Huber, R. D. Cortright, J. A. Dumesic, *Appl. Catal. B Environ.l* **2005**, *56*, 171.

[10] D. Coll, F. Delbecq, Y. Aray, P. Sautet, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 1448.

[11] J. Chaminand, L. Djakovitch, P. Gallezot, P. Marion, C. Pinel, C. Rosier, *Green Chem.* **2004**, *6*, 359.

[12] C. Montassier, D. Giraud, J. Barbier, in *Stud. Surf. Sci. Catal., Vol. 41* (Eds.: M. Guisnet, J. Barrault), Elsevier, **1988**, pp. 165.

[13] C. Montassier, D. Giraud, J. Barbier, J.-P. Boitiaux, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1989**, *2*, 148.

[14] S. Schmidt, S. Tanielyan, N. Marin, G. Alvez, R. Augustine, *Top. Catal.* **2010**, *53*, 1214.

[15] C. Montassier, J. M. Dumas, P. Granger, J. Barbier, *Appl. Catal. A Gen.* **1995**, *121*, 231.

[16] Z. Huang, F. Cui, H. Kang, J. Chen, X. Zhang, C. Xia, *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 5090.

[17] E. S. Vasiliadou, A. A. Lemonidou, *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, *396*, 177.

[18] L. Guo, J. Zhou, J. Mao, X. Guo, S. Zhang, *Appl. Catal. A Gen.* **2009**, *367*, 93.

[19] Z. Yuan, J. Wang, L. Wang, W. Xie, P. Chen, Z. Hou, X. Zheng, *Bioresource Technol.* **2010**, *101*, 7088.

[20] Z. Yuan, L. Wang, J. Wang, S. Xia, P. Chen, Z. Hou, X. Zheng, *Appl. Catal. B Environ.* **2011**, *101*, 431.

[21] J. Zheng, W. Zhu, C. Ma, Y. Hou, W. Zhang, Z. Wang, *React. Kinet. Mech. Catal.* **2010**, *99*, 455.

[22] A. Bienholz, H. Hofmann, P. Claus, *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, *391*, 153.

[23] S.-L. Hao, W.-C. Peng, N. Zhao, F.-K. Xiao, W. Wei, Y.-H. Sun, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **2010**, *85*, 1499.

[24] Z. Yuan, P. Wu, J. Gao, X. Lu, Z. Hou, X. Zheng, *Catal. Lett.* **2009**.

[25] M. A. Dasari, P.-P. Kiatsimkul, W. R. Sutterlin, G. J. Suppes, *Appl. Catal. A Gen.* **2005**, *281*, 225.

[26] C. Chuang-Wei, A. Tekeei, J. M. Ronco, M.-L. Banks, G. Suppes, *AIChE J.* **2008**, *54*, 2456.

[27] C.-W. Chiu, A. Tekeei, J. M. Ronco, M.-L. Banks, G. J. Suppes, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 6878.

[28] C. Liang, Z. Ma, L. Ding, J. Qiu, *Catal. Lett.* **2009**, *130*, 169.

[29] N. Kim, S. Oh, J. Joo, K. Jung, J. Yi, *Top. Catal.* **2010**, *53*, 517.

[30] C. V. Rode, A. A. Ghalwadkar, R. B. Mane, A. M. Hengne, S. T. Jadkar, N. S. Biradar, *Org. Process Res. Dev.* **2010**, *14*, 1385.

[31] R. B. Mane, A. A. Ghalwadkar, A. M. Hengne, Y. R. Suryawanshi, C. V. Rode, *Catal. Today* **2010**, *164*, 447.

[32] R. Mane, A. Hengne, A. Ghalwadkar, S. Vijayanand, P. Mohite, H. Potdar, C. Rode, *Catal. Lett.* **2010**.
[33] S. Wang, H. Liu, *Catal. Lett.* **2007**, *117*, 62.
[34] S. Wang, Y. Zhang, H. Liu, *Chem. Asi. J.* **2010**, *5*, 1100.
[35] M. Balaraju, V. Rekha, P. Sai Prasad, R. Prasad, N. Lingaiah, *Catal. Lett.* **2008**, *126*, 119.
[36] L. Huang, Y. Zhu, H. Zheng, Y. Li, Z. Zeng, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2008**, *83*, 1670.
[37] L. C. Meher, R. Gopinath, S. N. Naik, A. K. Dalai, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 1840.
[38] A. Bienholz, F. Schwab, P. Claus, *Green Chem.* **2010**, *12*, 290.
[39] A. Bienholz, R. Blume, A. Knop-Gericke, F. Girgsdies, M. Behrens, P. Claus, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 999.
[40] J. Yang, H.-Y. Zheng, Y.-L. Zhu, G.-W. Zhao, C.-H. Zhang, B.-T. Teng, H.-W. Xiang, Y. Li, *Catal. Comm.* **2004**, *5*, 505.
[41] Z. Zhou, X. Li, T. Zeng, W. Hong, Z. Cheng, W. Yuan, *Chin. J. Chem. Eng.* **2010**, *18*, 384.
[42] Y. Feng, H. Yin, A. Wang, L. Shen, L. Yu, T. Jiang, *Chem. Eng. J.* **2011**, *168*, 403.
[43] C. Montassier, J. C. Ménézo, L. C. Hoang, C. Renaud, J. Barbier, *J. Mol. Catal.* **1991**, *70*, 99.
[44] Z. Wu, Y. Mao, X. Wang, M. Zhang, *Green Chem.* **2011**, *13*, 1311.
[45] Z. Sun, H. Zhang, Y. Zhao, C. Huang, R. Tao, Z. Liu, Z. Wu, *Langmuir* **2011**, *27*, 6244.
[46] A. Marinoiu, G. Ionita, C.-L. Gáspár, C. Cobzaru, D. Marinescu, C. Teodorescu, S. Oprea, *React. Kinet. Mech. Catal.* **2010**, *99*, 111.
[47] J. Zhou, L. Guo, X. Guo, J. Mao, S. Zhang, *Green Chem.* **2010**, *12*, 1835.
[48] A. Perosa, P. Tundo, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 8535.
[49] A. Marinoiu, G. Ionita, C.-L. Gáspár, C. Cobzaru, S. Oprea, *React. Kinet. Catal. Lett.* **2009**, *97*, 315.
[50] J. Zhao, W. Yu, C. Chen, H. Miao, H. Ma, J. Xu, *Catal. Lett.* **2010**, *134*, 184.
[51] W. Yu, J. Xu, H. Ma, C. Chen, J. Zhao, H. Miao, Q. Song, *Catal. Comm.* **2010**, *11*, 493.
[52] W. Yu, J. Zhao, H. Ma, H. Miao, Q. Song, J. Xu, *Appl. Catal. A Gen.* **2010**, *383*, 73.
[53] A.-Y. Yin, X.-Y. Guo, W.-L. Dai, K.-N. Fan, *Green Chem.* **2009**, *11*, 1514.
[54] X. Guo, Y. Li, R. Shi, Q. Liu, E. Zhan, W. Shen, *Appl. Catal. A Gen.* **2009**, *371*, 108.
[55] Q. Liu, X. Guo, Y. Li, W. Shen, *Mater. Lett.* **2009**, *63*, 1407.
[56] Q. Liu, X. Guo, T. Wang, Y. Li, W. Shen, *Mater. Lett.* **2010**, *64*, 1271.
[57] Y.-B. Cao, X. Zhang, J.-M. Fan, P. Hu, L.-Y. Bai, H.-B. Zhang, F.-L. Yuan, Y.-F. Chen, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *11*, 472.
[58] D. G. Lahr, B. H. Shanks, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 5467.
[59] D. G. Lahr, B. H. Shanks, *J. Catal.* **2005**, *232*, 386.
[60] Y. Kusunoki, T. Miyazawa, K. Kunimori, K. Tomishige, *Catal. Comm.* **2005**, *6*, 645.
[61] T. Miyazawa, Y. Kusunoki, K. Kunimori, K. Tomishige, *J. Catal.* **2006**, *240*, 213.
[62] T. Miyazawa, S. Koso, K. Kunimori, K. Tomishige, *Appl. Catal. A Gen.* **2007**, *318*, 244.
[63] T. Miyazawa, S. Koso, K. Kunimori, K. Tomishige, *Appl. Catal. A Gen.* **2007**, *329*, 30.
[64] S. Bolado, R. E. Treviño, M. T. García-Cubero, G. González-Benito, *Catal. Comm.* **2010**, *12*, 122.

[65] M. Balaraju, V. Rekha, P. S. Sai Prasad, B. L. A. Prabhavathi Devi, R. B. N. Prasad, N. Lingaiah, *Appl. Catal. A Gen.* **2009**, *354*, 82.
[66] J. Wang, S. Shen, B. Li, H. Lin, Y. Yuan, *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 572.
[67] E. P. Maris, R. J. Davis, *J. Catal.* **2007**, *249*, 328.
[68] A. Alhanash, E. Kozhevnikova, I. Kozhevnikov, *Catal. Lett.* **2008**, *120*, 307.
[69] J. Feng, H. Fu, J. Wang, R. Li, H. Chen, X. Li, *Catal. Comm.* **2008**, *9*, 1458.
[70] J. Feng, J. Wang, Y. Zhou, H. Fu, H. Chen, X. Li, *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 1274.
[71] E. S. Vasiliadou, E. Heracleous, I. A. Vasalos, A. A. Lemonidou, *Appl. Catal. B Environ.* **2009**, *92*, 90.
[72] M. Balaraju, V. Rekha, B. L. A. P. Devi, R. B. N. Prasad, P. S. S. Prasad, N. Lingaiah, *Appl. Catal. A Gen.* **2010**, *384*, 107.
[73] L. Ma, D. He, Z. Li, *Catal. Comm.* **2008**, *9*, 2489.
[74] E. S. Vasiliadou, A. A. Lemonidou, *Org. Process Res. Dev.* **2011**.
[75] C. Montassier, J. C. Ménézo, J. Moukolo, J. Naja, L. C. Hoang, J. Barbier, J. P. Boitiaux, *J. Mol. Catal.* **1991**, *70*, 65.
[76] L. Ma, D. He, *Top. Catal.* **2009**, *52*, 834.
[77] T. Jiang, Y. Zhou, S. Liang, H. Liu, B. Han, *Green Chem.* **2009**, *11*, 1000.
[78] I. Furikado, T. Miyazawa, S. Koso, A. Shimao, K. Kunimori, K. Tomishige, *Green Chem.* **2007**, *9*, 582.
[79] A. Shimao, S. Koso, N. Ueda, Y. Shinmi, I. Furikado, K. Tomishige, *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 540.
[80] Y. Shinmi, S. Koso, T. Kubota, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Appl. Catal. B Environ.* **2010**, *94*, 318.
[81] E. P. Maris, W. C. Ketchie, M. Murayama, R. J. Davis, *J. Catal.* **2007**, *251*, 281.
[82] E. D'Hondt, S. Van de Vyver, B. F. Sels, P. A. Jacobs, *Chem. Comm.* **2008**, 6011.
[83] D. Roy, B. Subramaniam, R. V. Chaudhari, *Catal. Today* **2010**, *156*, 31.
[84] I. Gandarias, P. L. Arias, J. Requies, M. B. Güemez, J. L. G. Fierro, *Appl. Catal. B Environ.* **2010**, *97*, 248.
[85] A. Wawrzetz, B. Peng, A. Hrabar, A. Jentys, A. A. Lemonidou, J. A. Lercher, *J. Catal.* **2010**, *269*, 411.
[86] M. G. Musolino, L. A. Scarpino, F. Mauriello, R. Pietropaolo, *Green Chem.* **2009**, *11*, 1511.
[87] R. B. Mane, A. A. Ghalwadkar, A. M. Hengne, Y. R. Suryawanshi, C. V. Rode, *Catal. Today* **2011**, *164*, 447.
[88] S. Wang, H. Liu, *Catal. Lett.* **2007**, *117*, 62.
[89] Z. Huang, F. Cui, H. Kang, J. Chen, C. Xia, *Appl. Catal. A Gen.* **2009**, *366*, 288.
[90] R. D. Cortright, R. R. Davda, J. A. Dumesic, *Nature* **2002**, *418*, 964.
[91] G. W. Huber, R. D. Cortright, J. A. Dumesic, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1549.
[92] G. W. Huber, J. A. Dumesic, *Catal. Today* **2006**, *111*, 119.
[93] R. Soares, D. Simonetti, J. A. Dumesic, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3982.
[94] R. P. John, G. S. Anisha, K. M. Nampoothiri, A. Pandey, *Biotechnol. Adv.* **2009**, *27*, 145.
[95] S. K. Singh, S. U. Ahmed, A. Pandey, *Process Biochem.* **2006**, *41*, 991.
[96] P. S. Panesar, J. F. Kennedy, D. N. Gandhi, K. Bunko, *Food Chem.* **2007**, *105*, 1.
[97] Y.-J. Wee, J.-N. Kim, H.-W. Ryu, *Food Tech. Biotechnol.* **2006**, *44*, 163.
[98] R. Datta, M. Henry, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **2006**, *81*, 1119.
[99] P. Laopaiboon, A. Thani, V. Leelavatcharamas, L. Laopaiboon, *Bioresource Technol.* **2010**, *101*, 1036.
[100] N. Sasaki, K. Morita, T. Mimitsuka, H. Sawai, K. Yamada*, EP2311969A1*, Toray Industries INC, Japan, **2011**.

[101] J. Schulze, P. Wasserscheid, A. Bösmann, W. Tietz, *US201027322 4A1*, UHDE GMBH, Germany, **2010**.
[102] J. Lunt, *Polym. Degrad. Stabil.* **1998**, *59*, 145.
[103] M. Bicker, S. Endres, L. Ott, H. Vogel, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2005**, *239*, 151.
[104] L. Kong, G. Li, H. Wang, W. He, F. Ling, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2008**, *83*, 383.
[105] S. Zhang, F. Jin, J. Hu, Z. Huo, *Bioresource Technol.* **2011**, *102*, 1998.
[106] A. Onda, T. Ochi, K. Kajiyoshi, K. Yanagisawa, *Catal. Comm.* **2008**, *9*, 1050.
[107] A. Onda, T. Ochi, K. Kajiyoshi, K. Yanagisawa, *Appl. Catal. A Gen.* **2008**, *343*, 49.
[108] J.-R. Huang, W.-S. Li, X.-P. Zhou, *J. Cent. S. Univ. Tech.* **2010**, *17*, 45.
[109] G. Epane, J. C. Laguerre, A. Wadouachi, D. Marek, *Green Chem.* **2010**, *12*, 502.
[110] E. Taarning, S. Saravanamurugan, M. Spangsberg Holm, J. Xiong, R. M. West, C. H. Christensen, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 625.
[111] M. S. Holm, S. Saravanamurugan, E. Taarning, *Science* **2010**, *328*, 602.
[112] R. M. West, M. S. Holm, S. Saravanamurugan, J. Xiong, Z. Beversdorf, E. Taarning, C. H. Christensen, *J. Catal.* **2009**, *269*, 122.
[113] R. S. Disselkamp, B. D. Harris, T. R. Hart, *Catal. Comm.* **2008**, *9*, 2250.
[114] Z. Shen, F. Jin, Y. Zhang, B. Wu, A. Kishita, K. Tohji, H. Kishida, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 8920.
[115] C. A. Ramírez-López, J. R. Ochoa-Gómez, M. Fernández-Santos, O. Gómez-Jiménez-Aberasturi, A. Alonso-Vicario, J. Torrecilla-Soria, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 6270.
[116] A. Yuksel, H. Koga, M. Sasaki, M. Goto, *J. Renew. Sustain. Energy* **2009**, *1*, 033112.
[117] A. Yuksel, H. Koga, M. Sasaki, M. Goto, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 1520.
[118] Y. Shen, S. Zhang, H. Li, Y. Ren, H. Liu, *Chem. Eur. J.l* **2010**, *16*, 7368.
[119] C. S. Callam, S. J. Singer, T. L. Lowary, C. M. Hadad, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11743.
[120] J. L. Dashnau, N. V. Nucci, K. A. Sharp, J. M. Vanderkooi, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 13670.
[121] A. B. Yongye, B. L. Foley, R. J. Woods, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 2634.
[122] S. Sakong, C. Sendner, A. Gross, *J. Mol. Struc.* **2006**, *771*, 117.
[123] C. J. Zhang, P. Hu, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 7182.
[124] S. K. Desai, M. Neurock, K. Kourtakis, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 2559.
[125] J. Greeley, M. Mavrikakis, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7193.
[126] J. Greeley, M. Mavrikakis, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3910.
[127] D. Cao, G. Q. Lu, A. Wieckowski, S. A. Wasileski, M. Neurock, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 11622.
[128] I. N. Remediakis, F. Abild-Pedersen, J. K. Nørskov, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 14535.
[129] G.-C. Wang, Y.-H. Zhou, Y. Morikawa, J. Nakamura, Z.-S. Cai, X.-Z. Zhao, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 12431.
[130] Y.-H. Zhou, P.-H. Lv, G.-C. Wang, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2006**, *258*, 203.
[131] M.-M. Yang, X.-H. Bao, W.-X. Li, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7403.
[132] Y. Choi, P. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13054.
[133] G. C. Wang, Y. H. Zhou, J. Nakamura, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 8.
[134] R. Alcalá, M. Mavrikakis, J. A. Dumesic, *J. Catal* **2003**, *218*, 178.
[135] H.-F. Wang, Z.-P. Liu, *J. Phys. Chem.* **2007**, *111*, 12157.
[136] J.-H. Wang, C. S. Lee, M. C. Lin, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 6681.
[137] H.-F. Wang, Z.-P. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10996.

[138] M. Li, W. Guo, R. Jiang, L. Zhao, X. Lu, H. Zhu, D. Fu, H. Shan, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 21493.
[139] B. N. Zope, D. D. Hibbitts, M. Neurock, R. J. Davis, *Science* **2010**, *330*, 74.
[140] M. Calatayud, A. M. Ruppert, B. M. Weckhuysen, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 10864.
[141] V. Pallassana, M. Neurock, *J. Catal.* **2002**, *209*, 289.
[142] O. Skoplyak, M. A. Barteau, J. G. Chen, *Surf. Sci.* **2008**, *602*, 3578.
[143] M. Salciccioli, W. Yu, M. A. Barteau, J. G. Chen, D. G. Vlachos, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7996.
[144] S. Kandoi, J. Greeley, D. Simonetti, J. Shabaker, J. A. Dumesic, M. Mavrikakis, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 961.
[145] J. K. Nørskov, T. Bligaard, A. Logadottir, S. Bahn, L. B. Hansen, M. Bollinger, H. Bengaard, B. Hammer, Z. Sljivancanin, M. Mavrikakis, Y. Xu, S. Dahl, C. J. H. Jacobsen, *J. Catal.* **2002**, *209*, 275.
[146] P. Ferrin, D. Simonetti, S. Kandoi, E. Kunkes, J. A. Dumesic, J. K. Nørskov, M. Mavrikakis, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5809.
[147] F. Abild-Pedersen, J. Greeley, F. Studt, J. Rossmeisl, T. R. Munter, P. G. Moses, E. Skúlason, T. Bligaard, J. K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 016105.
[148] D. Loffreda, F. Delbecq, F. Vigné, P. Sautet, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8955.
[149] J. K. Nørskov, F. Abild-Pedersen, *Nature* **2009**, *461*, 1223.
[150] M. Salciccioli, Y. Chen, D. G. Vlachos, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 20155.
[151] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244.
[152] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188.
[153] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* **1992**, *64*, 1045.
[154] P. t. Pulay, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *73*, 393.
[155] D. Sheppard, R. Terrell, G. Henkelman, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 10.
[156] P. Dayal, P. Fleurat-Lessard, *to be published.*
[157] G. Henkelman, H. Jonsson, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 7010.
[158] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 558.
[159] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17953.
[160] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758.
[161] Y. Nakagawa, Y. Shinmi, S. Koso, K. Tomishige, *J. Catal.* **2010**, *272*, 191.
[162] S. Laref, F. Delbecq, D. Loffreda, *J. Catal.* **2009**, *265*, 35.

RESUME en français : Cette thèse s'intéresse à la conversion du glycérol en acide lactique (AL) et 1,2-propanediol (1,2-PDO) par catalyse hétérogène. Le mécanisme de la réaction fait débat, particulièrement au sujet de la première étape, qui peut être une déshydratation ou une déshydrogénation. Il est attendu que ces étapes élémentaires soient influencées par le pH et la nature de l'atmosphère. Ces paramètres ont donc été étudiés expérimentalement, en présence d'un catalyseur au rhodium supporté sur charbon. D'autre part, il y avait un manque de connaissances sur le comportement du glycérol à la surface métallique du catalyseur. Une approche théorique sur une surface modèle a donc été mise en œuvre dans le champ de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), pour examiner les étapes élémentaires et calculer les états de transition correspondants. La combinaison de ces études a montré que la déshydrogénation du glycérol en glycéraldéhyde est la première étape de la réaction sur le catalyseur Rh/C en milieu basique sous atmosphère d'hélium et d'hydrogène. Cette étude a ensuite été étendue à un catalyseur iridium supporté sur charbon, qui a mené à de meilleurs rendements en 1,2-PDO et AL. L'utilisation de ce métal supporté sur carbonate de calcium a permis d'améliorer le rendement en AL, mais l'activité est plus faible. Cependant, ce catalyseur s'est révélé relativement actif dans l'eau à pH neutre, ce qui pourrait conduire à une synthèse plus verte de l'AL. Enfin, les aspects prédictifs de la chimie théorique ont été examinés, pour voir si la réactivité de ce polyol complexe (du point de vue de la chimie théorique) pouvait être modélisée par celle d'un monoalcool sur la surface.

TITRE en anglais : CHEMICAL TRANSFORMATION OF GLYCEROL BY HETEROGENEOUS CATALYSIS: THEORETICAL AND EXPERIMENTAL ASPECTS

RESUME en anglais : This thesis reports a study of the heterogeneously catalysed conversion of glycerol into 1,2-propanediol (1,2-PDO) and lactic acid (LA). The mechanism and the first step of the reaction are especially debated, as it can be either dehydration or dehydrogenation. It is expected that these elementary steps can be influenced by pH variations and by the nature of the gas phase. These parameters were consequently investigated experimentally in the presence of a carbon supported rhodium catalyst. On the other hand, there was a lack of knowledge in the behaviour of glycerol at the surface of the metallic catalyst. A theoretical approach on a model Rh(111) surface was thus implemented in the framework of Density Functional Theory (DFT) to look over the elementary reactions and to calculate the corresponding transition states. The combination of experimental and theoretical results has shown that dehydrogenation into glyceraldehyde is the first step of the reaction on the Rh/C catalyst in basic media under He or H_2 atmosphere. The study was then extended to carbon supported iridium catalyst that lead to the best 1,2-PDO and LA yields. The use of iridium catalyst supported on calcium carbonate allowed obtaining higher yields in LA, but catalytic performances were lower. This latter catalyst was surprisingly quite active when performing the reaction in neutral water, which provides opportunities for a greener synthesis of LA. Last, the predictive aspects of the theoretical chemistry were investigated to determine whether the reactivity of this polyalcohol can be modelized by the reactivity of a simpler monoalcohol on the surface.

DISCIPLINE : CHIMIE

MOTS-CLES : Glycérol ; Catalyse hétérogène ; Hydrogénolyse ; DFT ; Surface ; Acide lactique ; Corrélation ; Phase aqueuse.

INTITULE ET ADRESSE DE L'U.F.R. OU DU LABORATOIRE : IRCELYON, UMR 5256 CNRS-Université Lyon 1, 2 Avenue Albert Einstein, 69626 Villeurbanne. ENS Lyon, Laboratoire de Chimie, UMR CNRS 5182, 46 Allée d'Italie, 69364 Lyon Cedex 07