Transformation de polyols biosourcés par hydrogénolyse en phase aqueuse

Maxime Rivière

▶ **To cite this version:**

Maxime Rivière. Transformation de polyols biosourcés par hydrogénolyse en phase aqueuse. Chimie analytique. Université de Lyon, 2017. Français. NNT : 2017LYSE1200 . tel-01845019

HAL Id: tel-01845019

https://theses.hal.science/tel-01845019

Submitted on 20 Jul 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre NNT : 2017LYSE1200

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale de Chimie de l'Université de Lyon
ED 206

Spécialité de doctorat : Chimie

Soutenue publiquement le 18/10/2017, par :
Maxime Rivière

Transformation de polyols biosourcés par hydrogénolyse en phase aqueuse

---

Devant le jury composé de :

Prof. Anne GIROIR-FENDLER	IRCELYON, UCBL1, Lyon	Présidente du jury
Dr. Laurence VIVIER	IC2MP, Univ. Poitiers, Poitiers	Rapporteure
Prof. Sébastien PAUL	UCCS, Ecole Centrale, Lille	Rapporteur
Dr. Michèle BESSON	IRCELYON, CNRS, Lyon	Directrice de thèse
Dr. Catherine PINEL	IRCELYON, CNRS, Lyon	Co-directrice de thèse
Dr. Damien DELCROIX	IFP Energies nouvelles	Examinateur
Dr. Noémie PERRET	IRCELYON, CNRS, Lyon	Invitée

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université	**M. le Professeur Frédéric FLEURY**
Président du Conseil Académique	M. le Professeur Hamda BEN HADID
Vice-président du Conseil d'Administration	M. le Professeur Didier REVEL
Vice-président du Conseil Formation et Vie Universitaire	M. le Professeur Philippe CHEVALIER
Vice-président de la Commission Recherche	M. Fabrice VALLÉE
Directrice Générale des Services	Mme Dominique MARCHAND

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard	Directeur : M. le Professeur G. RODE
Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux	Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON
Faculté d'Odontologie	Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques	Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation	Directeur : M. X. PERROT
Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directeur : Mme la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies	Directeur : M. F. DE MARCHI
Département Biologie	Directeur : M. le Professeur F. THEVENARD
Département Chimie Biochimie	Directeur : Mme C. FELIX
Département GEP	Directeur : M. Hassan HAMMOURI
Département Informatique	Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE
Département Mathématiques	Directeur : M. le Professeur G. TOMANOV
Département Mécanique	Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID
Département Physique	Directeur : M. le Professeur J-C PLENET
UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives	Directeur : M. Y. VANPOULLE
Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon	Directeur : M. B. GUIDERDONI
Polytech Lyon	Directeur : M. le Professeur E. PERRIN
Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique	Directeur : M. G. PIGNAULT
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. le Professeur C. VITON
Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education	Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE
Institut de Science Financière et d'Assurances	Directeur : M. N. LEBOISNE

Remerciements

Ces travaux ont été réalisés à l'Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON), unité mixte de recherche (UMR) 5256 Université Claude Bernard Lyon 1 - CNRS au sein de l'équipe Chimie Durable du Fondamental à l'Application (CDFA) en collaboration avec l'IFP Energies nouvelles.

Je souhaite tout d'abord remercier Laurence VIVIER, Maître de conférences à l'Université de Poitiers et Sébastien PAUL, Professeur à l'Ecole Centrale de Lille, d'avoir accepté de juger et d'être rapporteurs de cette thèse. Je remercie également Anne GIROIR-FENDLER, Professeure à l'Université Claude Bernard Lyon 1 et Damien DELCROIX, Ingénieur de Recherches à l'IFP Energies Nouvelles, qui m'ont fait l'honneur de faire partie de ce jury.

Je tiens particulièrement à adresser mes sincères remerciements à mes directrices de thèse Michèle BESSON et Catherine PINEL, Directrices de Recherches CNRS, qui ont fait preuve d'une grande disponibilité et m'ont honoré de leur bienveillance sans commune mesure durant ces trois années de thèse. Leurs connaissances scientifiques et leur rigueur ont été une véritable source d'inspiration pour moi. Je remercie également Noémie PERRET, Chargée de Recherches CNRS, d'avoir suivi ce projet de près en dispensant de précieux conseils et d'inestimables encouragements. Je remercie aussi Amandine CABIAC pour son suivi tout au long de la thèse et Damien DELCROIX pour ses propositions et ses observations pendant la période de rédaction.

Je souhaite également remercier Salma GRATI et Florian DESVIGNES qui ont participé à ce projet au cours de leur stage de fin d'année à l'IUT.

De nouveau, je tiens à adresser mes remerciements à Anne GIROIR-FENDLER pour la confiance qu'elle m'a accordée dans l'exercice de l'Activité Complémentaire d'Enseignement que j'ai pu accomplir avec plaisir au sein de son équipe pédagogique.

Mes remerciements vont ensuite à l'ensemble des services scientifique, technique, informatique et administratif pour leur bonne humeur et leur disponibilité au cours de ces trois

années. Un remerciement particulier est adressé aux membres de l'atelier qui n'ont jamais hésité à venir à notre rescousse ; sans oublier, Pascale et Noëlle pour leur gentillesse et leur expertise en analyses élémentaires et texturales, Yoann et Françoise pour leur aide dans le traitement des analyses DRX ainsi que Chantal pour sa disponibilité pendant les analyses μ-GC.

Je tiens également à remercier les membres de l'équipe CDFA dans laquelle j'ai évolué et plus particulièrement les membres, anciens et nouveaux, du 2ème Niveau où l'entraide et la camaraderie étaient de mise. Mes remerciements vont ensuite aux nombreuses personnes que j'ai pu rencontrer tout au long de mon séjour à l'institut qui au fur et à mesure sont devenues plus que des collègues, notamment grâce aux fameux évènements ATEC. Je garderai également en mémoire, en autres, ces moments en suspens autour d'une planche apéro.

Enfin, je remercie Claudie, ma famille et mes amis d'avoir été présents pendant ces trois années de thèse.

Abstract

The synthesis of ethylene and propylene glycols from renewables is a great challenge for a green chemistry. The hydrogenolysis of alditols (i.e. xylitol and sorbitol) from lignocellulosic biomass into glycols is an interesting process. This reaction was investigated in aqueous media under harsh operating conditions (200°C; 60 bar H_2) over Ru-based heterogeneous catalyst (i.e. 3%Ru/C) and a homogeneous basic promotor (i.e. $Ca(OH)_2$). The kinetic studies revealed that several reactions can occur such as epimerization, decarbonylation or retro-aldol. An optimal molar ratio $R_{mol}(^{OH^-}/_{alditol})$ of 0.13 led to the highest selectivities to glycols (55%) and glycerol (15%) with an activity of 93 h^{-1}. Beyond this ratio, lactate was principally produced at the detriment of propylene glycol. Bifunctional catalysts (Ru/basic oxide/C) were synthetized in order to perform this reaction in neutral conditions. 3%Ru/MnO(19%)/C showed a high activity (384 h^{-1}) and high selectivities to glycols (37%) and glycerol (17%). However, Mn leaching occurred during the reaction (70%) due to the production of small amounts of carboxylates. The use of binary solvent H_2O: ROH with ROH: MeOH; EtOH; 1-PrOH and 1-BuOH, enhanced the Ru/MnO/C behavior with selectivities to glycols and glycerol up to 70% in spite of carbon deposits on the catalysts. Mn-based mixed oxide catalysts in the presence of Ru (i.e. Ru-MnO_X-Al) were synthetized and led to high selectivities to glycols and glycerol (60%) with an average activity of 60 h^{-1}. The stability of these catalysts was enhanced at low substrate concentration.

Keywords: Biomass; Hydrogenolysis; Xylitol; Glycols; Glycerol; Heterogeneous catalyst; Ruthenium; Manganese.

Résumé

Avec une production de 30Mt/an à partir de ressources fossiles, synthétiser de l'éthylène glycol et du propylène glycol à partir de ressources renouvelables est un défi pour une chimie durable. L'hydrogénolyse des alditols (xylitol et sorbitol) issus de la biomasse lignocellulosique en glycols est une possibilité. Cette réaction a été effectuée en milieu aqueux dans des conditions opératoires sévères (200°C ; 60 bar H_2) en présence d'un catalyseur hétérogène à base de ruthénium (3%Ru/C) et d'une base homogène ($Ca(OH)_2$). Après avoir fait l'étude détaillée des différents mécanismes intervenant au cours de la réaction (épimérisation, décarbonylation, rétro-aldolisation, etc.), nous avons déterminé un ratio molaire permettant d'obtenir une activité de 93 h^{-1} et une forte sélectivité en glycols (55%) et en glycérol (15%). Au-delà de ce ratio, le lactate est produit majoritairement au détriment du propylène glycol. Des catalyseurs bifonctionnels (Ru/oxyde basique/C) ont été développés pour s'affranchir de la base homogène. Le catalyseur 3%Ru/MnO(19%)/C présente une forte activité (384 h^{-1}) pour une sélectivité en glycols et en glycérol de 35% et 17%. Cependant une lixiviation du Mn se produit au cours de la réaction en raison de la production de faibles quantités de carboxylates. L'utilisation d'un solvant binaire H_2O : ROH (ROH : MeOH ; EtOH ; 1-PrOH et 1-BuOH) en présence d'un catalyseur Ru/MnO/C, a permis d'augmenter les sélectivités en glycols et glycérol jusqu'à 70%. Cependant le dépôt d'espèces carbonées en surface désactive le catalyseur. Des catalyseurs d'oxydes mixtes à base de Mn (ex. : Ru-MnO_X-Al) ont également permis d'augmenter la sélectivité en glycols et glycérol jusqu'à 60% pour une activité de 60 h^{-1} tout en limitant la lixiviation du Mn.

Mots clés : Biomasse ; Hydrogénolyse ; Xylitol ; Glycol ; Glycérol ; Catalyse hétérogène ; Ruthénium ; Manganèse

Sommaire

Introduction Générale 1

Chapitre 1 : Étude Bibliographique 5

I Synthèse des glycols à partir des ressources fossiles 5

I.1 Éthylène glycol 6
I.2 Propylène glycol 8

II De la biomasse aux polyols 11

II.1 Biomasse lignocellulosique, source de carbone 11
II.2 Procédés de prétraitements et d'hydrolyse des polysaccharides 15
II.3 Des aldoses aux alditols par catalyse hétérogène 18

III Hydrogénolyse des polyols en phase aqueuse 23

III.1 Mécanismes impliqués dans l'hydrogénolyse des polyols 24
III.2 Catalyseurs hétérogènes non-nobles : Nickel 31
III.3 Catalyseurs hétérogènes non-nobles : Cuivre 41
III.4 Catalyseurs hétérogènes à base de métaux nobles 45
III.5 Influence des conditions opératoires en présence d'un catalyseur à base de Ru 51

IV Conclusion partielle 56

Chapitre 2 : Partie expérimentale 59

I Origine de l'ensemble des produits utilisés 59

II Synthèse des catalyseurs 60

II.1 Nomenclature des catalyseurs synthétisés 61
II.2 Méthodes de synthèse des catalyseurs 61

III Techniques physico-chimiques de caractérisation des catalyseurs 66

III.1 Analyse élémentaire par ICP-OES 66

III.2 Isothermes de physisorption de N_2 67
III.3 Diffractométrie de rayons X 69
III.4 Microscopie électronique à transmission 71
III.5 Désorption thermoprogrammée d'une molécule sonde 72
III.6 Analyse thermogravimétrique sous air 73

IV Protocole du test catalytique 75

IV.1 Dispositif expérimental 75
IV.2 Mode opératoire 76

V Méthodes d'analyses des réactifs et produits 77

V.1 Mesure du pH 77
V.2 Analyse chromatographique en phase liquide à haute performance (CLHP) 77
V.3 Analyse chromatographique en phase gaz (µ-GC) 79
V.4 Analyse du carbone organique total en phase liquide (COT) 80

VI Expression des résultats 80

Chapitre 3 : Hydrogénolyse des alditols sur Ru/C en milieu aqueux 85

I Caractérisation des catalyseurs 85

II Evaluation des performances catalytiques en hydrogénolyse du xylitol 89

II.1 Tests à blanc 90
II.2 Hydrogénolyse du xylitol sur Ru/C en milieu neutre 90
II.3 Hydrogénolyse du xylitol sur Ru/C en milieu basique 97
II.4 Influence de la quantité du promoteur $Ca(OH)_2$ 106

III Evaluation des performances catalytiques en hydrogénolyse du sorbitol 109

III.1 Hydrogénolyse du sorbitol en milieu neutre 110
III.2 Hydrogénolyse du sorbitol en milieu basique 113

IV Conclusion partielle 118

Chapitre 4 : Les catalyseurs bifonctionnels Ru/MOx/C 121

I Caractérisation des catalyseurs bifonctionnels 121

I.1 Catalyseurs 3%Ru/MO_X(3 – 5%)/C 121
I.2 Catalyseurs 3%Ru/MnO(1 – 19%)/C et 3%Ru/MnO_X 128

II Evaluation des performances catalytiques en hydrogénolyse du xylitol 130

II.1 En milieu basique $Ca(OH)_2$ 130
II.2 En milieu neutre 131
III Effet de la promotion du Mn 133
III.1 Influence de la teneur en Mn 133
III.2 Influence de l'espèce de Mn 135
III.3 Stabilité du Mn 136
IV Evaluation des performances catalytiques en hydrogénolyse direct du xylose 141
IV.1 Tests à blanc 143
IV.2 Comparaison des substrats xylitol et xylose 143
IV.3 Rôle des sites du catalyseur Ru/MnO/C 145
IV.4 Influence des conditions de température et de pression 146
V Conclusion partielle 151

Chapitre 5 : Influence du solvant en présence de Ru/MnO/C 153

I Choix des solvants 153
II Effet de la polarité d'un solvant à 10%vol. dans l'eau 156
II.1 Solvant aprotique et apolaire : 1,4-dioxane 156
II.2 Solvant protique : alcool R-OH 158
III Impact du solvant ROH et des intermédiaires sur la désactivation catalytique 163
III.1 Effet des catalyseurs sur la consommation du MeOH 163
III.2 Influence du pourcentage de MeOH dans le mélange MeOH : H_2O 164
III.3 Influence de l'aldéhyde et du méthyl xyloside 167
IV Alcool primaire vs secondaire (1-PrOH et 2-PrOH) 169
V Conclusion partielle 173

Chapitre 6 : Les catalyseurs à base d'oxydes mixtes et de Ru 175

I Caractérisation des catalyseurs 176
I.1 Catalyseurs Ru/CeO_2, Ru/HAP et Ru/pérovskites 176
I.2 Catalyseurs d'oxydes mixtes à base de Mn 179
II Criblage des différents supports Ru/oxydes en hydrogénolyse du xylitol 191
II.1 Evaluation des performances catalytiques 191
II.2 Stabilité des catalyseurs 192

III Evaluation des performances catalytiques des oxydes mixtes à base de Mn en hydrogénolyse du xylitol 195

III.1 Influence des méthodes de synthèses 196

III.2 Influence des dopants Al ; Zn ; Ti ; Zr 199

III.3 Influence des conditions opératoires 201

IV Conclusion partielle 208

Conclusion générale 211

Liste des publications et communications internationales 215

Annexe 1 : Chromatogrammes obtenus en µ-GC 217

Annexe 2 : Solubilité de l'hydrogène dans des solvants en fonction de la pression et de la température 218

Annexe 3 : Comparaison de deux méthodes d'analyses DRX sur Ru-MnO_X-Al-A 221

Annexe 4 : Profils des désorptions thermoprogrammées de CO_2 et NH_3 sur des catalyseurs d'oxydes mixtes 222

Références Bibliographiques 223

Liste des abréviations

ACV : analyse du cycle de vie d'un composé
ATG : analyse thermogravimétrique
ATD : analyse thermodifférentielle
$BC_{T.}$: bilan carbone total
BDO : butanediol
BET : surface spécifique d'un catalyseur par la méthode Brunauer Emett et Teller
1-BuOH : 1-butanol
$Ca(OH)_2$: hydroxyde de calcium
CLHP : chromatographie en phase liquide à haute performance
CNTP : conditions normales de température et pression
CO_2-TPD : analyse de désorption thermoprogrammée du CO_2
Conv. : conversion
COT : carbone organique total
DCE : demande cumulée d'énergie
DHA : dihydroxyacétone
DRX : diffractométrie de rayon X
EG : éthylène glycol
EO : oxyde d'éthylène
ERY : érythritol
ESS : indicateur environnement santé et sécurité d'une molécule
EtOH : éthanol
ex. : exemple
FA : formate
µ-GC : micro-chromatographie en phase gaz
GEO : glycéraldéhyde
GOA : glycolaldéhyde
GLY : glycérol
HAP : hydroxyapatite
2-HBA : 2-hydroxybutyrate
HCOH : formaldéhyde
ICP-OES : inductively coupled plasma – optical emission spectroscopy

IFPEN : IFP Energies nouvelles
IMP_{LIQ} : imprégnation en phase liquide
IMP_{SUCC} : imprégnations successives en phase liquide
IMP_{HN} : imprégnation par humidité naissante
IUPAC : international union of pure and applied chemistry
JCPDS : joint commitee on powder diffraction standards
LA : lactate
MeOH : méthanol
MET : microscopie électronique à transmission
n.d : non détecté
n.m. : non mesuré
%pds. : pourcentage en poids
PG : propylène glycol
PO : oxyde de propylène
1-PrOH : 1-pronanol
2-PrOH :2-pronanol
PVDF : poly(fluorure de vinylidène)
Rdt. : rendement
RID : détecteur réfractométrique
R-OH : mono-alcool
R-COOH : acide carboxylique
Sél. : sélectivité
TCD : détecteur à conductivité thermique
THR : thréitol
tpm : tour par minute
TPR : réduction en température programmée
U.A : unité arbitraire
%vol. : pourcentage en volume

Introduction Générale

Utilisé comme source d'énergie et comme matière première pour la chimie de spécialité et pour la synthèse de nombreux polymères, le pétrole est depuis la fin du XIXème siècle le moteur de l'élévation de nos conditions de vie.

Dans son rapport annuel de 2016[1], L'Agence de l'Energie des Etats-Unis (*The U.S. Energy Information Administration*) projette une augmentation de la consommation de pétrole de 40% à l'horizon 2040, passant d'une consommation totale de 87 à 120 millions de barils par jour. Cette croissance est notamment due à la consommation des pays non-membres de l'O.C.D.E. (Organisation de Coopération et de Développement Économique) (**Figure 1**).

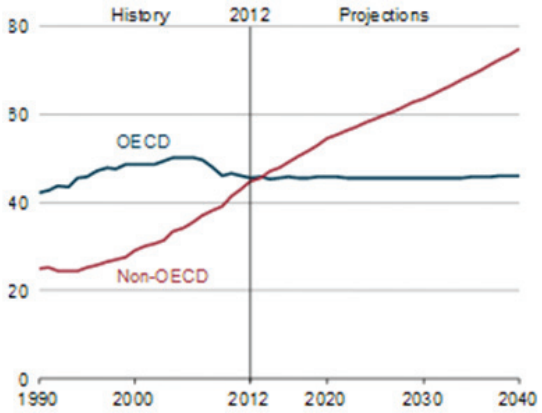


Figure 1 : Consommation de pétrole des pays membres de l'O.C.D.E. et non-O.C.D.E. de 1990 à 2040 (en millions de barils par jour).[1]

Dans ce contexte, soutenues par une volonté internationale de « promouvoir l'atténuation des émissions de gaz à effet de serre tout en favorisant le développement durable »[2] tel que

retranscrit dans l'Accord de Paris du 12 Décembre 2015 adopté par 194 pays pendant la C.O.P.21 (*Conference Of Parties* - Conférence des Parties), de nouvelles technologies se développent au sein des secteurs public et privé pour suppléer la consommation de pétrole en se reportant sur d'autres ressources carbonées renouvelables.

La valorisation de la biomasse est l'une de ces alternatives, car elle est capable d'être convertie en molécules plateformes pour l'industrie chimique, et en carburants appelés biocarburants.[3] Le terme « biomasse » est défini par l'ensemble des organismes vivants présents sur Terre. Concernant la valorisation de la biomasse, elle se réfère plus précisément à l'utilisation des composés organiques d'origine végétale ou animale issus du bois, de l'agriculture et de ses résidus, des macro et micro-algues ou des déchets en incluant les déchets végétaux et animaliers.[4] La biomasse dite « de première génération », provenant de la transformation de la betterave, de la canne à sucre, de l'amidon du blé et du maïs pour les sucres ou encore du colza pour les triglycérides, tend à se réduire car des risques de concurrence avec les usages alimentaires sont apparus. Le développement de la biomasse de « seconde génération », la biomasse lignocellulosique issue de la transformation de la paille, des déchets forestiers et de la papeterie permet de produire des sucres sans rentrer en compétition avec l'alimentation tandis que celle de « troisième génération » à partir des algues a permis d'obtenir les triglycérides.

À partir de la biomasse lignocellulosique, 12 molécules « plateformes » bio-sourcées ont été recensées par le département américain de l'énergie en 2004 (U.S. D.O.E. - *Department Of Energy*) comme étant prioritaires dans la production de molécules à hautes valeurs ajoutées.[5] Le sorbitol et le xylitol (**Figure 2**) en font partie et sont obtenus en grandes quantités par l'hydrogénation des sucres glucose et xylose, contenus tous deux dans la cellulose et les hémicelluloses de cette biomasse.

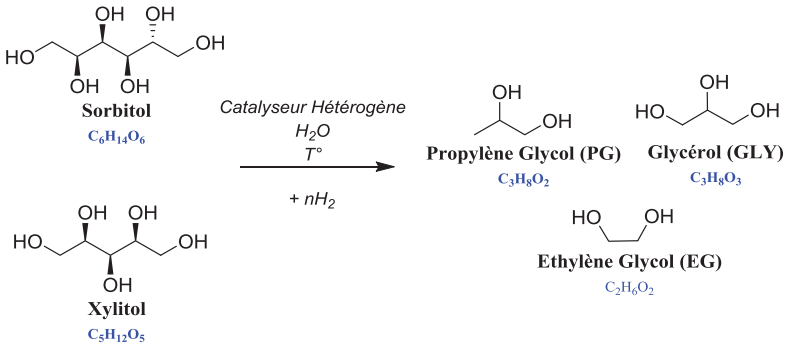


Figure 2 : Hydrogénolyse C-C du sorbitol et du xylitol en glycols et glycérol.

Leurs nombreuses molécules dérivées peuvent être obtenues par quatre voies principales de transformation : i) la déshydratation, ii) l'oxydation, iii) l'hydrogénolyse C-O et iv) l'hydrogénolyse C-C (**Figure 2**). Ces dernières années, les travaux de recherches ont tenté d'optimiser ces différents procédés afin de proposer une chimie bio-sourcée concurrentielle avec la pétrochimie en tirant profit de la richesse des fonctionnalités chimiques contenues dans ces molécules plateformes.

Ce travail de thèse s'inscrit dans cet objectif en étudiant les mécanismes impliqués dans la réaction d'hydrogénolyse C-C par catalyse hétérogène du sorbitol et du xylitol en glycols tels que l'éthylène glycol (EG), le propylène glycol (PG) et le glycérol (GLY) en milieu aqueux (**Figure 2**). Il faut remonter aux années 1950 pour trouver la première étude sur la production de glycols et GLY à partir du sorbitol et celle-ci avait déjà pour objectif de valoriser les déchets agricoles lignocellulosiques.[6]

Le premier chapitre de ce manuscrit sera consacré à l'étude bibliographique. Nous rendrons compte des nombreux travaux consacrés à l'utilisation des différentes familles de catalyseur, leurs stabilités hydrothermales respectives ainsi que les conditions expérimentales pouvant affecter l'activité catalytique et les sélectivités en produits cibles. Nous détaillerons alors les voies de recherches choisies pour ce travail de thèse.

Dans le deuxième chapitre il sera fait état de la description de l'ensemble des méthodes expérimentales employées pour la préparation et la caractérisation des catalyseurs, du mode opératoire des tests catalytiques et des analyses effectuées.

Les résultats de cette thèse seront ensuite organisés en quatre chapitres. Tout d'abord, nous étudierons le mécanisme d'hydrogénolyse des alditols (xylitol et sorbitol) sur un catalyseur monométallique Ru/C en milieu basique ou neutre. Puis, nous développerons, dans le chapitre suivant, le comportement des catalyseurs bifonctionnels $Ru/MO_X/C$ et le caractère spécifique de Ru/MnO/C sur la conversion du xylitol et du xylose en milieu neutre. Ensuite, la comparaison de différents solvants polaires ou apolaires fera l'objet d'un chapitre. Et enfin, l'utilisation de catalyseurs à base d'oxydes mixtes sera examinée dans le dernier chapitre où le catalyseur Ru-MnO-Al présente des sélectivités en glycols importantes.

Chapitre 1
Etude Bibliographique

L'étude bibliographique comprend trois parties. Après un bref résumé des différentes synthèses actuelles des produits cibles à partir de ressources fossiles, nous décrirons la structure chimique de la biomasse lignocellulosique et ses voies de transformation permettant d'obtenir les polyols sorbitol et xylitol à partir de leur sucre respectif. Enfin, nous ferons l'état de l'art des travaux sur la réaction d'hydrogénolyse des polyols en phase aqueuse.

I Synthèse des glycols à partir des ressources fossiles

Les glycols sont des diols composés d'une chaîne saturée carbonée dans laquelle les deux groupements hydroxyles sont portés par des atomes de carbone différents. Cette famille a été baptisée par le chimiste français Charles-Adolphe Wurtz en 1859 « pour marquer la double analogie qui les relie à la glycérine d'une part et à l'alcool de l'autre ».[7] Cette définition prend d'ailleurs tout son sens lorsque les glycols sont utilisés, dans les réactions d'estérification ou d'éthérification, comme des alcools simples pouvant réagir successivement sur les deux fonctions alcools. Il synthétisa, sans donner d'information sur les différents isomères, les quatre premiers glycols (diols) : l'éthylène glycol (qu'il nomma le glycol ordinaire), le propylène glycol (propylglycol), le butanediol (butylglycol) et le pentanediol (amylglycol).

Les deux glycols les plus simples, l'EG et le PG, sont les molécules cibles de cette thèse. Du fait de leur structure moléculaire présentant des diols vicinaux, ils ont des propriétés physico-chimiques sensiblement similaires dont les principales sont exposées dans le **Tableau 1**. Ils sont

incolores et sans odeur, faiblement volatils et sont des liquides hygroscopiques avec une faible viscosité.[8]

Tableau 1 : Propriétés physico-chimiques de l'éthylène glycol et du propylène glycol.[9–11]

	Éthylène Glycol	**Propylène Glycol**
Formule Brute	$C_2H_6O_2$	$C_3H_8O_2$
Masse Molaire [g.mol^{-1}]	62,07	76,09
Point d'ébullition [°C]	197,6	187,3
Point de fusion [°C]	-13	-50
Densité [g.cm^{-1}]	1,099	1,039
Viscosité à 20°C [x10^{-3}Pa.s]	19,8	60
Pression de vapeur saturante à 20°C [Pa]	7,5	10,6
Solubilité aqueuse	Complète	Complète

I.1 Éthylène glycol

L'éthylène glycol (nom IUPAC : éthane-1,2-diol) est le plus simple des diols. Il n'est pas toxique en tant que tel. Néanmoins, une fois ingéré dans l'organisme, il est rapidement métabolisé en acide glyoxylique puis en acide oxalique qui, lui, devient toxique en présence de calcium puisqu'il peut précipiter et entraîner potentiellement des calculs rénaux.[12]

En 2014, la demande mondiale d'EG avoisinait les 28 millions de tonne avec une estimation d'augmentation de 5 – 10% par an.[13]

Les domaines d'application de l'EG sont divers et variés. D'une part, le point de fusion du mélange est abaissé à – 55°C lorsqu'il est mélangé à hauteur de 70%vol. dans l'eau.[14] Cela fait de ce mélange un excellent liquide de refroidissement utilisé dans de nombreux secteurs tels que l'aéronautique ou l'automobile[8], lesquels consomment une grande partie de sa production. D'autre part, ses deux groupements hydroxyles vicinaux réactifs sont des atouts pour les réactions de polycondensation ou de polyestérification. Il est donc utilisé comme précurseur dans les procédés produisant des polyuréthanes et des polyesters comme le polytéréphtalate d'éthylène (PET) et le poly(succinate d'éthylène) (PES) qui se révèle être un polymère biodégradable.[15]

D'autres applications en électrochimie se développent autour d'une nouvelle génération prometteuse de pile à combustible, la DEGFC (*Direct Ethylene Glycol Fuel Cell*). Son fonctionnement consiste à électro-oxyder, sous l'action d'un catalyseur à base de platine en milieu aqueux acide, l'éthylène glycol en dioxyde de carbone (CO_2) pour libérer 10 protons H^+ et 10 électrons e^-.[16]

L'EG est essentiellement produit par le procédé d'hydratation à haute température de l'oxyde d'éthylène (EO) issu de l'oxydation directe de l'éthylène en présence d'un catalyseur à base d'argent.[17] La réaction d'hydratation de l'EO en EG peut entraîner une polymérisation de l'EG par ses fonctions hydroxyles terminales, capables d'ouvrir l'époxyde EO pour former le di-éthylène glycol (DEG) et *in fine* le poly(éthylène glycol) (PEG) (**Figure 3**).

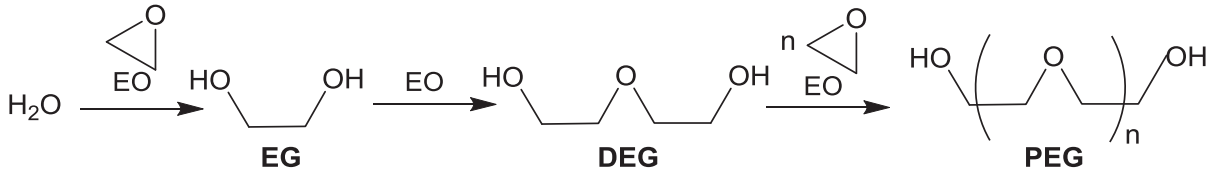


Figure 3 : Hydratation en série de l'oxyde d'éthylène en éthylène glycol et sous-produits.

Le premier moyen d'éviter cette réaction en chaîne est d'utiliser de l'eau en large excès.[18] Le second consiste à ajouter un catalyseur homogène ou hétérogène qui permet à la fois d'empêcher la polymérisation et d'améliorer la sélectivité en EG tout en abaissant la quantité d'eau et la température.[10,19,20]

Des catalyseurs acido-basiques sont principalement employés dans l'hydratation de l'EO. En catalyse homogène, Van Hal *et coll.*[21], ont montré en 2007 que l'ajout d'une base comme l'éthylènediamine (EDA, pKa 10) ou d'un acide faible comme le sel d'éthylène diamine tétraacétate de sodium (Na_2EDTA, pKa 6,2) permettait d'améliorer l'hydratation de l'EO. En milieu acide, la réaction est initiée par une protonation d'EO en intermédiaire EOH^+ qui réagit ensuite avec le nucléophile H_2O pour former le glycol et libérer le proton H^+ en fin de cycle catalytique. En milieu basique, un mécanisme S_N2 a lieu où la base nucléophile attaque EO pour former un glycol chargé négativement puis récupère un proton de H_2O pour former le glycol. Ils ont mis en évidence que le pH optimal se situe autour de 3 – 6 pour la catalyse acide et 7,5 – 10

pour celle basique. Des pH plus extrêmes augmentent alors l'activité catalytique mais entraînent des plus fortes sélectivités en DEG et TEG au détriment de celle en EG.[22]

En catalyse hétérogène, Shell utilise depuis 1979 le catalyseur résine acide Nafion© sur silice (SiO_2) présentant de fortes sélectivités en EG (94%) pour de faibles températures (50 – 110 °C).[23] Plus récemment, l'utilisation d'un oxyde métallique mixte de Nb_2O_5/α-Al_2O_3 conduit à une sélectivité très proche avec 91% à 150°C.[24] Le **Tableau 2** regroupe une partie des études réalisées pour l'hydratation de l'EO en EG.

Tableau 2 : Hydratation de l'oxyde d'éthylène (EO) en éthylène glycol (EG).

Catalyseur	Température de réaction [°C]	Rapport molaire H_2O/EO	Conversion EO [%]	Sélectivité EG [%]	Réf.
-	200	20 – 25	n.c.	89	[20]
Ethylène diamine (EDA)	100	4	100	92	[21]
Na_2EDTA	100	4	100	86	[21]
Solution tampon HCOONa-HCOOH	120	10	100	96	[22]
Nafion© XR (6%)/SiO_2	50 – 110	10	94	94	[23]
Nb_2O_5/α-Al_2O_3	150	22	100	91	[24]

I.2 Propylène glycol

Le propylène glycol (nom IUPAC : propane-1,2-diol) est une chaîne saturée de trois atomes de carbone avec deux groupements hydroxyles en 1,2-position. Le carbone en 2-position est un carbone asymétrique, il se présente donc sous la forme de deux énantiomères. Toutefois, un mélange racémique du propylène glycol est obtenu à partir des voies de synthèses industrielles.

À la différence de l'EG, le propylène glycol (PG) est reconnu comme peu toxique pour l'homme.[25] En plus d'être utilisé en faible quantité comme additif alimentaire (E1520) ou dans les secteurs cosmétiques et pharmaceutiques, il est l'un des réactifs dans la production de résines de polyesters insaturés.[26] En outre, il est de plus en plus utilisé comme fluide fonctionnel de transfert de chaleur et antigel où le PG a vocation à remplacer l'EG en raison de sa non-toxicité.[27,28] En 2013, sa production mondiale représentait un volume modéré d'un peu plus d'un

millions de tonnes par an mais son potentiel économique permet d'envisager un doublement de la production dans un futur proche.[29,30]

De la même manière que la production de l'EG, le principal procédé utilisé pour sa production est l'hydratation de l'oxyde de propylène (PO) (**Figure 4**). Les rendements de ce procédé atteignent 95% avec une faible quantité de sous-produits issus de la réaction de polymérisation, comme le di-propylène glycol et tri-propylène glycol en ratio 100 :10 :1.[31]

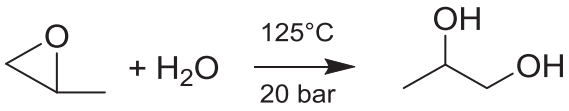


Figure 4 : Hydratation de l'oxyde de propylène en propylène glycol.[27]

L'étape clef est plutôt en amont du procédé d'hydratation avec la production d'oxyde de propylène à partir de propylène. En 1993, 90% de la production mondiale du PO était assurée par deux industries : Arco Chemicals, avec le procédé d'hydroperoxyde d'éthylbenzène en oxyde de propylène/monomère de styrène (PO/SM)[32], et Dow Chemical Company, avec le procédé à la chlorhydrine connu pour être également l'ancien procédé de production de EO.[17]

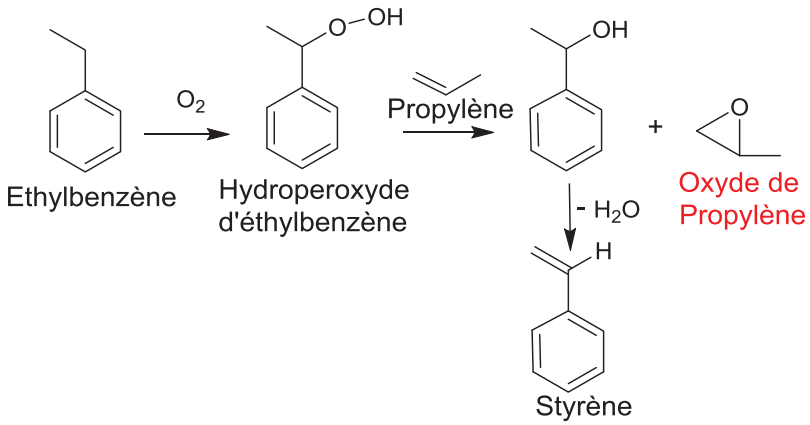


Figure 5 : Procédé de transformation de l'hydroperoxyde d'éthylène en oxyde de propylène (PO) et styrène selon Arco Chemicals.[32]

La première étape du procédé d'Arco Chemicals est l'oxydation de l'éthylbenzène à 135 – 145°C pour former de l'hydroperoxyde d'éthylbenzène (**Figure 5**). Ce composé réagit ensuite avec

le propylène en présence d'un catalyseur homogène de molybdène à 95 – 115°C formant ainsi du PO et du 1-phényléthanol. Puis, en présence d'un catalyseur acide paratoluènesulfonique (APTS) à 200 – 230°C, la déshydratation du 1-phényl éthanol se produit et forme du styrène qui est ensuite valorisé.

Le second procédé, optimisé par Dow Chemical Company, représente 42% en termes de volume de production (**Figure 6**). C'est d'ailleurs grâce à ce procédé que C-A. Wurtz synthétisa pour la première fois l'oxyde d'éthylène à la fin du XIX^{ème} siècle. Premièrement, le propylène réagit avec l'acide hypochloreux à 35 – 50°C pour former un mélange de α- et de β-chloropropanol (majoritaire). Ensuite, en milieu fortement alcalin et à température ambiante, ces deux alcools forment du PO mais aussi une grande quantité des co-produits NaCl et H_2O. En effet, pour 1 kg de PO produit, 30 à 60 kg de saumure sont formés et entre 1,35 à 1,5 kg de chlore sont consommés. Malgré des conditions opératoires relativement douces, le coût du traitement représente un inconvénient non négligeable sur le coût total de production du PO.[17,27,33]

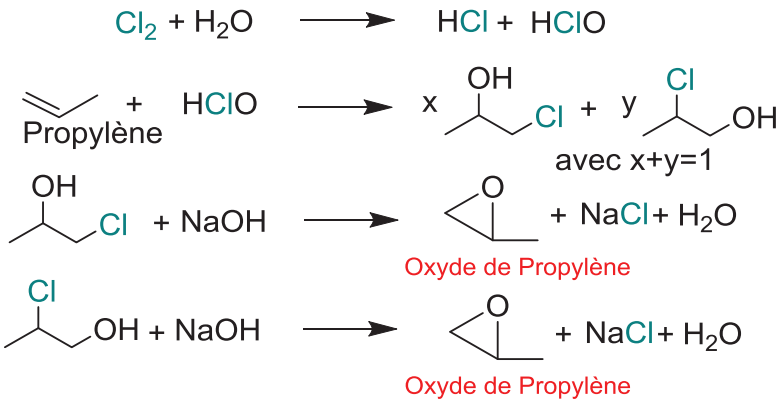


Figure 6 : Synthèse de PO par le procédé à la chlorhydrine selon Dow Chemical.[17,27]

En 1999, le partage entre les différents procédés de production de PO était sensiblement identique. Néanmoins, du fait de son impact environnemental, le procédé à la chlorhydrine est progressivement délaissé au profit du procédé d'Arco Chemicals. D'autres voies de synthèse, plus récentes, telles que celle à l'hydroperoxyde de cumène (procédé PO/CHP), au tert-butanol (procédé PO/TBA) ou encore celle, plus avancée, d'époxydation du propylène en présence de peroxyde d'hydrogène et d'un catalyseur à base de titane-silice (procédé HPPO) ou de rhénium

(procédé CEBC), existent mais n'ont pas encore atteint une échelle de production semblable aux précédents procédés développés.[27,33]

En résumé, les procédés de synthèse des glycols nécessitent un nombre conséquent d'étapes réactionnelles et de séparations. Ils produisent, par ailleurs, une quantité de déchets non négligeable. De plus, les réactifs principaux, à savoir l'éthylène et le propylène, sont produits principalement à partir de gaz naturel ou de naphta. Les procédés de craquage catalytique et de vapocraquage représentent 95% de la production mondiale d'éthylène et 60% du propylène[34], lesquels sont très énergivores puisqu'ils sont réalisés à des températures autour de 700 – 900°C et libèrent de grandes quantités de gaz à effet de serre comme le méthane et le dioxyde de carbone. Outre l'intérêt de remplacer les ressources fossiles par d'autres alternatives, l'utilisation de la biomasse lignocellulosique permettrait de s'affranchir de ces procédés énergivores et créateurs de déchets non valorisables.

II De la biomasse aux polyols

Alors que la production d'énergie décarbonée et renouvelable à moindre coût est en passe de devenir une réalité grâce aux différentes technologies développées comme le photovoltaïque, l'éolien, ou encore celles utilisant l'énergie marémotrice, l'industrie chimique reste fortement dépendante de la matière carbonée. Pour bâtir une société future durable, il sera sûrement nécessaire d'utiliser des ressources renouvelables incluant le carbone. De nos jours, la biomasse est considérée comme la meilleure alternative notamment la biomasse lignocellulosique non alimentaire.

II.1 Biomasse lignocellulosique, source de carbone

La biomasse lignocellulosique est composée majoritairement des trois polymères structurels que sont la cellulose, les hémicelluloses et la lignine.

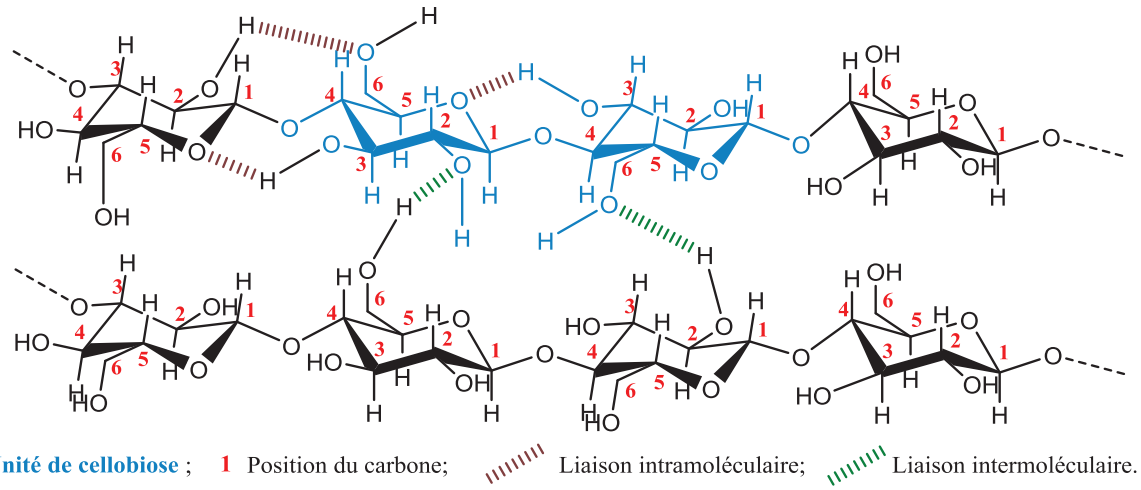
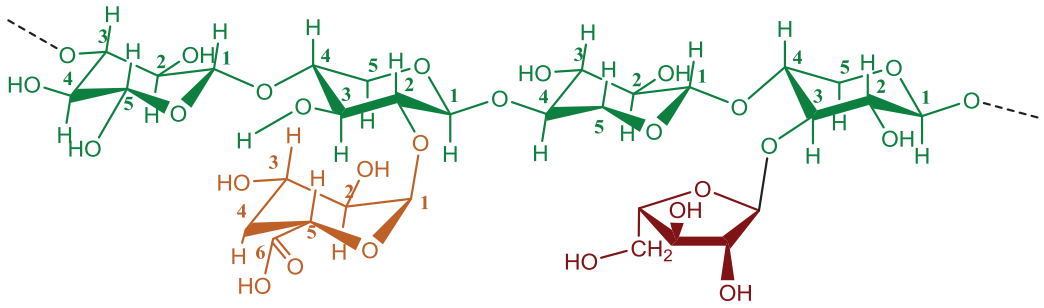


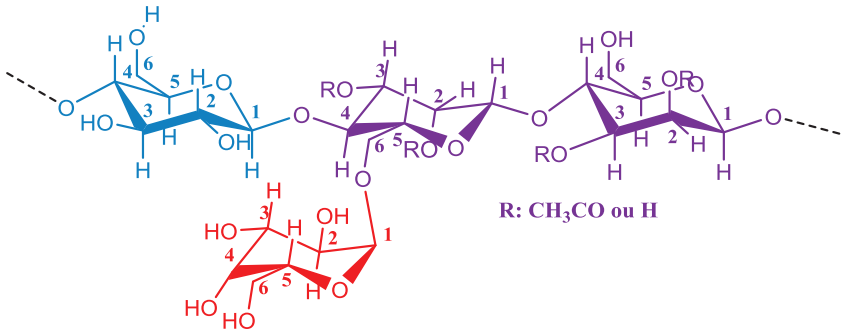
Figure 7 : Représentation schématique de la cellulose, adaptée de Rinaldi et Schüth[35] et de Sjöström.[36]

Se localisant dans la paroi cellulaire des végétaux, la cellulose est le principal constituant de la biomasse lignocellulosique avec des teneurs en poids variant de 30 à 50% (**Figure 7**).[37] Ce polysaccharide linéaire est composé d'unités de D-glucose liées entre elles par une liaison β-(1,4)-glycosidique qui conduit à une unité de répétition, appelée la cellobiose, en bleu sur la **Figure 7**. Le degré de polymérisation d'une chaîne de cellulose est compris entre 500 et 15 000 unités de D-glucose, ce qui en fait le plus long des polymères présents dans la plante. Ces chaînes peuvent s'organiser de deux manières différentes : soit sous la forme amorphe, constituée de 60 à 70 chaînes de cellulose, soit sous la forme de microfibrilles comportant en moyenne 36 de ces chaînes, elles-mêmes associées en macro-fibrilles, puis en fibres. Ces microfibrilles ont une structure cristalline, en raison de la formation de liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires. Ces liaisons confèrent, en conséquence, une insolubilité dans de nombreux solvants, comme l'eau, et contribuent à une importante force de tension. Le rapport entre les deux formes, amorphe ou cristallisée, dépend de la nature de la plante.[36,38]

Les hémicelluloses, dont la teneur en poids dans la biomasse lignocellulosique varie entre 20 et 35%, sont des polymères hétérogènes et ramifiés majoritairement composés de cinq sucres différents regroupés en deux familles : les pentoses, sucres à cinq carbones tels que D-xylose et L-arabinose, et les hexoses, sucres à six carbones tels que D-glucose, D-mannose et D-galactose. Il est également possible de trouver des acides uroniques en plus petite quantité comme l'acide glucuronique. Deux de ces polymères sont représentés en **Figure 8**.



Arabinoglucuronoxylane



Galactoglucomannane

Unité de D-Xylose ; L-Arabinose ; Acide Glucuronique ; R:H D-Mannose ; D-Galactose ; D-Glucose
1 : Position du carbone

Figure 8 : Représentation schématique de deux des principaux polymères des hémicelluloses, adapté de T. Kim.[37]

L'arabinoglucuronoxylane, famille des xylanes, est un polymère de xyloses liés par une liaison β-(1,4)-glycosidique sur lesquels sont branchés des arabinoses et des acides glucuroniques. S'agissant du galactoglucomannane, la chaîne est composée d'unités de glucose et mannose, avec des proportions glucose : mannose variant entre 1 : 2 et 1 : 1 selon les espèces de plantes, où d'autres hexoses sont liés comme le galactose. Le rapport entre ces deux polymères évolue également suivant les plantes. Les xylanes, majoritairement des pentoses, représentent 80 à 90% de l'hémicellulose des bois feuillus comme le chêne ou le peuplier alors que le galactoglucomannane, principalement composés des hexoses, représente 50 à 60% des bois résineux comme le sapin. Le degré de polymérisation des hémicelluloses est en moyenne de 200 unités, soit bien inférieur à celui de la cellulose. De plus, les hémicelluloses sont moins ordonnées et plus ramifiées que la cellulose, permettant une meilleure solubilité dans l'eau.[35,37,38]

Contrairement aux deux précédents polymères, la lignine diffère par sa composition structurelle basée sur des polyphénols et non sur des carbohydrates. Cette particularité contribue

à rigidifier les parois cellulaires de la plante. Trois unités principales d'alcool se caractérisent par le degré de substitution du cycle aromatique et constituent ce polymère : l'alcool *p*-coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique formant une structure tridimensionnelle (**Figure 9**).[36] La lignine représente entre 12% et 33%pds. de la biomasse lignocellulosique.

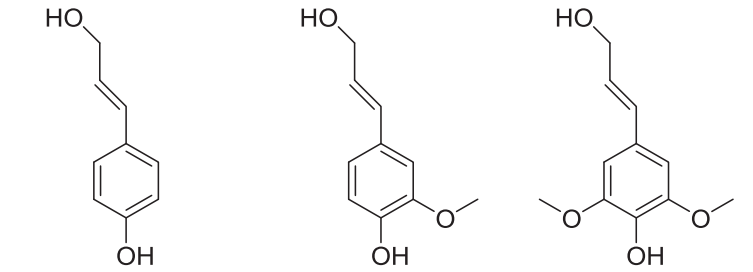


Figure 9 : Représentation des trois monomères de la lignine.

D'autres polymères interviennent également dans la composition de la biomasse lignocellulosique mais en plus petites quantités, comme les protéines, les cires, l'amidon et les pectines qui sont des chaînes d'acides galacturoniques, parfois méthylés, reliées par des molécules de rhamnoses.[39]

Les compositions de quelques plantes et déchets lignocellulosiques sont reportés dans le **Tableau 3**. La teneur en ces polymères varie d'une espèce à l'autre. Après la cellulose, les hémicelluloses sont souvent majoritaires face à la lignine notamment dans les bois feuillus, arbres les plus répandus en France métropolitaine conduits par le chêne, à l'inverse des bois résineux, comme les pins qui ont une teneur en hémicelluloses et en lignine égale. Répandu en Asie, le *Miscanthus* est une plante présentant un intérêt grandissant pour la valorisation de la biomasse essentiellement pour deux raisons : sa vitesse de croissance puisque les premières récoltes peuvent être ramassées après seulement 3 ans, et son taux d'hémicelluloses frôlant les 50%.[40] Les déchets issus de l'agriculture peuvent être également valorisables. En France, ils représentent 48% des déchets produits et la paille de blé est composée de plus de 75% de carbohydrates dont 30% d'hémicelluloses.[41] De même, en Asie, les déchets issus de la culture du riz représentent un potentiel immense de matière première issue de la cellulose.

Tableau 3 : Composition à sec en pourcentage de masse de différentes matières lignocellulosiques, adapté de Raspoli et Antonetti.[42]

Composé	Cellulose [%]	Hémicelluloses [%]	Lignine [%]
Bois feuillus	40 – 55	20 – 40	18 – 25
Bois résineux	45 – 50	20 – 35	25 – 35
Miscanthus	27 – 32	42 – 46	24 – 26
Herbes	25 – 40	35 – 50	10 – 30
Paille de riz	35 – 45	18 – 25	10 – 25
Paille de blé	38 – 45	20 – 32	7 – 10
Tige de maïs	36 – 38	20 – 22	16 – 19
Bagasse	42 – 32	25 – 30	20 – 22
Feuilles d'arbres	15 – 20	80 – 85	< 1
Papier journal	40 – 55	25 – 40	18 – 30

La nature différente des polymères présentés ici ainsi que leur forte imbrication formant un réseau complexe, implique la nécessité de les séparer pour pouvoir ensuite les valoriser par voie catalytique. Des procédés de prétraitements physique, chimique ou enzymatique ont donc été développés au service de la séparation et de la dépolymérisation qui conduit, pour la cellulose et les hémicelluloses, à l'obtention des monosaccharides.

II.2 Procédés de prétraitements et d'hydrolyse des polysaccharides

Un grand nombre de méthodes de prétraitement biochimiques, physiques ou physico-chimiques, a été développé ces dernières années. Le choix et la sévérité du prétraitement dépendent aussi bien des contraintes (concentration en lignine, taux de cristallinité de la cellulose ou teneur en eau) que des applications souhaitées. Le prétraitement a pour vocation première à séparer les différents constituants de la biomasse et à rendre accessible pour la catalyse la partie carbohydrate.

Pour certains procédés de valorisation des sucres, comme par exemple l'hydrolyse enzymatique de la cellulose en glucose, un prétraitement sévère peut engendrer la formation de composés inhibiteurs d'enzyme. L'utilisation de la biomasse lignocellulosique de faible cristallinité et possédant peu de lignine peut être préférable avec un prétraitement amont plutôt

doux.[43] Il est possible de réduire préalablement cette cristallinité par broyage mécanique[44] ou irradiation par les micro-ondes, mais ces prétraitements présentent l'inconvénient d'une forte demande énergétique.[45]

Le prétraitement d'explosion à la vapeur est un prétraitement thermomécanochimique associant l'action de la chaleur et de la décompression explosive.[42] Typiquement, la biomasse est chauffée entre 160°C et 260°C à pressions élevées de vapeur d'eau (7 – 50 bar), une détente brutale et rapide jusqu'à pression atmosphérique conduit à sa déstructuration et rend plus accessible la cellulose et les hémicelluloses pour la catalyse en aval. La biomasse peut également être préalablement imprégnée à l'acide pour favoriser la séparation des constituants.[46,47]

Un traitement alcalin permet la solubilisation de la lignine et la séparation des carbohydrates, sans les hydrolyser, généralement dans des conditions douces et en excès d'hydroxyde de calcium ($Ca(OH)_2$) à 25 – 55°C.[48] Ce procédé forme également des sels difficilement extractibles et la quantité de base à introduire est conséquente.[39]

Une fois les polysaccharides rendus accessibles grâce aux prétraitements, les pentoses et les hexoses les constituant peuvent être libérés par hydrolyse enzymatique ou chimique. Si l'hydrolyse envisagée est de type biochimique, une adaptation des conditions de pH et une élimination des principaux inhibiteurs est souhaitable.[40]

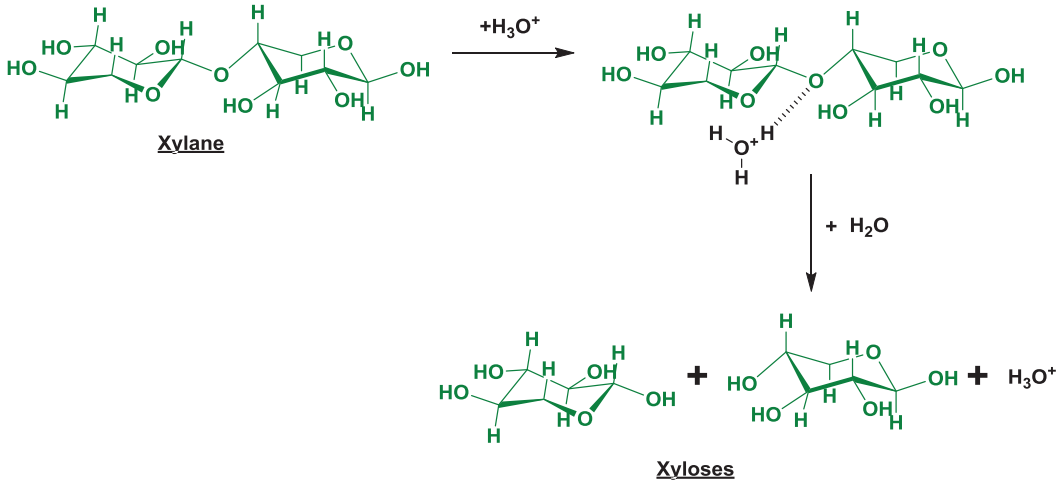


Figure 10 : Mécanisme de dépolymérisation du xylane en xylose par catalyse acide, adapté de Loow *et coll.*[40]

L'hydrolyse en milieu acide dilué, comme en présence d'acide sulfurique (H_2SO_4) dans des teneurs variant de 1,5%pds. à 4%pds., est employée à des températures comprises entre 180 et 240°C. Elle permet de transformer les hémicelluloses en leurs monomères dans une gamme de temps variant de quelques secondes à une heure.[49] Les rendements en pentoses et hexoses issus des hémicelluloses sont compris entre 70% et 94% tandis que 13% de glucose issu de la cellulose est obtenu.[50] Le schéma réactionnel de dépolymérisation par catalyse acide de Brönsted du xylane en xylose issus des hémicelluloses est proposé en **Figure 10**.

A de plus forte concentration en acide, les rendements en glucose sont plus élevés mais cela entraîne la déshydratation des pentoses en espèces furaniques comme le furfural.[51] La méthode d'hydrolyse en milieu acide dilué est considérée comme la méthode conventionnelle de prétraitement de la biomasse lignocellulosique en raison, notamment, du faible coût de H_2SO_4. Cependant, cette réaction est fortement corrosive et peut conduire à la production d'inhibiteur de réaction comme l'acide acétique.[52]

Une liste non exhaustive de procédés de prétraitement de la biomasse lignocellulosique mentionnant leurs avantages et inconvénients respectifs est donnée en **Tableau 4**.

Tableau 4 : Comparaison de différents prétraitements et d'hydrolyses de la biomasse lignocellulosique, adapté de Kumar *et coll.*[39] et Loow *et coll.*[40]

Procédé de prétraitement	Avantages	Inconvénients
Broyage mécanique	Réduction de la cristallinité de la cellulose	Forte consommation d'énergie
Hydrolyse alcaline	Solubilisation de la lignine et de l'hémicellulose	Temps de réaction long, production des sels, recyclage des produits chimiques utilisés
Autohydrolyse par explosion à vapeur	Procédé simple	Grande consommation d'eau, faible rendement en glucose
Explosion à vapeur + Hydrolyse acide	Dépolymérisation de la cellulose et des hémicelluloses, consommation énergétique plus basse	Grande consommation d'eau, dégradation des pentoses en furfural et hexoses en 5-hydroxyméthyl furfural (5-HMF)
Hydrolyse enzymatique	Faible demande d'énergie, procédé respectueux de l'environnement	Inefficace sans prétraitement, procédé lent, utilisation d'une enzyme par constituant de la biomasse
Hydrolyse à l'acide dilué	Dépolymérisation des hémicelluloses en pentoses/hexoses	Faible rendement en dépolymérisation de la cellulose en glucose
Hydrolyse à l'acide concentré	Dépolymérisation de la cellulose en glucose	Dégradation de l'hémicellulose en furfural, corrosion, recyclage des acides

S'il n'existe pas de méthode idéale, chaque procédé peut être adapté à un substrat donné et aux produits désirés. En ce qui concerne les sucres, ils sont principalement obtenus par l'hydrolyse acide et par explosion à la vapeur. Il arrive que ces prétraitements soient couplés avec une hydrolyse enzymatique afin d'en maximiser les rendements en sucres.

II.3 Des aldoses aux alditols par catalyse hétérogène

II.3.a) Nomenclature et structures des sucres et des alditols

Après séparation et dépolymérisation des constituants de la biomasse, un « jus » de sucres est obtenu contenant notamment les pentoses, D-xylose et L-arabinose ainsi que les hexoses, D-mannose, D-galactose et D-glucose. Ces monosaccharides font partie d'une famille de composés, les aldoses, présentant plusieurs caractéristiques.

Les carbones asymétriques de la chaîne d'aldose (formule brute H-$[CHOH]_n$-CHO avec n>1) conduisent à huit diastéréoisomères pour les hexoses et quatre pour les pentoses. De plus, chaque aldose peut se trouver sous la forme de deux énantiomères, D- ou L-.

La structure des aldoses est complexe car multiple, selon le solvant employé et la température. A l'état solide, ils se présentent majoritairement sous la forme hétérocyclique à 6 atomes nommé α- ou β-pyranose comme présenté précédemment en **Figure 8**. Cependant en milieu aqueux, le cycle s'ouvre et se reforme pour former de nouveaux cycles, phénomène connu sous le nom de mutarotation.[53] A température ambiante, par exemple, le glucose en milieu aqueux est à 36% sous la forme (ou anomère) α-pyranose, et 63% sous la forme β-pyranose avec seulement 0,03% sous la forme linéaire et des traces sous la forme α- ou β-furanose (hétérocycle à 5 atomes). L'arabinose quant à lui possède une forme majoritaire α-pyranose dans l'eau et une petite partie (4%) apparaissent sous la forme α- ou β-furanose (forme exposée en **Figure 8**).

Leur projection de Fischer a été établie pour faciliter la compréhension des différents diastéréoisomères mais ne tient pas compte de leur structure cyclique (**Figure 11**). Elle est obtenue en arrangeant la chaîne de carbone à la verticale, le carbonyle en haut de la chaîne et les substituants des carbones à l'horizontale. Il est possible de faire la distinction entre les énantiomères D- et L-. La série D- est définie par l'hydroxyle en C_5 pour les hexoses et C_4 pour les pentoses du côté droit alors que la série L- est caractérisée par l'hydroxyle du côté gauche comme présenté sur la **Figure 11** avec le L-arabinose. Dans ce manuscrit, nous considérons la série D- des

aldoses sauf mention contraire. Les atomes de carbone asymétrique portant les hydroxyles de l'alditol ou de l'aldose sont caractérisés par leur séquence *érythro* ou *thréo* (dénomination progressivement remplacée respectivement par *like* et *unlike*) selon leur position respective. Ceux ayant leurs positions du même côté dans la projection de Fischer sont réunis dans une séquence *érythro* alors que ceux ayant leur position opposée sont considérés comme *thréo*. Par exemple, les hydroxyles chiraux du sorbitol se décomposent en séquence *thréo-thréo-érythro* tandis que ceux du xylitol se divisent en séquence *thréo-thréo*.

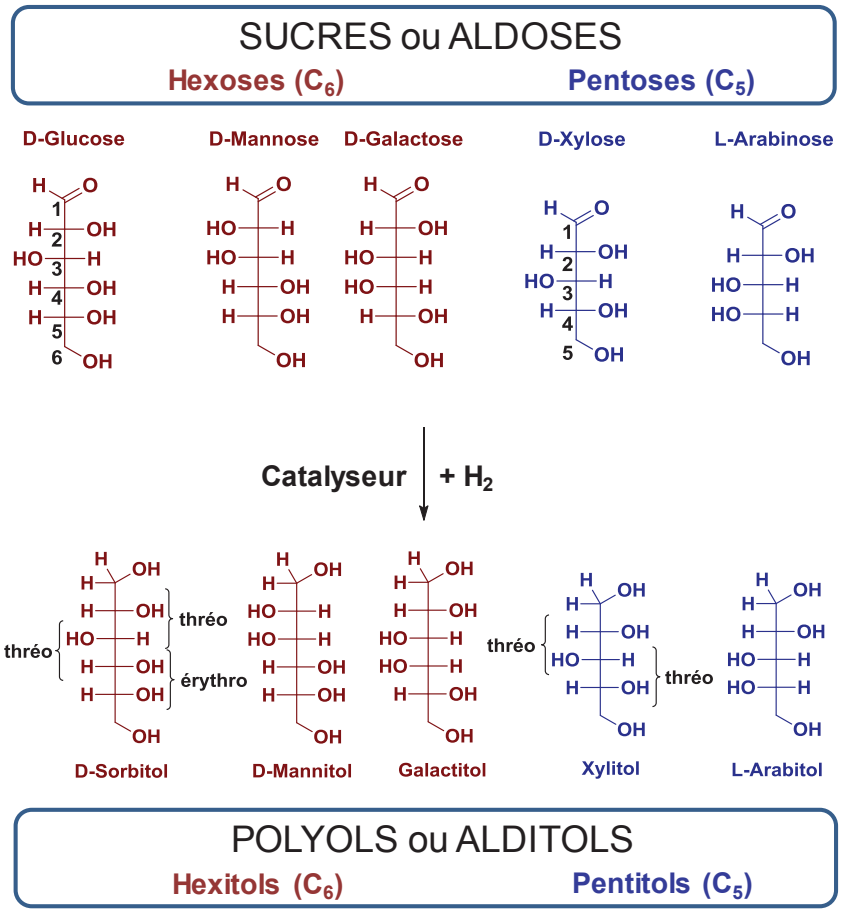


Figure 11 : Projections de Fischer des aldoses et des alditols correspondants avec les séquence *thréo* et *érythro* des hydroxyles portés par les carbones chiraux.

Ces sucres peuvent être valorisés par la réaction d'hydrogénation catalytique du carbonyle pour obtenir des alditols, aussi appelé sucre réduit. Ces dérivés adoptent une conformation acyclique linéaire représentée sous la forme de « zigzag » en solution aqueuse.[53]

La **Figure 12** montre la représentation zigzag d'une partie des hexitols et pentitols utilisés dans ce manuscrit. L'hydrogénation de certains aldoses conduit à la formation de dérivés *méso* comme pour le galactitol, le xylitol ou l'adonitol.

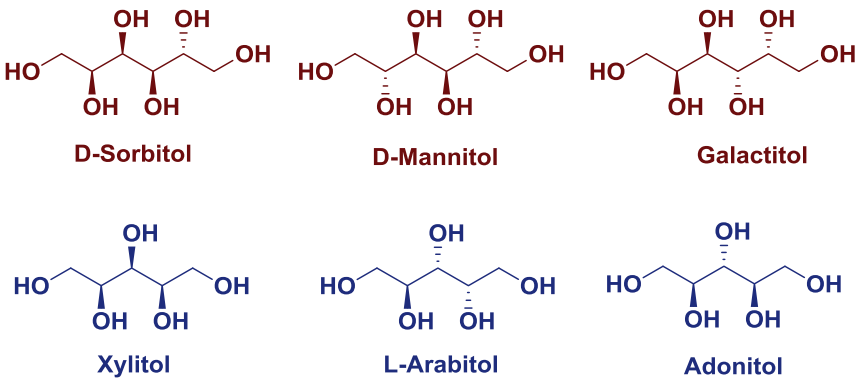


Figure 12 : Représentation en zigzag des hexitols et pentitols utilisés dans ce manuscrit.

II.3.b) La réaction d'hydrogénation catalytique

L'hydrogénation catalytique est une réaction exothermique. Les catalyseurs hétérogènes utilisés doivent être capable d'adsorber le dihydrogène et de le dissocier à leur surface.[54] Pour ce faire, les métaux nobles supportés, comme Ru, Rh, Pd, Ir et Pt mais aussi, avec une plus faible efficacité, les métaux de transition non-nobles supportés, comme le Fe, Co, Ni et le Cu, ou encore des alliages métalliques, sont les meilleurs prétendant à cette réaction en formant une liaison métal-H.[55] Le **Tableau 5** regroupe une série de catalyseurs utilisés et les conditions de température et de pression opérées dans l'hydrogénation de différents sucres.

Tableau 5 : Exemples non exhaustifs de l'hydrogénation catalytique des monosaccharides.

Réactif	Produits	Catalyseur	Conditions	Rendements [%]	Réf.
Xylose	Xylitol	Ni de Raney®	110°C ; 50 bar H_2	98	[56]
Glucose	Sorbitol	20%Ni/SiO_2	120°C ; 120 bar H_2	42	[57]
Glucose	Sorbitol	10%Pt/ACC	100°C ; 80 bar H_2	99	[58]
Glucose	Sorbitol	6%Ru/CNT	100°C ; 80 bar H_2	100	[59]
Mannose	Mannitol	1%Ru/NiO-TiO_2	120°C ; 40 – 55 bar H_2	96	[60]

Typiquement, la réaction d'hydrogénation d'un aldose se produit à des températures inférieures à 150°C et à des pressions d'H_2 comprises entre 30 et 50 bar. Elle est réalisée en phase aqueuse à pH neutre, soit en réacteur batch, soit en réacteur continu, et principalement en présence d'un catalyseur hétérogène.[56,61–63] Jusqu'à 98% de rendement en xylitol est obtenu à partir de xylose en présence d'un catalyseur Ni de Raney© à 120°C et 50 bar d'H_2 en réacteur batch.[56] Cependant, les catalyseurs à base de nickel ont le défaut de se désactiver rapidement à cause de la lixiviation et du frittage du métal dans ces conditions opératoires. Supporter une teneur importante en nickel comme 20%pds. sur silice est l'une des solutions proposées par Schimpf *et coll*.[57] pour limiter la désactivation du catalyseur. Néanmoins, l'hydrogénation du glucose en sorbitol à 120°C et 120 bar d'H_2 atteint seulement un rendement de 42% en sorbitol.

En ce qui concerne les catalyseurs à base de métal noble comme le Ru, ils restent stables au cours de la réaction quel que soit le support, comme le charbon actif, l'oxyde de titane ou l'alumine.[59,64] En outre, les catalyseurs à base de Ru ou Pt ont l'avantage d'être plus actifs que ceux à base de Ni pour l'hydrogénation en phase aqueuse, avec parfois des TOF (*Turnover Frequency*) 50 fois plus élevés et des sélectivités en sorbitol ou mannitol proches de 100% en réacteur batch[58–60,64] ou en réacteur à lit fixe.[65]

II.3.c) Mécanisme réactionnel de l'hydrogénation

Deux modèles réactionnels ont été proposés : le modèle d'Eley-Rideal et le modèle de Langmuir-Hinshelwood. Le premier modèle cité s'appuie sur l'étude de l'hydrogénation du mannose en mannitol en présence d'un catalyseur Ru/NiO-TiO_2.[60] Uniquement l'hydrogène s'adsorbe à la surface du métal pour réagir ensuite avec le sucre en phase liquide. Néanmoins, la majorité des études cinétiques optent plutôt pour le second modèle, lequel se définit par l'adsorption des deux réactifs en surface du catalyseur avant leur transformation.[58,65,66]

A la surface du catalyseur, trois possibilités d'adsorption sont proposées par Crezee *et coll*.[66] pour l'hydrogénation du glucose en présence d'un catalyseur 5%Ru/C. Elles sont exposées en **Figure 13**. L'hydrogène et le glucose peuvent s'adsorber de manière :

i) non compétitive sur différents sites actifs métalliques sans dissociation de H_2 ;
ii) compétitive sur un même site actif sans dissociation de H_2 ;
iii) compétitive sur un même site actif avec dissociation de l'hydrogène.

Leurs calculs thermodynamiques et cinétiques révèlent que la voie iii) serait privilégiée, sans toutefois exclure les deux autres voies.

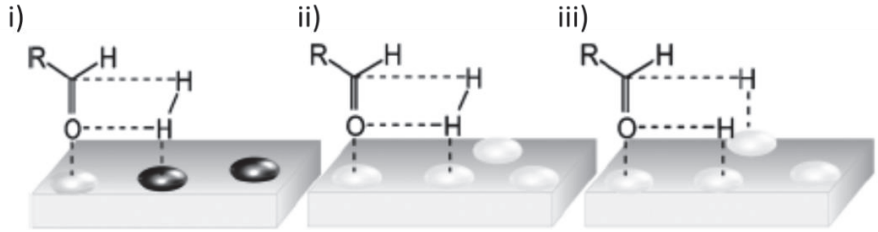


Figure 13 : Modèles différents d'adsorption du glucose et de l'hydrogène sur le catalyseur. La molécule de sucre a été simplifiée à sa forme aldéhyde, selon Ruppert *et coll.* [63]

Ils expliquent également le mécanisme de formation du sorbitol à la surface du catalyseur par un intermédiaire anionique de la même façon que sur Cu/SiO_2 (**Figure 14**).[67] En effet, les groupes hydroxyles du sucre ainsi que l'oxygène du cycle dans sa forme pyranose ou furanose sont en interaction avec le Ru pour conduire à un glucose ionisé. Le carbone anomérique subit ensuite l'attaque d'un hydrure qui génère l'ouverture du cycle pour faciliter l'hydrogénation subséquente du carbonyle formé.[68] Parmi les métaux nobles utilisés dans les différentes publications sur l'hydrogénation des aldoses, le Ru est le plus actif, ce qui est confirmé par des études en DFT (*Density Functional Theory* – Théorie de la fonctionnelle de la densité).[69]

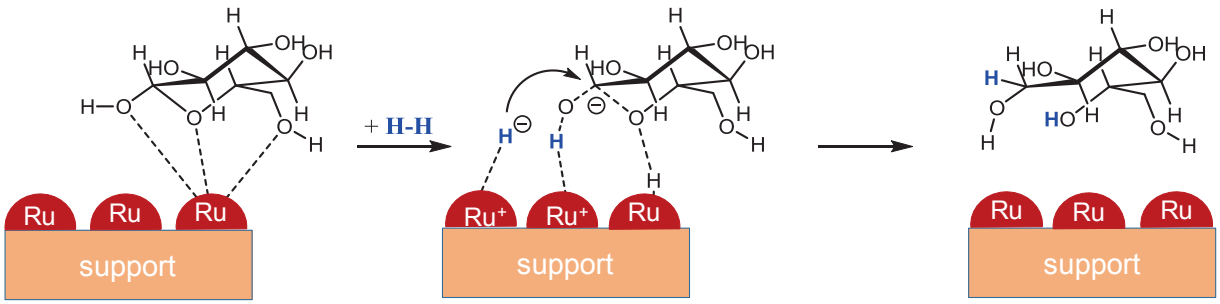


Figure 14 : Mécanisme réactionnel proposé pour l'hydrogénation du glucose sur Ru/support, adapté de Ruppert *et coll.*[63] et Crezee *et coll.*[66]

La réaction d'hydrogénation étant une réaction équilibrée, l'alditol est également susceptible de subir une déshydrogénation en aldose. Du fait de cette réversibilité, la plupart des

catalyseurs actifs pour l'hydrogénation des hexoses sont également actifs pour la déshydrogénation des hexitols au même titre que certains oxydes métalliques.[54]

III Hydrogénolyse des polyols en phase aqueuse

Le sorbitol et le xylitol font partie des douze molécules plateformes définies par le DOE (*Department of Energy*) américain.[5] Ces polyols peuvent principalement subir quatre réactions qui les transforment en composés chimiques habituellement pétrosourcés comme l'hexane ou le pentane ou en molécules à plus haute valeur ajoutée comme les acides glucariques ou les diols (**Figure 15**).

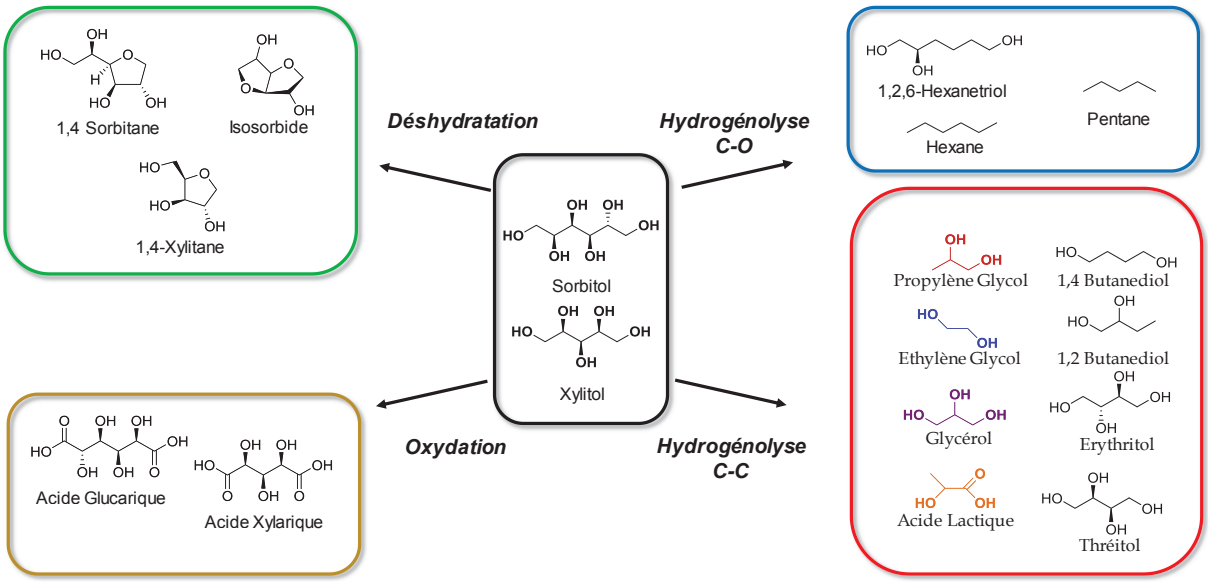


Figure 15 : Produits dérivés possibles à partir des polyols issus de la biomasse.

La déshydratation des polyols est généralement catalysée par voie acide. Elle conduit à des composés cycliques oxygénés de type sorbitane ou isosorbide. Ce dernier fait l'objet d'un intérêt grandissant en tant que co-monomère diol pour la synthèse de nouveaux polymères de spécialité.[70]

L'oxydation des polyols est principalement catalysée en milieu basique sous atmosphère oxydante en présence d'un catalyseur métallique supporté comme l'or ou le palladium. Cette

réaction permet d'obtenir des acides ou diacides qui trouvent des applications dans l'industrie alimentaire, pharmaceutique et cosmétique.[71]

La réaction d'hydrogénolyse catalytique de la liaison C-O est parfois aussi appelé une réaction de déshydroxylation. La rupture de la liaison C-O se produit sous atmosphère réductrice en phase aqueuse en présence d'un catalyseur acide et d'un métal noble.[72] Les produits obtenus sont variés et dépendent du taux de déshydroxylation, allant par exemple des hexanetétrols utilisés comme précurseur de polyesters jusqu'à l'hexane où tous les groupements hydroxyles du sorbitol ont été supprimés.

La réaction d'hydrogénolyse catalytique de la liaison C-C s'effectue également sous atmosphère réductrice en phase aqueuse en présence d'un catalyseur supporté métallique et, le plus souvent, d'une base homogène.[63] Plusieurs réactions compétitives interviennent alors, conduisant à une multitude de co-produits formés. Par exemple, à partir du xylitol, il est possible de détecter plusieurs dizaines de produits en fin de réaction, allant des alditols C_4 aux glycols C_3 et C_2.

III.1 Mécanismes impliqués dans l'hydrogénolyse des polyols

L'hydrogénolyse consiste à rompre une liaison Carbone-Carbone (C-C) et/ou une liaison Carbone-Oxygène (C-O) de la chaîne du polyol en présence d'H_2. Elle se produit à des températures et des pressions d'H_2 comprises entre 180°C et 250°C et entre 40 et 100 bar en milieu aqueux, en présence d'un catalyseur métallique hétérogène accompagné généralement d'un sel alcalin ou alcalino-terreux homogène pour favoriser l'hydrogénolyse C-C.

III.1.a) Mécanismes généraux de la rupture de la liaison C-C

L'étude des mécanismes a porté principalement sur le glycérol (GLY), qui est l'alditol à 3 carbones. Les mécanismes principaux intervenant dans cette réaction en milieu basique sont exposés en **Figure 16**. Concernant la rupture de la liaison C-C du GLY, Montassier *et coll*.[73] ont proposé deux types de réactions de rupture de la liaison C-C, à savoir les réactions de rétro-aldolisation de rétro-Claisen.

La réaction de rétro-aldolisation est amorcée par une étape préliminaire de déshydrogénation d'un des groupements hydroxyle de la molécule par les sites métalliques du catalyseur hétérogène. L'aldol ainsi formé, subit une attaque nucléophile de la base homogène, souvent un ion hydroxyde, sur l'hydroxyle en β-position (en 3-position sur le schéma de la **Figure 16**) de la liaison insaturée. Elle conduit alors à la rupture de la liaison C-C des carbones en 2- et 3-positions. Par conséquent, à partir du GLY, les deux produits formés sont le formaldéhyde (HCHO) et le glycolaldéhyde (GOA) qui sont ensuite hydrogénés à la surface du catalyseur pour obtenir l'EG et le MeOH.

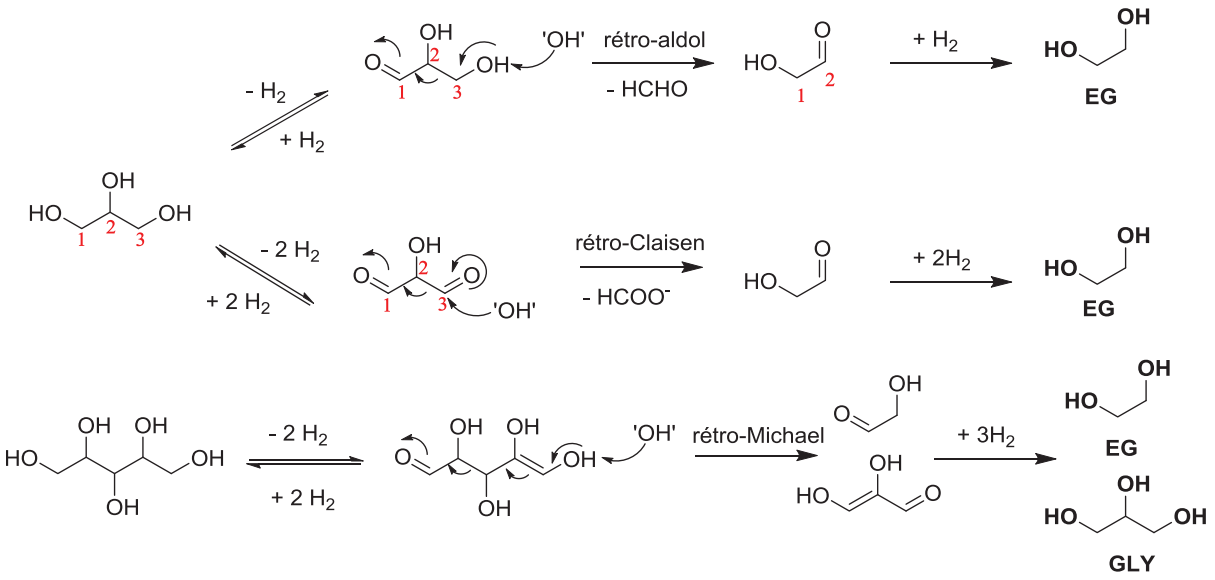


Figure 16 : Mécanisme d'hydrogénolyse du glycérol (GLY) et du xylitol proposé par Montassier *et coll.*[73], et adapté de Ruppert *et coll.*[63]

La réaction de rétro-Claisen obéit à un mécanisme très similaire à celui de la réaction de rétro-aldolisation. Cependant, la molécule doit subir deux déshydrogénations, une sur chaque groupement hydroxyle en 1 et 3-positions avant d'être attaquée par la base pour rompre la liaison C-C. Les produits formés sont le formate ($HCOO^-$) et le glycolaldéhyde (GOA) qui est ensuite hydrogéné en EG. Pour les molécules à plus longue chaîne, une troisième réaction a été proposée, la réaction de rétro-Michael faisant également intervenir deux étapes préliminaires de déshydrogénation.

Si l'étape de déshydrogénation est acceptée même si elle n'est pas thermodynamiquement favorisée due à l'excès de la pression partielle élevée d'H_2, les réactions de rétro-Claisen et de

rétro-Michael ont fait l'objet de controverses car elles font intervenir une double déshydrogénation (**Figure 16**).[63] Ainsi, Wang *et coll.*[74] ont exclu ces deux mécanismes pour privilégier la voie de rétro-aldolisation.

Comme proposé par Deutsch *et coll.*[75], une autre réaction est également impliquée dans la rupture de liaison C-C, la réaction de décarbonylation. Celle-ci ne permet que de rompre la liaison C-C impliquant le carbone du groupement carbonyle en bout de chaîne. Le mécanisme établi par Hausoul *et coll.*[76] est présenté en **Figure 17**.

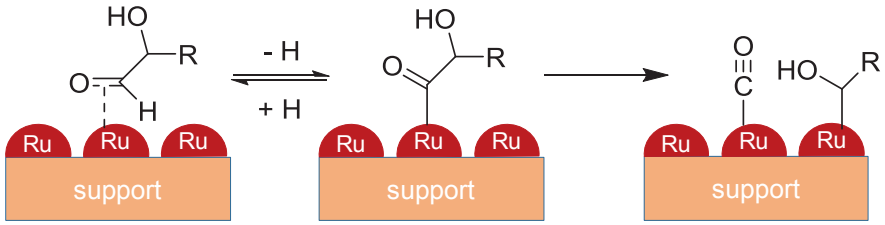


Figure 17 : Représentation du mécanisme de décarbonylation d'un polyol déshydrogéné sur un catalyseur métallique supporté, adapté de Hausoul *et coll.*[76] H_2 et H_2O ne sont pas montrés par souci de clarté.

A l'image des autres réactions développées précédemment, la décarbonylation doit être initiée par une réaction de déshydrogénation des hydroxyles terminaux. L'aldéhyde obtenu crée une liaison covalente avec le métal et forme un composé acyle qui conduit, en présence d'H_2, à la rupture de la liaison C-C. Cette rupture entraîne la formation de monoxyde de carbone CO adsorbé d'un côté et du reste de la chaîne polyol de l'autre qui se désorberont ensuite. Ainsi, la décarbonylation du sorbitol déshydrogéné (alditol C_6) conduit soit au xylitol, soit à l'arabitol (alditols C_5) selon la position de déshydrogénation initiale (1-position ou 6-position). De même, le thréitol (THR) (alditol C_4) est obtenu à partir du xylitol, l'érythritol (ERY) (alditol C_4) à partir de l'arabitol et le GLY (alditol C_3) à partir du THR et de l'ERY. Cette réaction peut donc se produire tant que la molécule peut posséder un carbonyle terminal par déshydrogénation. Contrairement aux autres réactions, celle-ci est favorisée en milieu neutre.[76,77]

III.1.b) Mécanisme général de la rupture de la liaison C-O

La rupture de la liaison C-O des polyols (désoxygénation, aussi nommé déshydroxylation) sous atmosphère réductrice consiste en une séquence de trois étapes réactionnelles : une

déshydratation, une tautomérisation céto-énol et une réhydrogénation.[72,78] Bien que généralement catalysée par voie acide, la déshydratation peut également se dérouler en milieu basique. La **Figure 18** présente les deux mécanismes possibles de la déshydroxylation du GLY en milieu soit acide soit basique.

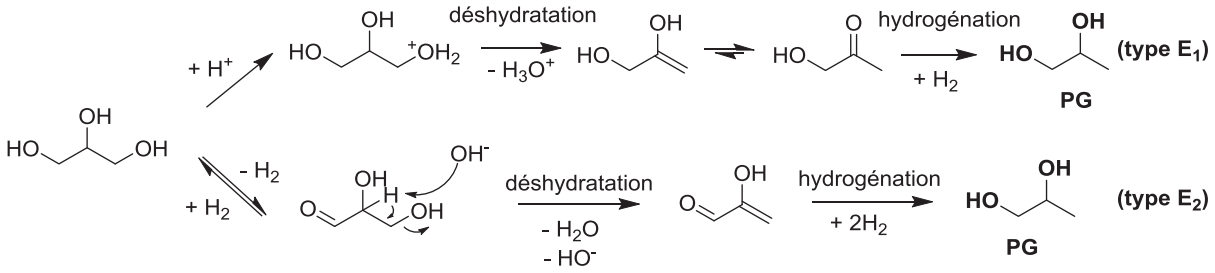


Figure 18 : Déshydroxylation du glycérol (GLY) en milieu acide (mécanisme type E_1) et en milieu basique (type E_2), adapté de Hanefeld *et coll.*[78]

En catalyse acide, le mécanisme d'élimination communément accepté est un mécanisme de type E_1 sur l'hydroxyle terminal produisant l'intermédiaire acétol à partir du GLY. Même si théoriquement la déshydratation de l'alcool secondaire du GLY est possible conduisant au 1,3-propanediol, celle-ci forme un intermédiaire 3-hydroxypropanal qui est moins stable thermodynamiquement que l'acétol et donc peu souvent rencontré. La déshydratation du glycérol conduit alors plutôt à la production de PG.[78]

Bien que le plus souvent effectuée par voie acide, la rupture de la liaison C-O peut également être réalisée en conditions basiques. Dans ce cas, à partir du GLY, une étape initiale de déshydrogénation est requise pour former le glycéraldéhyde qui subit ensuite une déshydratation de l'hydroxyle terminal selon le mécanisme d'élimination type E_2. L'intermédiaire obtenu est alors hydrogéné deux fois sur les sites métalliques du catalyseur conduisant à la formation de PG.

En résumé, les réactions d'hydrogénolyse des liaisons C-C et C-O sont issues de mécanismes faisant intervenir des catalyseurs monométalliques capables de déshydrogéner le polyol et de rompre les liaisons C-C (décarbonylation) et C-O (déshydroxylation type E_1) en bout de chaîne avant de l'hydrogéner à nouveau. L'ajout de sels alcalins permet de rompre les liaisons C-C en β-position du carbonyle (réaction de rétro-aldolisation) et les liaisons C-O (déshydroxylation type E_2). Suite à ces descriptions réactionnelles, il est possible de proposer un

mécanisme d'hydrogénolyse des alditols à plus longue chaîne comme le xylitol à partir des produits obtenus.

III.1.c) Mécanisme simplifié de l'hydrogénolyse du xylitol en présence d'une base

La **Figure 19** illustre le mécanisme simplifié et le plus souvent admis de l'hydrogénolyse du xylitol en présence d'une base aboutissant à la production des glycols. Pour le sorbitol, le mécanisme est similaire.

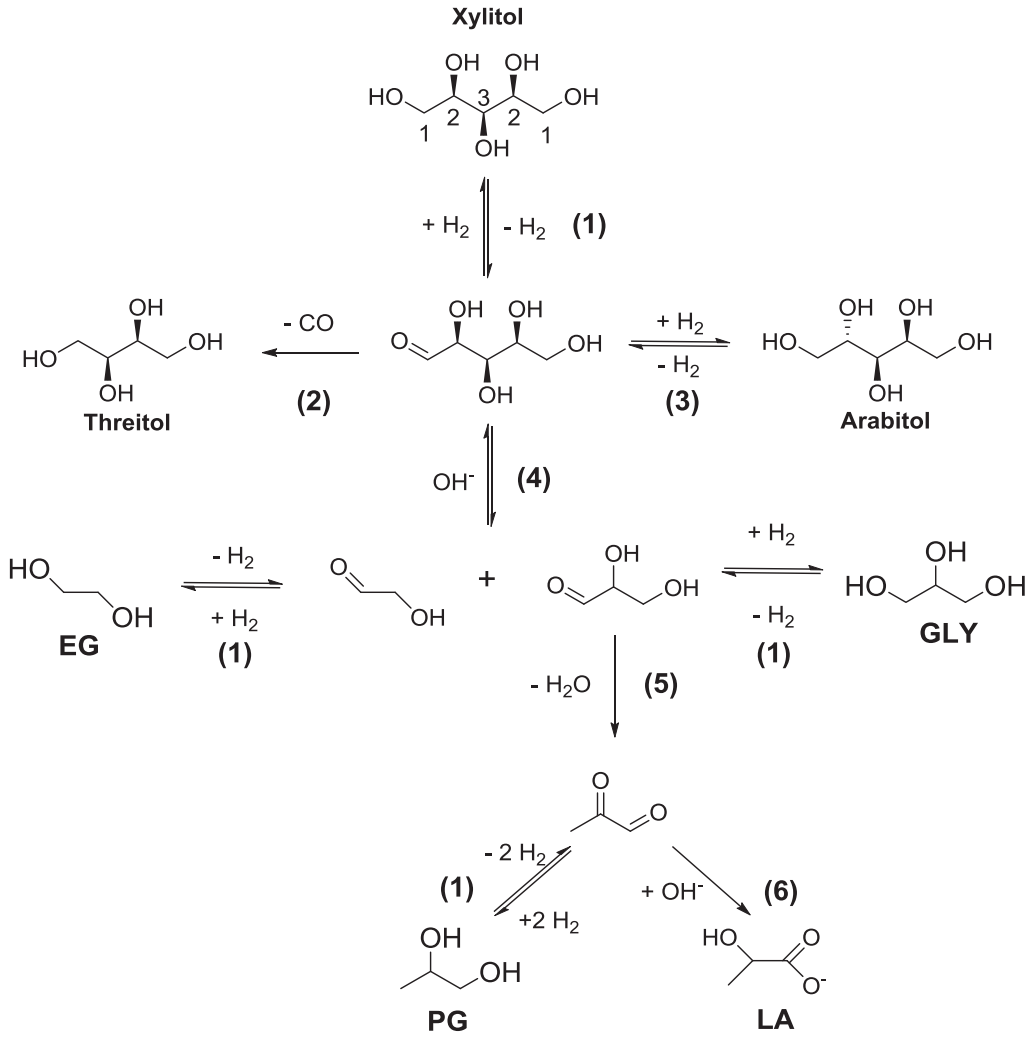


Figure 19 : Mécanisme général de l'hydrogénolyse du xylitol en présence d'une base proposé par Sun et Liu.[79] EG : éthylène glycol, PG : propylène glycol, GLY : glycérol, LA : lactate. (1) équilibre de déshydrogénation/hydrogénation, (2) décarbonylation, (3) énolisation et hydrogénation, (4) réaction de rétro-aldolisation, (5) déshydratation, (6) dismutation de type Cannizzaro.

Premièrement, le xylitol est déshydrogéné en 1-position **(1)** pour former intermédiairement le xylose. Cet aldose peut ensuite subir soit une rupture de la liaison C-C *via* une réaction de décarbonylation **(2)** en thréitol (THR) soit une énolisation et hydrogénation **(3)** en arabitol. La transformation du xylitol en arabitol peut aussi se nommer une réaction d'épimérisation. En milieu basique, l'aldose se transforme *via* la réaction de rétro-aldolisation **(4)** en glycéraldéhyde (C_3) et en glycolaldéhyde (C_2). Ces derniers peuvent ensuite être hydrogénés respectivement en GLY et EG. Parallèlement, une réaction de déshydratation **(5)** sur le glycéraldéhyde peut se produire conduisant au pyruvaldéhyde qui se transforme soit en PG *via* une réaction d'hydrogénation **(1)**, soit en lactate (LA) par une dismutation de type Cannizzaro intra-moléculaire en milieu basique **(6)** et enconsommant un ion OH^-, ou soit en LA et PG par une dismutation de type Cannizaro du lactaldéhyde.

Ce mécanisme ne rend compte que d'une seule possibilité de déshydrogénation des deux hydroxyles terminaux du xylitol. Or, il a été montré que les alditols peuvent potentiellement subir cette réaction sur chaque hydroxyle avec des vitesses différentes.[75] Sachant que la réaction de rétro-aldolisation coupe la liaison C-C en β-position du groupement carbonyle, la position de déshydrogénation de l'hydroxyle se révèle donc d'être d'une grande importance pour la production des glycols souhaités. De même, l'étape d'énolisation du xylose suivie de l'hydrogénation **(3)** n'est pas la seule réaction possible pour former l'arabitol à partir du xylitol. L'épimérisation du xylitol en arabitol peut également se produire par (dés)hydrogénation de l'hydroxyle en 2-position. Il convient alors d'étudier plus en détail les possibles voies de déshydrogénation et leur impact sur les réactions de rétro-aldolisation et d'épimérisation.

III.1.d) Mécanisme d'épimérisation par les réactions de (dés)hydrogénation

Des études portant sur la réaction de déshydrogénation des polyols ont été réalisées en présence d'un catalyseur métallique supporté et dans des conditions de pH neutre pour s'affranchir, autant que possible, des réactions de rétro-aldolisation ou de déshydratation.

La réaction de déshydrogénation est en équilibre avec la réaction d'hydrogénation développée en partie II.3.c). Le mécanisme d'adsorption sur les particules métalliques et de déshydrogénation, proposé par Hausoul *et coll.*[76] et exposé en **Figure 20**, est très similaire à celui de l'hydrogénation.

Ils ont montré par échange isotopique hydrogène/deutérium (H/D) que les étapes d'adsorption de l'hydroxyle sur le métal **(1)**, puis de perte du premier proton pour créer une liaison covalente **(2)** et, enfin, de perte du second proton pour obtenir le carbonyle adsorbé par une liaison η^2(C,O) **(3)** sont rapides et réversibles. L'étape déterminante de ce mécanisme est la dernière étape qui consiste à la désorption du carbonyle chimisorbé **(4)**.

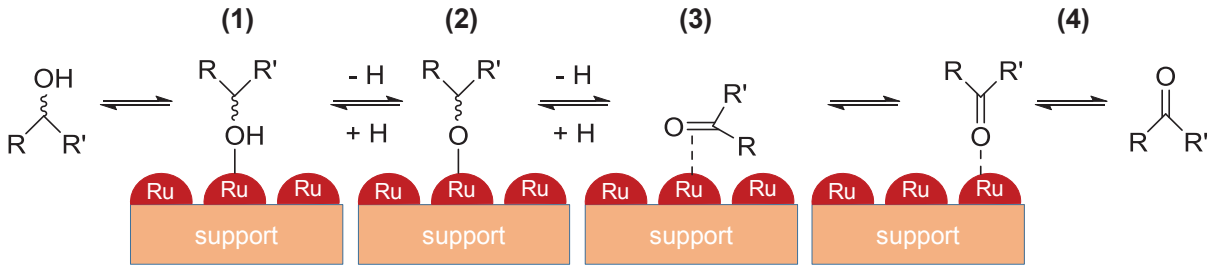


Figure 20 : Représentation schématique de la réaction de déshydrogénation d'un groupement hydroxyle. (H_2 et H_2O ne sont pas montrés pour plus de clarté), adapté de Hausoul *et coll.*[76]

Partant d'un alcool asymétrique, la déshydrogénation implique la formation d'un carbonyle qui peut alors s'hydrogéner de chaque côté. La réaction de (ré)hydrogénation du carbonyle génère donc deux diastéréoisomères de l'alcool. A l'échelle de l'alditol, les épimères sont donc obtenus par des réactions de (dés)hydrogénation. La **Figure 21** reprend les différents épimères pouvant résulter du sorbitol et du xylitol selon la position de déshydrogénation sur les sites métalliques, ici le Ru.

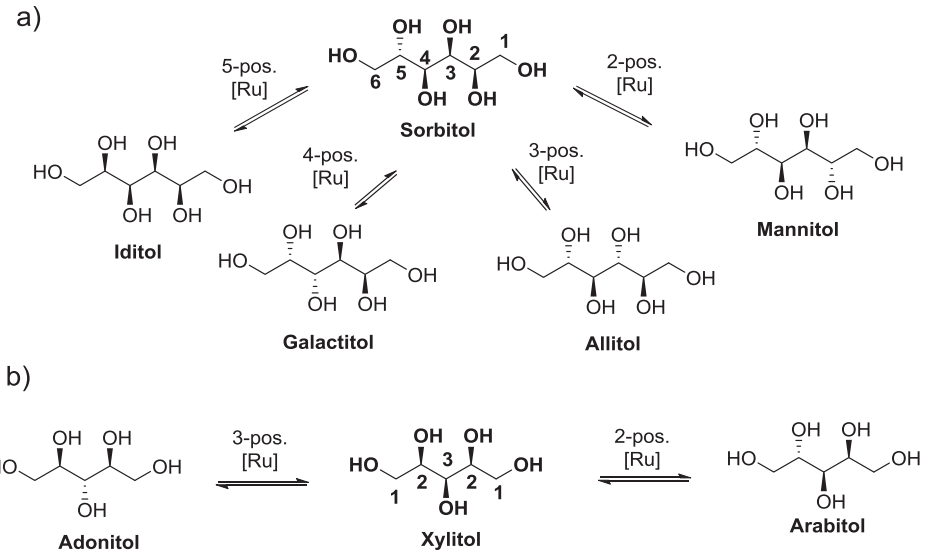


Figure 21 : Epimérisation du a) sorbitol et b) xylitol, adapté de Hausoul *et coll.*[76]

A partir du sorbitol, six hydroxyles peuvent être déshydrogénés et entraîner la formation de quatre épimères, et non six. Les carbones en 1- et 6-positions ne sont en effet pas asymétriques, les réactions de (dés)hydrogénation sur ces positions forment à nouveau le sorbitol. Quant au xylitol, cinq hydroxyles sont susceptibles d'être déshydrogénés. La réaction sur les hydroxyles en 2-positions conduit à l'arabitol tandis que celle sur celui en 3-position entraîne la formation de l'adonitol.

La vitesse de déshydrogénation varie suivant la position de l'hydroxyle sur la chaîne du polyol. Deutsch *et coll*.[75] ont proposé, par l'observation de nombreux composés issus de la réaction de décarbonylation des alditols, que la déshydrogénation de l'hydroxyle terminal était favorisée. Ils ont alors exclu la déshydrogénation en 3-position, cinétiquement défavorable. Pour expliquer la distribution des produits obtenus de l'hydrogénolyse du sorbitol deutéré en présence d'un catalyseur Ru/C et de $Ca(OH)_2$, Jia et Liu[80] ont, quant à eux, opté pour une activation préférentielle sur la 5-position du sorbitol.

Par échange isotopique H/D du sorbitol dans D_2O, Hausoul *et coll*.[76] ont classé les vitesses de déshydrogénation comme suivant : 1- > 2- >> 3-position. Ces mêmes auteurs ont également calculé l'énergie apparente d'activation des différentes réactions d'épimérisation, permettant ainsi de confirmer ces observations.[81] L'épimérisation du xylitol en arabitol (82,5 $kJ.mol^{-1}$) est davantage favorisée qu'en adonitol (114,8 $kJ.mol^{-1}$), tout comme l'épimérisation du sorbitol en mannitol (56,7 $kJ.mol^{-1}$) et en iditol (62,7 $kJ.mol^{-1}$) est privilégiée sur celle en galactitol (88,1 $kJ.mol^{-1}$) et en allitol (81,2 $kJ.mol^{-1}$).

En résumé, les étapes de (dés)hydrogénation par les sites métalliques sont tout aussi importantes que les réactions de rétro-aldolisation promues par une base homogène coupant la liaison C-C pour former *in fine* les glycols. Par conséquent, nous avons décidé de décrire les nombreuses études ayant porté sur l'hydrogénolyse des alditols par les différents métaux utilisés de (dés)hydrogénation, à savoir les métaux de transition comme le nickel et le cuivre et les métaux nobles comme le ruthénium.

III.2 Catalyseurs hétérogènes non-nobles : Nickel

Les premières études d'hydrogénolyse d'un alditol concernaient la transformation du sorbitol en présence d'un catalyseur 50%pds.Ni/SiO_2 et d'une base homogène $Ca(OH)_2$, par Clark

et coll.[6] en 1958. Des rendements de 16% en EG, de 16% en PG et de 40% en GLY ont été obtenus. Les études se sont ensuite davantage focalisées sur les catalyseurs à base de métaux nobles ayant une meilleure activité intrinsèque en hydrogénolyse du sorbitol. Néanmoins ces dernières années, les travaux se sont réorientés vers des catalyseurs de métaux de transition non-nobles supportés, notamment le nickel, en raison de leur abondance et de leur plus faible coût.

III.2.a) Catalyseurs hétérogènes Ni-promoteur supportés

Les catalyseurs au nickel sont pour la plupart supportés en présence d'un promoteur pour obtenir de meilleures performances. Ye *et coll.*[82] ont préparé des catalyseurs Ce-Ni/Al_2O_3, synthétisés par co-précipitation (CP) ou par dépôt-précipitation (DP). La conversion du sorbitol après 8 h a plus que doublé, quelle que soit la méthode de synthèse, comparé au catalyseur sans promoteur (**Tableau 6**). La meilleure activité du catalyseur Ce-Ni/Al_2O_3 serait due à l'augmentation de la quantité d'H_2 dissociée sur les sites de Ni à proximité étroite du Ce qui est sous les états d'oxydation Ce^{4+} et Ce^{3+}.[82]

Tableau 6 : Comparaison de Ni/Al_2O_3 et Ce-Ni/Al_2O_3 selon deux modes de synthèse en hydrogénolyse du sorbitol en milieu basique.[82]

Catalyseur	Conversion Sorbitol [%]	Sélectivité [%]			
		EG	PG	GLY	Somme
20%Ni/Al_2O_3-DP	39	19	27	45	91
0,5%Ce-20%Ni/Al_2O_3-DP	96	18	36	25	79
20%Ni/Al_2O_3-CP	42	20	36	14	70
0,5%Ce-20%Ni/Al_2O_3-CP	91	18	35	10	63

30%pds. sorbitol ; 240°C ; 70 bar H_2 ; 0,8 g catalyseur ; 0,1 g base $Ca(OH)_2$; 8 h.
DP : Dépôt-Précipitation ; CP : Co-Précipitation.

La méthode de synthèse par CP du catalyseur conduit à de plus faibles activité et sélectivité en glycols que le catalyseur préparé par la méthode DP. Néanmoins, cette méthode favorise la stabilité du catalyseur car, après douze réutilisations, le catalyseur préparé par CP reste toujours actif dans la conversion du sorbitol, quand l'activité du catalyseur préparé par DP chute après seulement trois recyclages. Cette désactivation est notamment due à l'agglomération des

particules de Ni, observée par microscope électronique à transmission (MET). La taille des particules de Ni passe de 2,9 nm dans le catalyseur avant réaction à 89,6 nm après le troisième recyclage.

Outre la promotion par un lanthanide, la co-imprégnation avec un métal noble a été explorée. Zacher *et coll.*[83] ont obtenu des sélectivités en glycols (53%) et GLY (16%) à 80% de conversion du xylitol à 200°C, 83 bar H_2 et en milieu basique NaOH en présence de 2,5%Ni-2,5%Re/C. Pendant 1 700 h en réacteur continu, ce catalyseur est resté stable avec des sélectivités plus importantes qu'en réacteur batch en glycols (59%) au détriment du GLY (7%).

De même, l'équipe de Zhang *et coll.* ont co-imprégné ces deux métaux (Ni et Re) sur du charbon actif. Les performances catalytiques en hydrogénolyse du sorbitol en présence de $Ba(OH)_2$ sont reportés dans le **Tableau 7.** Tout d'abord, le rhénium seul n'est pas capable de déshydrogéner le sorbitol et produit majoritairement du lactate (LA). Le nickel seul convertit 80% du sorbitol après 30 min et produit principalement les glycols avec une sélectivité de 37%. Combiner ces deux métaux (8%Ni et 2%Re) a permis d'augmenter la conversion du sorbitol à 92% et les sélectivités en glycols à 47%. L'analyse en MET a montré que le nickel était mieux dispersé à la surface du catalyseur en présence de Re que de Ir ou de Ru ce qui donne sa meilleure activité. Malgré toutes les combinaisons testées avec les différents métaux, la deuxième plus haute sélectivité reste toutefois le LA en présence de la base.

Tableau 7 : Influence d'un co-métal au catalyseur Ni/C en hydrogénolyse du sorbitol.[84]

Catalyseur	Conversion Sorbitol [%]	Sélectivité carbone dans phase liquide [%]			
		EG	PG	GLY	LA
10%Ni/C	80	13	24	7	20
2%Re/C	30	5	1	0	30
8%Ni-2%Re/C	92	16	31	7	16
8%Ni-2%Ir/C	83	13	26	7	20
8%Ni-2%Ru/C	78	13	25	7	19

10%pds. sorbitol ; 250°C ; initial 10 bar N_2 ; 0,2 g catalyseur ; 2,5 mmol base $Ba(OH)_2$; 0,5 h.

Le platine a également été utilisé par Banu *et coll.*[85] pour promouvoir un catalyseur à base de nickel. Les catalyseurs Pt-NaY et Ni-NaY ont été préparés par échange d'une zéolithe NaY

(Si/Al=5 : 1) tandis que le catalyseur Pt-Ni-NaY a été préparé par l'imprégnation à sec du précurseur de Ni sur Pt-NaY calciné. Le **Tableau 8** compare la conversion et les sélectivités en glycols et GLY des différents catalyseurs non promus/promus et en présence/en l'absence de $Ca(OH)_2$. Dans les conditions de réaction (220°C et 60 bar H_2), en l'absence de base, le sorbitol est très faiblement converti sur la zéolithe basique NaY (15%). Cependant, le support est capable de réaliser une rupture de la liaison C-C pour obtenir 17% de GLY même si les produits majoritaires sont des polyols à quatre atomes de carbone et plus, obtenus par décarbonylation et déshydroxylation. Avec l'échange de 1%Pt ou 6%Ni sur le support NaY, la conversion du sorbitol augmente fortement avec respectivement 43% et 66%.

Tableau 8 : Comparaison entre Ni et Pt échangés sur NaY en hydrogénolyse du sorbitol.[85]

Catalyseur	Conversion Sorbitol [%]	Sélectivité produit [%]			
		EG	PG	GLY	Polyols[a]
NaY	15	1	8	17	41
1%Pt-NaY	43	3	6	62	1
6%Ni-NaY	66	7	62	14	10
1%Pt-6%Ni-NaY	59	10	72	7	10
1%Pt-NaY +$Ca(OH)_2$	60	3	6	70	2
6%Ni-NaY +$Ca(OH)_2$	75	7	69	4	8

15%pds. sorbitol ; 220°C ; 60 bar H_2 ; 0,5 g catalyseur ; 0 ou 0,5 g base ; 6 h.
[a] Polyols C_4 et plus.

Le catalyseur 1%Pt-NaY favorise la formation de GLY (62%) tandis que le catalyseur 6%Ni-NaY entraîne plutôt une forte sélectivité en glycols (69%). Il semblerait donc que le Ni privilégie la déshydratation du GLY en PG. La promotion de 6% Ni-NaY par 1% Pt a pour conséquence une plus faible conversion du sorbitol (59%), mais d'une légère augmentation de la sélectivité cumulée en glycols et GLY, passant de 83% pour Ni-NaY, à 89% pour Pt-Ni-NaY.

L'ajout de la base $Ca(OH)_2$ au milieu réactionnel augmente de manière significative la conversion du sorbitol, quel que soit le catalyseur. Les sélectivités en glycols et GLY sont

faiblement modifiées sur Pt-NaY tandis que sur Ni-NaY, une augmentation de la production de PG et une diminution de celle de GLY sont observées.

D'autres catalyseurs nickel-promoteur ont été étudiés en milieu basique comme des catalyseurs de phosphure de nickel supporté sur charbon actif (2%Ni_2P/AC)[86] ou de nickel co-supporté avec du carbure de tungstène sur charbon actif (Ni-W_2C/AC).[87]

III.2.b) Catalyseurs hétérogènes Ni-oxyde métallique en milieu neutre

L'utilisation d'une grande quantité de base inorganique homogène requiert différentes étapes de séparation en fin de procédé. L'étape finale de neutralisation génère alors une grande production de sels inorganiques peu valorisables.[88] Par ailleurs, comme développé en partie III.1.c) du point de vue du mécanisme d'hydrogénolyse du xylitol, l'ajout d'une base dans le milieu réactionnel favorise la formation de LA comme co-produit de la dismutation de type Cannizzaro du glycéraldéhyde aux dépens de la formation du PG.[79] Pour contourner ces difficultés, les études plus récentes ont rapporté l'utilisation de catalyseur bifonctionnel associant le Ni pour la (dés)hydrogénation et un support aux propriétés basiques, comme les oxydes métalliques basiques pour la réaction de rétro-aldolisation.

Les oxydes métalliques dits « basiques » sont les oxydes des métaux à faible degré d'oxydation et avec un grand rayon cationique variant de 0,7 à plus de 1 Å comme MgO, NiO ou ZnO. De manière générale, les oxydes alcalins et alcalino-terreux sont considérés comme appartenant à cette famille.[89] Leur principal inconvénient est leur faible stabilité hydrothermale, résultant de leur caractère ionique en surface, où a lieu une adsorption dissociative de l'eau sur le couple cation-anion oxyde, produisant des groupements hydroxyles de surface. L'hydroxyde $M(OH)_{x(solide)}$ formé est totalement dissocié dans l'eau en $M^{x+}_{(aq.)}$ et $xOH^-_{(aq.)}$. Cette dissociation est accélérée en milieu acide ou neutre et elle entraîne une lixiviation du support et une modification surfacique comme le changement de phase cristalline.[54]

Chen *et coll.*[90] ont utilisé des catalyseurs Ni-MgO synthétisés par co-précipitation. En augmentant le ratio Ni/Mg, le nombre de sites basiques analysés par CO_2-TPD diminue. Les tests en hydrogénolyse du sorbitol ont révélé une très bonne sélectivité cumulée en glycols et GLY, au-delà de 80%, malgré l'absence de base dans le milieu réactionnel. Cependant, la faible stabilité hydrothermale de MgO dans les conditions de la réaction a eu pour conséquence une diminution de la conversion du sorbitol de moitié après cinq cycles catalytiques.

L'utilisation de support dérivé de l'hydrotalcite Mg_x-Al_y-$O_{x+1,5y}$ permet de contrôler le nombre de sites basiques en surface en faisant varier le ratio Mg/Al.[91] Néanmoins, la structure en feuillets intercalés, caractéristique de ce type de support, est détruite au moment de l'activation par traitement thermique du métal déposé. Une structure d'oxyde mixte, nommé aussi *hydrotalcite-like*, possédant également des sites basiques est alors obtenue. Du *et coll*.[92] ont synthétisé des hydrotalcites par co-précipitation avec du nickel. Le **Tableau 9** présente le comportement de ces catalyseurs dans l'hydrogénolyse du sorbitol en milieu neutre. Ils ont rapporté un lien entre la conversion du sorbitol et le nombre de sites basiques des catalyseurs Ni-$Mg_xAl_yO_{x+1,5y}$ montrant que l'activité catalytique dépendait non seulement du métal mais aussi du support basique.

Tableau 9 : Influence du nombre de sites basique sur l'hydrogénolyse du sorbitol.[92]

Catalyseur	Densité de sites basiques[a] [$\mu molCO_2.m^{-2}$]	Conversion Sorbitol [%]	Sélectivité carbone dans phase liquide [%]			
			EG	PG	GLY	Somme
50%Ni-Al_2O_3	0,30	39	5	0	21	26
51%Ni-$Mg_{0,67}Al_{0,56}O_{1,51}$	1,30	71	10	9	41	60
51%Ni-$Mg_{1,22}Al_{0,12}O_{1,40}$	1,18	73	13	15	50	78
51%Ni-$Mg_{1,29}Al_{0,06}O_{1,38}$	1,73	81	10	19	31	60
50%Ni-MgO	1,38	65	10	19	35	64

5%pds. sorbitol ; 10 mL H_2O ; 180°C ; 20 bar H_2 ; 0,1 g catalyseur ; 0,2 h.
[a]Analysé par CO_2-TPD de NiO/$Mg_xAl_yO_z$

Notons également l'absence de production de LA mentionné dans la phase liquide ainsi que des sélectivités en glycols élevées, lesquelles sont à leur maximum (29%) pendant que celle en GLY est au plus bas (31%) en présence du catalyseur 51%Ni/$Mg_{1,29}Al_{0,06}O_{1,38}$ qui possède la plus grande quantité de sites basiques. Ainsi, il semble que la basicité du support favorise la déshydratation/hydrogénation du GLY en PG et limite la production de LA. Contrairement au catalyseur préparé sur MgO, un catalyseur Ni préparé à partir d'hydrotalcite apparaît comme ayant une bonne stabilité hydrothermale puisqu'après cinq cycles catalytiques, les sélectivités et l'activité du catalyseur ont seulement faiblement varié. Néanmoins, aucune analyse de lixiviation

du catalyseur en fin de réaction n'a été effectuée et les auteurs ont utilisé l'un des plus faibles rapports massiques (sorbitol/catalyseur = 5) rapportés dans la bibliographie pour l'hydrogénolyse des alditols.

J. Sun et H. Liu[88] ont proposé une autre stratégie en n'utilisant pas directement l'oxyde métallique comme support mais en le déposant avec le nickel par co-imprégnation sur un support stable, le charbon actif. Différents oxydes de lanthanides, métaux alcalino-terreux et métaux de transition qui diffèrent par leur caractère acido-basique ont été comparés avec les oxydes Al_2O_3 et ZrO_2 considérés comme des oxydes métalliques acides. L'activité et les sélectivités en glycols, GLY et LA de tous les catalyseurs testés dans leur étude sont reportés dans l'histogramme en **Figure 22**.

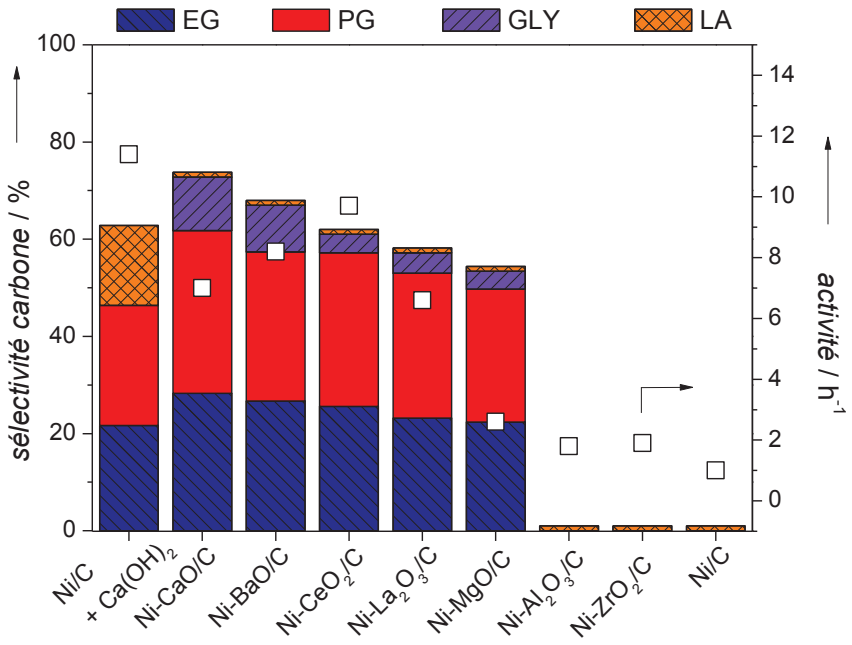


Figure 22 : Activité et sélectivités en glycols, GLY et LA des catalyseurs 2,4%Ni-MOx/C et Ni/C + $Ca(OH)_2$ en hydrogénolyse du xylitol, adapté de Sun et Liu.[88] Conditions de réaction : 10%pds. xylitol ; 200°C ; 0,4 g catalyseur ; 40 bar H_2 ; Ni/M (mol) =1 ; 3 h ; 15% conversion.

La comparaison du catalyseur Ni/C en présence de $Ca(OH)_2$ en phase homogène et du catalyseur bifonctionnel Ni-CaO/C, (colonnes 1 et 2 de la **Figure 22**), montre que l'ajout de l'oxyde CaO sur le support entraîne une plus faible activité catalytique, passant de 11 h^{-1} à 7 h^{-1}. Ce catalyseur bifonctionnel provoque principalement l'augmentation des sélectivités en glycols, passant de 45% à 63%, et l'apparition de GLY (10%) à 15% de conversion du xylitol. En plus de

présenter l'avantage de ne pas ajouter de base homogène dans le milieu, ce catalyseur bifonctionnel améliore les sélectivités en glycols et inhibe la production de LA qui passe de 15% à 1%. Les autres oxydes métalliques basiques testés confirment cette tendance sur la distribution des produits mais sont moins sélectifs. L'activité catalytique varie selon l'oxyde utilisé, Ni-CeO_2/C est le plus actif avec 10 h^{-1}. Enfin, aucune production de glycols n'est observée en présence des catalyseurs bifonctionnels à caractère acide (Ni-Al_2O_3/C et Ni-ZrO_2/C), le xylitol subissant plutôt une déshydratation en dérivés furaniques.

Le recyclage de ces catalyseurs n'a pas été effectué et la stabilité du catalyseur a été seulement examinée par DRX. Néanmoins, la taille des cristallites de Ni n'a pas changé après réaction sur l'ensemble des catalyseurs Ni-MO_x/C, sauf pour les catalyseurs Al_2O_3 et ZrO_2 supportés sur charbon actif. L'ajout d'un dopant oxyde métallique basique sur Ni/C permettrait, selon leurs observations, de ne pas agglomérer les particules de Ni en surface.

En résumé, les catalyseurs à base de nickel sont actifs dans l'hydrogénolyse des alditols. Toutefois le nickel présente l'inconvénient de fritter au cours de la réaction ou de lixivier.[93] Différentes stratégies comme l'ajout de dopants tels qu'un lanthanide ou un métal noble permettent de rendre le catalyseur plus actif, notamment par une meilleure dispersion des particules de Ni mais aussi en les rendant plus stables. De plus, l'utilisation d'un support d'oxyde métallique mixte basique contribue à s'affranchir du promoteur basique en phase homogène tout en obtenant de fortes sélectivités cumulées en glycols et GLY sans produire de LA. L'ajout d'oxyde basique à la surface de charbon semble améliorer la tenue du catalyseur dans le milieu réactionnel.

Le **Tableau 10** récapitule les études portant sur l'hydrogénolyse du sorbitol et du xylitol sur des catalyseurs de nickel supportés. Puisque chaque étude comporte des concentrations et des masses différentes en substrat, en catalyseur et en base, les calculs des rapports molaires $R_{mol}(^{subst.}/_{OH-})$ et $R_{mol}(^{subst.}/_{métal})$ effectués facilitent la comparaison. Dans la même optique, l'activité de chaque catalyseur a été calculée et se définit par le rapport de la quantité molaire de substrat converti par les moles de métal introduit et par heure de réaction. Les données écrites en rouge désignent les études qui selon nous, présentent une bonne activité du catalyseur et de bonnes sélectivités.

Tableau 10 : Synthèse des études réalisées sur l'hydrogénolyse du sorbitol et du xylitol avec des catalyseurs à base de Nickel.

Substrat	Catalyseur	Base	Conditions de Réactions	Conv. [%]	Sélectivité [%]				$R_{mol\ substrat/OH^-}$	$R_{mol\ substrat/métal(s)}$	Activité [h^{-1}]	Réf.
					EG	PG	GLY	Autres Produits				
Sorbitol	6%Ni/NaY	-	15%pds. ; 100 g ; 0,5 g cata. ; 0,5 g base ; 6,0 MPa H_2 ; 220°C ; 6 h.	66	7 [c]	62	14	MeOH ; EtOH : 7 ; Polyols : 10				[85]
	1%Pt/NaY	-		43	3 [c]	6	70	MeOH ; EtOH : 24 ; Polyols : 8				
	6%Ni-1%Pt/NaY	-		59	10 [c]	72	7	MeOH ; EtOH : 1 Polyols : 10	6	161	20	
	6%Ni/NaY	$Ca(OH)_2$		75	7 [c]	69	4	MeOH ; EtOH : 5				
	1%Pt/NaY	$Ca(OH)_2$		60	3 [c]	6	70	MeOH ; EtOH : 11 ; Polyols : 2				
Sorbitol	20%Ni/Al_2O_3	$Ca(OH)_2$	30%pds. ; 20 mL ; 0,80 g cata. ; 0,10 g base ; 7,0 MPa H_2 ; 240°C ; 8 h.	42	20 [a]	36	14	1,2BDO : 2 ; CH_4 : 9 ; CO_2 : 3	12	12	0,6	[82]
	0,5%Ce-20%Ni/Al_2O_3			91	18[a]	35	10	1,2BDO : 3 ; CH_4 : 9 ; CO_2 : 1	12	12	1,4	
Sorbitol	Ni-MgO (ratio Ni/Mg : 3 :7 (0,42))	-	20%pds. ; 50 mL ; 0,5 g cata. ; 4,0 MPa H_2 ; 200°C ; 4 h.	68	26 [c]	34	21	8,1		15	3	[90]
Sorbitol	2%Ni-30%W_2C/AC	-	17%pds. ; 30 mL ; 0,8 g cata. ; 6,0 MPa H_2 ; 240°C ; 3 h.	68	14[a]	14	8	n-PrOH : 6 ; Sorbitane : 5		103	23	[87]
Sorbitol	10%Ni/C	$Ba(OH)_2$	10%pds. ; 20 g ; 0,0025 mol base ; 1,0 MPa N_2 ; 250°C ; 30 min.	80	13[c]	24	7	Acetol : 5 ; BDO : 7 ; LA : 20				[84]
	2%Re/C			31	5[c]	1	0	Acetol : 2 ; BDO 0 ; LA : 30				
	8%Ni-2%Re/C			92	16[c]	31	7	Acetol : 4 ; BDO 7 ; LA 16	2,2	40	74	

Tableau 10 (suite) : Synthèse des études réalisées sur l'hydrogénolyse du sorbitol et du xylitol avec des catalyseurs à base de Nickel.

Substrat	Catalyseur	Base	Conditions de Réactions	Conv. [%]	Sélectivité [%]				$R_{mol\ substrat/OH-}$	$R_{mol\ substrat/métal(s)}$	Activité [h^{-1}]	Réf.
					EG	PG	GLY	Autres Produits				
Sorbitol	50%Ni/$Mg_{1.29}Al_{0.06}O_{1.38}$	-	5%pds. ; 10 mL ; 100 mg cata ; 2 MPa H_2 ; 180°C ; 2 h.	81	10[a]	19	31			3,2	0,4	[92]
Sorbitol	6%Ni/FA (*Fly Ash*)	$Ca(OH)_2$	15%pds ; 40 g ; 200 mg cata ; base 200 mg ; 200°C ; 6,0 MPa H_2 ; 6 h.	48	12[c]	34	14	EtOH : 6 ; MeOH : 2	6,1	161	13	[94]
		-		41	10[c]	28	20	EtOH : 3 ; MeOH : 1		161	13	
Sorbitol	2%Ni_2P/AC	$Ba(OH)_2.8H_2O$	5%pds. ; 20 mL ; 0,2 g cata. ; 0,25 g base ; 4,0 MPa H_2 ; 200°C ; 45 min.	98,6	17[b]	28	n.c	BDO :10 ; MonoOH : 7	3,5	81	106	[86]
Xylitol				99	29[b]	43	n.c	BDO : 11 ; MonoOH : 1	4,1	96	127	
Xylitol	7,3%Ni/C	$Ca(OH)_2$	10%pds. ; 40 g ; 0,1-0,4 g cata. ; 0,26 g base qd présente ; 4,0 MPa H_2 ; 200°C.	-	31[a]	32	1	LA :18 ; Arabitol : 4	3,7	106	21	[88]
	7,3%Ni-(1,5)CeO_2/C	-		-	25[a]	25	9	Arabitol : 7 ; Deoxy-pentitols : 4,5		106	21	
	7,3%Ni-(0,66)CaO/C	-		-	28[a]	26	15	Arabitol : 9 ; Deoxy-pentitols : 6		106	6	
Xylitol	2,5%Ni-2,5%Re/C	NaOH	20%pds. ; 105 g ; 2,5 g cata. ; 1%pds. base dans la solution ; 8,3 MPa H_2 ; 200°C ; 4 h.	88	31[c]	22	16	LA : 9 ; EtOH : 2 ; PrOH : 1	5,3	130	29	[83]
Arabitol				86	31[c]	21	13	Lactate : 11	5,3	130	29	

n.c : non communiqué ; LA : lactate ; BDO : Butanediols ; [a] sélectivité calculée par %C : $\frac{[produit]_{mol}}{[substrat]_{mol,i}-[substrat]_{mol,f}} \times \frac{nbre\ C_{produit}}{nbre\ C_{substrat}} \times 100$; [b] sélectivité calculée par : $\frac{moles\ produit,obtenues}{moles\ produit,théo.} \times 100$.

[c] calcul de sélectivité mal renseigné ou inconnu.

Etudes décrivant les meilleurs compromis entre l'activité, les rapports molaires et les sélectivités en glycols.

III.3 Catalyseurs hétérogènes non-nobles : Cuivre

Les études les plus récentes s'orientent également vers un autre métal de transition, le cuivre, connu pour sa capacité à hydrogéner une fonction carbonyle en alcool.[54] La plupart des catalyseurs à base de Cu ont été décrits pour l'hydrogénolyse de la cellulose en mono-alcools[95], pour la transformation des polyols en déoxy-polyols[96] ou encore pour l'hydrogénolyse du GLY en PG.[97]

Les premières publications ont utilisé le cuivre en association avec le nickel. Un catalyseur bimétallique 16%Ni-27%Cu/ZnO, préparé par co-précipitation par l'équipe de Mu *et coll*. [98] pour la conversion de la cellulose, a été testé en hydrogénolyse du sorbitol à 245°C et 40 bar H_2 en l'absence de base. Une sélectivité cumulée de 71% en glycols (EG, PG, Butanediols) et GLY est observée après 30 min à 93% de conversion. D'après ces résultats, le support ZnO avec des sites basiques à sa surface possède la capacité de rompre la liaison C-C pour obtenir les glycols.

En présence de $Ca(OH)_2$, Huang *et coll*.[99] ont testé en hydrogénolyse du xylitol à 200°C et 40 bar H_2, des catalyseurs au Cu supportés par dépôt précipitation (DP) sur SiO_2 ou co-précipités avec différents oxydes métalliques tels que $MgAlO_x$, ZnO, Al_2O_3, MgO, CeO_2 ou ZrO_2. Le catalyseur Cu/SiO_2-DP conduit aux meilleures sélectivités cumulées en glycols et GLY avec 45% à 29% de conversion après 2 h. La teneur optimale en Cu est entre 50% et 90% pour des tailles de particules de Cu comprises entre 17 et 30 nm. De plus, ce catalyseur présente une stabilité hydrothermale satisfaisante puisqu'après trois cycles catalytiques suivis de trois réductions à 300°C, la taille des cristallites de Cu sur 50%Cu-SiO_2 se maintient à 17 nm. Peu de temps après, la même équipe a publié une nouvelle étude où le catalyseur Cu/SiO_2 est synthétisé par la méthode de précipitation-gel.[100] Celle-ci a eu pour effet de diminuer de 70% la taille des particules de Cu, de 35 à 10 nm pour le catalyseur 90%Cu-SiO_2-PGel qui est le catalyseur le plus actif et sélectif de l'étude. En présence de $Ca(OH)_2$, à 200°C et 60 bar H_2, ce catalyseur présente des sélectivités en glycols de 55% et en GLY de 5% à 100% de conversion du xylitol après 20 h.

Comme pour les catalyseurs à base de Ni, le Cu présente à la fois une faible activité catalytique et une faible stabilité hydrothermale puisqu'il a tendance à s'agglomérer. Dès lors, il faut soit le déposer en très grande teneur sur un support, soit ajouter un promoteur à la surface du catalyseur pour améliorer la vitesse de réaction, voire la stabilité.

Jia et Liu[101] se sont dirigés vers l'ajout par imprégnation à humidité naissante d'un métal noble (Pd, Pt, Ru) sur 3%Cu/ZrO_2. Le **Tableau 11** présente les résultats de l'hydrogénolyse du sorbitol en présence de la base $La(OH)_3$ et des différents catalyseurs à base de Cu.

Tableau 11 : Influence d'un dopant métallique sur le catalyseur Cu/ZrO_2.[101]

Catalyseur	Activité [h^{-1}]	Sélectivité carbone [%]			
		EG	PG	GLY	LA
3%Cu/ZrO_2	6,5	14	26	5	17
1%Pd/ZrO_2	8,7	13	24	2	5
1%Pd-3%Cu/ZrO_2	20,3	16	37	8	8
1%Pt-3%Cu/ZrO_2	10,7	16	36	3	8
1%Ru-3%Cu/ZrO_2	7,2	21	31	4	10

10%pds. sorbitol ; 220°C ; 50 bar H_2 ; 0,2 g catalyseur ; 0,2 g base $La(OH)_3$; 4 h.

Alors que les catalyseurs monométalliques Cu ou Pd supporté sur ZrO_2 sont très peu actifs avec respectivement 6,5 et 8,7 h^{-1}, les deux métaux co-imprégnés ensemble sur le support ZrO_2 montrent une meilleure activité (20,3 h^{-1}) que celle cumulée (15,2 h^{-1}) et de plus fortes sélectivités cumulées en glycols et GLY avec 60% par rapport à 45% et 39% en présence respectivement des catalyseurs Cu/ZrO_2 et Pd/ZrO_2. Une interaction forte et le transfert d'électrons du Pd au Cu faciliteraient l'étape de déshydrogénation du sorbitol. De plus, comme avec les catalyseurs à base de Ni[82], le catalyseur bimétallique Pd-Cu/ZrO_2 présente l'intérêt d'une meilleure stabilité au cours du temps. L'activité catalytique de Pd-Cu/ZrO_2 reste stable sur cinq recyclages tandis qu'elle diminue de 40% en présence du catalyseur monométallique Cu/ZrO_2. Par ailleurs, la distribution des produits ne varie pas avec le nombre de cycle.

Poursuivant le même but de limiter la production de sels inorganiques en fin de procédé, quelques études révèlent que des performances intéressantes sont observées avec des catalyseurs à base de Cu co-imprégné avec un promoteur d'oxyde basique supporté. L'équipe de V. Chaudhari *et coll*.[102] a comparé les résultats de l'hydrogénolyse du sorbitol en présence d'un catalyseur Cu-Al_2O_3 et d'un catalyseur 43%Cu/MO_x-Al_2O_3 avec MO_x = MgO ; ZnO et CaO (Cu/M^{2+} = 5,4). Comme pour l'étude de Sun et Liu[88] sur les catalyseurs nickel promu par des oxydes basiques, Cu/CaO-Al_2O_3 est le plus actif et le plus sélectif des catalyseurs en l'absence de

base homogène. Les tests catalytiques effectués en présence du catalyseur Cu/CaO-Al_2O_3 avec différents ratios de Cu/Ca^{2+} démontrent qu'en l'absence de Cu sur le catalyseur, la conversion du sorbitol est très faible et la sélectivité en LA est élevée (76%). L'activité catalytique et la sélectivité cumulée en PG et GLY augmentent avec la teneur en Cu au détriment de LA. Cependant, après trois recyclages, l'activité du catalyseur diminue de 20% et les sélectivités en GLY et EG chutent respectivement de 12% et 18% à 3% et 11% tandis que la sélectivité en PG reste constante.

Les caractérisations en MET, MEB et TPR du solide avant réaction mettent en évidence l'existence de phase spinelle du type CaCuAlO et CuAlO au sein du catalyseur, responsables selon eux de la déshydrogénation et de la rupture de la liaison C-C du polyol. Le mécanisme proposé est une énolisation de l'aldéhyde à la surface du catalyseur à l'aide des espèces Ca^{2+} en surface (**Figure 23**). Ce serait l'étape clef de la réaction pour obtenir les produits C_3 à partir de sorbitol.

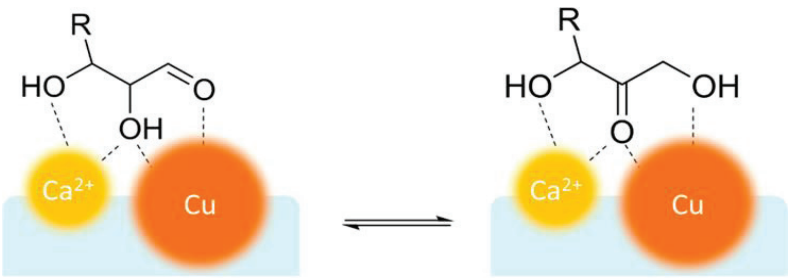


Figure 23 : Isomérisation aldose/cétose possible sur le catalyseur Cu-CaO/Al_2O_3.[102]

En résumé, dans l'ensemble, les catalyseurs à base de cuivre sont moins actifs que ceux à base de nickel pour l'hydrogénolyse des alditols. De la même manière, il est nécessaire d'ajouter des métaux nobles comme promoteurs pour améliorer l'activité, la sélectivité en glycols et la stabilité hydrothermale. Les études consacrées à l'hydrogénolyse des alditols en milieu basique ou neutre sont plus rares en présence de catalyseurs à base de Cu que de Ni. La majeure partie d'entre-elles est résumée dans le **Tableau 12**.

Tableau 12 : Synthèse des études réalisées sur l'hydrogénolyse du sorbitol et du xylitol avec des catalyseurs à base de Cuivre.

Substrat	Catalyseur	Base	Conditions de Réactions	Conv. [%]	Sélectivité [%]				R_{mol} ($^{substrat}/_{OH^-}$)	R_{mol} ($^{substrat}/_{métal}$)	Activité [h^{-1}]	Réf.
					EG	PG	GLY	Autres Produits				
Sorbitol	16%Ni.27%Cu/ZnO	-	1%pds. ; 50 mL ; 0,15 g cata ; 4,0 MPa H_2 ; 240°C ; 0,5 h.	93	18[a]	36	6	-	-	2,6	4,9	[98]
Sorbitol	43%Cu/CaO-Al_2O_3 (mol Cu/Ca^{2+}= 5,4)	-	3%pds. ; 9,8 g/L cata ; 230°C ; 7,0 MPa H_2 ; 6 h.	98	15[b]	46	12	LA : 2 C_{4-6} : 7	-	2,7	0,4	[102]
Sorbitol	1%Pd-3%Cu/ZrO_2	$La(OH)_3$	10%pds. ; 50 mL ; 0,2 g cata ; 0,2 g base ; 5,0 MPa H_2 ; 220°C ; 4 h.	-	16[a]	37	8	LA : 8 C_4 : 6 alditols C_6 : 8	15	242	20,3	[101]
Xylitol	90%Cu-SiO_2 DP	$Ca(OH)_2$	10%pds. ; 40 g ; 0,144-0,288 g cata. ; 0,4-0,1 g base ; 4,0 MPa H_2 ; 200°C ; 5 h.	90	23[a]	26	4	LA : 15	2,4	13	2,3	[99]
Xylitol	90%Cu-SiO_2 PGel	$Ca(OH)_2$	10%pds. ; 40 g ; 0,144 g Cu ; 0,6 g base ; 6,0 MPa H_2 ; 200°C ; 6 h.	90	25 [a]	28	7	LA : 10	2,4	13	2,3	[100]

n.c : non communiqué ; LA : lactate ; BDO : Butanediols ; [a] sélectivité calculée par %C : $\frac{[produit]_{mol}}{[substrat]_{mol,i}-[substrat]_{mol,f}} \times \frac{nbre\ C_{produit}}{nbre\ C_{substrat}} \times 100$; [b] calcul de sélectivité mal renseigné ou inconnu.

Etudes décrivant les meilleurs compromis entre l'activité, les rapports molaires et les sélectivités en glycols.

III.4 Catalyseurs hétérogènes à base de métaux nobles

Les études sur les mécanismes mis en jeu ont été menées sur des catalyseurs Ru/C, des études théoriques en DFT ayant montré que ce métal était le plus actif des métaux nobles pour les réactions de (dés)hydrogénation en milieu aqueux.[69] De plus, les catalyseurs métaux nobles supportés sont connus pour être les plus actifs dans les réactions de décarbonylation et d'épimérisation. C'est donc logiquement que les équipes travaillant sur l'hydrogénolyse des alditols ont examiné le comportement des métaux nobles sur cette réaction.

III.4.a) Influence de la nature du métal noble

En 2011, J. Sun et H. Liu[79], ont procédé à l'hydrogénolyse d'une solution aqueuse de 10%pds. de xylitol en milieu basique grâce à l'ajout de $Ca(OH)_2$ et en présence de différents métaux nobles (Ru ; Pd ; Rh ; Pt) supportés sur du charbon actif. Une taille similaire de particules métalliques, autour de 1,8 nm, a été mesurée par MET. Le **Tableau 13** rassemble les résultats des tests catalytiques en présence de ces différents catalyseurs.

Tableau 13 : Influence du métal/C sur l'activité et les sélectivités pour l'hydrogénolyse du xylitol en milieu basique $Ca(OH)_2$.[79]

Catalyseur	Activité [h^{-1}]	Sélectivité carbone [%]				
		EG	PG	GLY	LA	Arabitol
4%Ru/C	184,4	32,4	24,9	9,6	16,8	traces
4%Pd/C	63,0	30,0	29,0	3,4	28,4	traces
4%Rh/C	61,2	26,4	30,0	7,2	23,3	traces
8%Pt/C	754,5	25,0	23,3	10,5	15,5	8,3

10%pds. xylitol ; 200°C ; 40 bar H_2 ; 0,02 – 0,2 g catalyseur ; 0,26 – 0 ,39 g $Ca(OH)_2$; conversion ~20% ; 1 h.

Le catalyseur Pt/C est de loin le plus actif des catalyseurs avec 755 h^{-1} (normalisée par mole de métal noble). Cependant, les sélectivités cumulées en glycols et GLY est de 58% alors qu'elles sont autour de 65% pour les autres catalyseurs (Ru/C, Pd/C et Rh/C). De plus, en

présence de Pt/C, la sélectivité en arabitol atteint 8% suggérant que ce métal favorise la réaction d'épimérisation. Les catalyseurs les moins actifs sont à base de Pd et Rh.

Jin *et coll.*[103] ont, quant à eux, comparé différents métaux nobles supportés sur charbon actif, mais à plus faible teneur (1%pds.). Les tests catalytiques ont été menés dans une solution aqueuse de sorbitol en présence du promoteur basique MgO à 230°C et 76 bar d'H_2. Contrairement aux résultats de l'étude précédente, ils ont relevé que Ru/C est le catalyseur le plus actif, avec une activité comme suivant : Ru > Rh > Pt > Ir. En ce qui concerne les sélectivités en produits C_3 (PG, GLY et LA), le Ru donne la meilleure sélectivité avec 43%, suivi de Pt (40%), Ir (36%) et Rh (28%).

L'étude de Sotak *et coll.*[86] sur l'hydrogénolyse du sorbitol et du xylitol en milieu basique a confirmé la meilleure activité d'un catalyseur Ru/C commercial par rapport à Pt/C et Pd/C. Par ailleurs, d'autres études ont également mis en lumière cet ordre d'activité catalytique des métaux nobles supportés sur ZrO_2 en hydrogénolyse du GLY en EG et PG.[104] D'autre part, le métal Ru est stable dans les conditions opératoires de hautes pression et température en milieu aqueux. La dispersion des particules de Ru sur charbon actif reste inchangée après réaction, alors que la dispersion des particules de Pt sur ce même support diminue au cours du temps en raison d'une oxydation partielle du métal suivie d'une réduction favorisant le frittage du métal.[105]

III.4.b) Catalyseur hétérogène métal noble-promoteur supporté

Comme pour le nickel, une promotion du catalyseur à base de métal noble est envisageable. Une étude a été menée en imprégnant à sec 3% de Ni sur un catalyseur 5%Ru/$Ca(OH)_2$ préparé par imprégnation à humidité naissante avant une calcination sous air à 580°C et une réduction sous H_2 à 430°C.[106] Le **Tableau 14** compare les tests catalytiques d'hydrogénolyse du sorbitol en présence d'un catalyseur monométallique Ru/$Ca(OH)_2$ et bimétallique Ni-Ru/$Ca(OH)_2$.

L'ajout du promoteur Ni au catalyseur 5%Ru/$Ca(OH)_2$ a très peu d'effet sur la conversion du sorbitol qui augmente de 84% à 89% après 4 h. Cet ajout favorise toutefois la production des glycols au détriment du GLY, lequel diminue presque de moitié. Comme avec le catalyseur Pt-Ni-NaY[85], le nickel semblerait favoriser l'hydrogénolyse du GLY formé en PG. Néanmoins, l'intérêt d'ajouter un promoteur de Ni au catalyseur à base de Ru est globalement assez faible.

Tableau 14 : Effet de l'ajout de Ni sur catalyseur 5% Ru/$Ca(OH)_2$ en hydrogénolyse du sorbitol en l'absence de base.[106]

Catalyseur	Conversion [%]	Sélectivité carbone [%]			
		EG	PG	GLY	Polyols[a]
5%Ru/$Ca(OH)_2$	84	10,2	23,4	7,6	6,4
3%Ni-5%Ru/$Ca(OH)_2$	89	14,7	29,9	4,2	4,7

20%pds. sorbitol ; 24 mL H_2O ; 220°C ; 40 bar H_2 (avant chauffage) ; 0,3 g catalyseur ; 4 h.
[a] xylitol, adonitol, érythritol.

III.4.c) Etude du support d'un catalyseur à base de Ru

La nature du support du métal a également son importance sur le comportement du catalyseur. J. Sun et H. Liu[79] ont comparé en hydrogénolyse du xylitol en milieu basique $Ca(OH)_2$, des catalyseurs de Ru de même dispersion métallique (1,4 – 1,8 nm) sur différents supports oxydes (ZrO_2 ; TiO_2 ; Al_2O_3 ; Mg_2AlO_x) et sur charbon actif. Avec 184 h^{-1}, l'activité de Ru/C est la plus élevée tandis que les plus faibles sont relevées en présence des catalyseurs Ru/ZrO_2 et Ru/TiO_2 avec respectivement 88 h^{-1} et 67 h^{-1}. Le charbon actif est aussi le support qui permet au catalyseur d'être le plus sélectif en glycols et GLY (67%) tandis que Ru/Mg_2AlO_x est le moins sélectif en ces produits (32%). A l'inverse, la sélectivité en LA est de 17% pour Ru/C et 37% pour Ru/Mg_2AlO_x. Les auteurs ont proposé d'expliquer ces différences de sélectivités par l'acido-basicité du support avec une évolution de la basicité du support comme suit : C < TiO_2 < ZrO_2 < Al_2O_3 < Mg_2AlO_x. Le support le plus basique conduit donc à une production plus importante en LA aux dépens de celle en PG et ce type de support limiterait la stabilité hydrothermale.

Des supports à base d'oxyde ont été aussi étudiés par Murillo Léo *et coll.*[107] dans l'hydrogénolyse du sorbitol en l'absence de base. Les résultats des tests cinétiques sont exposés dans le **Tableau 15**.

En présence d'Al_2O_3 seule, la conversion du sorbitol n'est que de 16% après 4 h de réaction. Les produits formés sont des polyols à chaînes plus courtes tels que le xylitol, l'adonitol et l'érythritol (ERY) probablement produits par des réactions de décarbonylation. Après le dépôt du Ru sur ce même support, la conversion atteint 74% après 4 h et la sélectivité cumulée en glycols

et GLY est la plus élevée parmi les supports testés avec 26%. Cependant, le bilan carbone de la phase liquide est faible suggérant que la majorité des produits est partie en phase gaz.

Tableau 15 : Influence du support sur l'activité et les sélectivités pour l'hydrogénolyse du sorbitol en milieu neutre, et analyse de la surface du catalyseur[107]

Catalyseur	Conversion [%]	Sélectivité carbone [%]		Taille particule [nm]	XPS[a]
		Glycols	GLY	M.E.T.	Ru/X[b]
Al_2O_3	16	0	0	n.d.	n.d.
5%Ru/Al_2O_3	74	19	7	3,7	0,15
5%Ru/SiO_2	96	5	2	8,9	0,01
5%Ru/TiO_2	86	5	2	3,8	0,06
5%Ru/ZrO_2	83	5	2	2,7	0,05

20%pds. sorbitol ; 200°C ; 40 bar H_2 ; 0,3 g catalyseur ; 4 h.
[a] Analyse des énergies de liaison de Ru $3d_{5/2}$; [b] Ratio Ru/atome métallique du support oxyde.

L'analyse XPS met en évidence des différences dans les rapports atomiques de surface Ru/Al ou Si ou Ti ou Zr (**Tableau 15**). Le catalyseur Ru/Al_2O_3 possède le plus d'espèces oxydées de Ru à la surface, suggérant une plus forte interaction des particules de Ru avec la surface de Al_2O_3. Des analyses NH_3-TPD ont été effectuées pour tenter d'expliquer la forte interaction entre Ru et Al_2O_3.

Le profil de la désorption de la molécule sonde NH_3 adsorbée sur le support est donné comme référence : quatre pics principaux sont observés à 177, 238, 287 et 334°C, révélant de nombreux sites acides faibles (177 et 238°C) et forts (287 et 334°C). Après le dépôt du précurseur de Ru ($Ru(NO)(NO_3)_3$) sur Al_2O_3 suivi d'une réduction, les pics des sites acides forts ont disparu, signifiant que les particules de Ru se sont préférentiellement adsorbées sur les sites acides forts de Al_2O_3. Les auteurs en ont donc conclu que les sites acides forts du catalyseur étaient responsables de l'interaction entre les particules de Ru et le support améliorant l'activité catalytique en l'absence de promoteur basique.

Ces résultats vont à l'encontre de plusieurs autres études qui précisaient que les supports basiques favorisent la formation des glycols en hydrogénolyse des alditols, comme en présence

des catalyseurs Ni-NaY[85], Ni-MgO[90], Ni-$Mg_xAl_yO_z$[92], Cu-SiO_2.[100] Sachant que le support Al_2O_3 est amphotère, il présente probablement des sites basiques en surface qui conduisent à la rupture sélective des liaisons C-C.

Outre les supports oxydes métalliques, différents types de support carboné (charbon actif, AC ou nanofibres de carbone, CNF) en raison de leur forte stabilité hydrothermale en milieu basique ont été comparés pour le Ru. Zhao *et coll.*[108], ont rapporté que le catalyseur Ru/CNF est plus actif que Ru/AC en hydrogénolyse du sorbitol en présence d'une base homogène. Ru/CNF présente également une meilleure sélectivité en glycols, avec respectivement 51% et 26%. Ces différences de performance catalytique sont expliquées par des volumes de pores plus importants et un diamètre de particules de Ru, déterminé par chimisorption de CO, dix fois plus petit sur le support CNF (1,7 nm) que sur AC (18,1 nm) conduisant à une meilleure dispersion de Ru en surface ainsi qu'une meilleure diffusion des réactifs dans les pores du support.

Des tests de stabilité hydrothermale de certains catalyseurs à base de Ru supporté sur charbon actif, γ-Al_2O_3, TiO_2 et SiO_2 ont été effectués à 200°C et sous 40 bar d'H_2.[105] Les auteurs montrent que les supports charbon actif et TiO_2 doivent être préférentiellement utilisés dans ces conditions opératoires, que ce soit en pH neutre ou en pH fortement basique en comparaison avec les supports γ-Al_2O_3 et SiO_2 qui ont tendance à diminuer leur surface spécifique et à entraîner l'agglomération des particules de Ru.

En résumé, les catalyseurs à base de Ru présentent, de loin, les meilleures activités normalisées par mole de métal, avec des sélectivités en glycols similaires à celles obtenues en présence des catalyseurs à base de Ni et Cu. De plus, nous avons vu que les supports à base de carbone tels que le charbon actif ou les nanofibres de carbone figurent parmi les supports les plus stables et permettent d'améliorer les sélectivités en glycols. Le **Tableau 16** résume les études portant sur l'hydrogénolyse des alditols en présence de Ru déposé sur support.

Tableau 16 : Synthèse des études réalisées sur l'hydrogénolyse du sorbitol et du xylitol en glycols avec des catalyseurs à base de métaux nobles.

Substrat	Catalyseur	Base	Conditions de Réactions	Conv. [%]	Sélectivité [%]				R_{mol} ($^{substrat}/_{OH-}$)	R_{mol} ($^{substrat}/_{métal}$)	Activité [h^{-1}]	Réf.
					EG	PG	GLY	Autres Produits				
Sorbitol	3%Ru/CNF	CaO	20%pds. ; 330 g dont 10 g base ;1,5 g cata. ; 8,0 MPa H_2 ; 220°C ; 4 h.	86	19[a]	32	10	n.c	1,0	789	169	[108]
	3%Ru/AC			71	11[a]	16	2				141	
Sorbitol	1%Ru-1%Re/C	MgO	3,33%pds. ; 93 g ; 0,4 g cata. ; 0,4 g base ; 7,6 MPa ; 230°C ; 10 h	100	8 [a]	25	5	MeOH : 14 LA : 10	0,9	430	43	[103]
Sorbitol	5% Ru/Al_2O_3	-	20%pds. ; 30 mL ; 0,3 g cata. ; 4 MPa H_2 ; 220°C ; 4 h.	73	19[a]		7	Xyli. ; ribi. ; éryth. : 6,8 ; EtOH : 5				[107]
	5%Ru/SiO_2	-		96	5 [a]		2	Xyli. ; ribi. ; éryth. : 15 ; EtOH : 3		222	53	
	5%Ru/TiO_2 ; 5%Ru/ZrO_2	-		85	5 [a]		2	Xyli. ; ribi. ; éryth. : 23 ; EtOH : 2				
Sorbitol	3%Ru/CNF	NaOH	20%pds. ; 330 mL ; 0,5 g cata. ; 10 g base (0,25 mol) ; 8 MPa H_2 ; 220°C ; 4 h	71	15 [c]	17	7	n.c.	1	2441	431	[109]
		CaO	20%pds. ; 330 mL ; 0,5 g cata. ; 7 g base (0,25 mol) ; 8 MPa H_2 ; 220°C ; 4 h	44	26 [c]	34	16	n.c.	2	2441	269	
		CaO	20%pds. ; 330 mL ; 1,0 g cata. ; 7 g base (0,25 mol) ; 8 MPa H_2 ; 220°C ; 4 h	75	25 [c]	35	14	n.c	2	1221	229	
Sorbitol	5%$Ru/Ca(OH)_2$	-	20%pds. ; 30 mL ; 0,3 g cata. ; 4 MPa H_2 ; 220°C ; 4 h.	82	10[a]	23	8	C-OH : 14	-	133	28,0	[106]
Xylitol	4%Ru/C	$Ca(OH)_2$	10%pds. ; 40 g ; 0,10 g cata. ; 0,26 g base pH=12,3 ; 4 MPa H_2 ; 200°C ;	-	32[a]	25	10	LA : 17	4	664	184	[79]
Xylitol	2%Ru/C	NaOH	20%pds. ; xyli./NaOH molaire 0,1-0,2 ; 6 MPa H_2 ;200°C	60	80 [b]	55	15	Absence ERY	0,2	réacteur continu		[110]

n.c : non communiqué ; LA : lactate ; BDO : Butanediols ;[a] sélectivité calculée par %C : $\frac{[produit]_{mol}}{[substrat]_{mol,i}-[substrat]_{mol,f}} \times \frac{nbre\ C_{produit}}{nbre\ C_{substrat}} \times 100$;[b] sélectivité calculée par : $\frac{moles\ produit,obtenues}{moles\ produit,théo.} \times 100$.

[c] calcul de sélectivité mal renseigné ou inconnu.

Etudes décrivant les meilleurs compromis entre l'activité, les rapports molaires et les sélectivités en glycols.

III.5 Influence des conditions opératoires en présence d'un catalyseur à base de Ru

Indépendamment de la nature du métal utilisé, la pression, la température, la nature de la base ainsi que sa concentration sont des paramètres qui peuvent également influencer la conversion et la distribution des produits en hydrogénolyse des alditols.

III.5.a) Influence de la pression de dihydrogène

La **Figure 24** reprend les activités et les sélectivités en hydrogénolyse du xylitol en présence du catalyseur Ru/C[79], et du sorbitol en présence du catalyseur Ru/CNF[108] en fonction de la pression d'H_2.

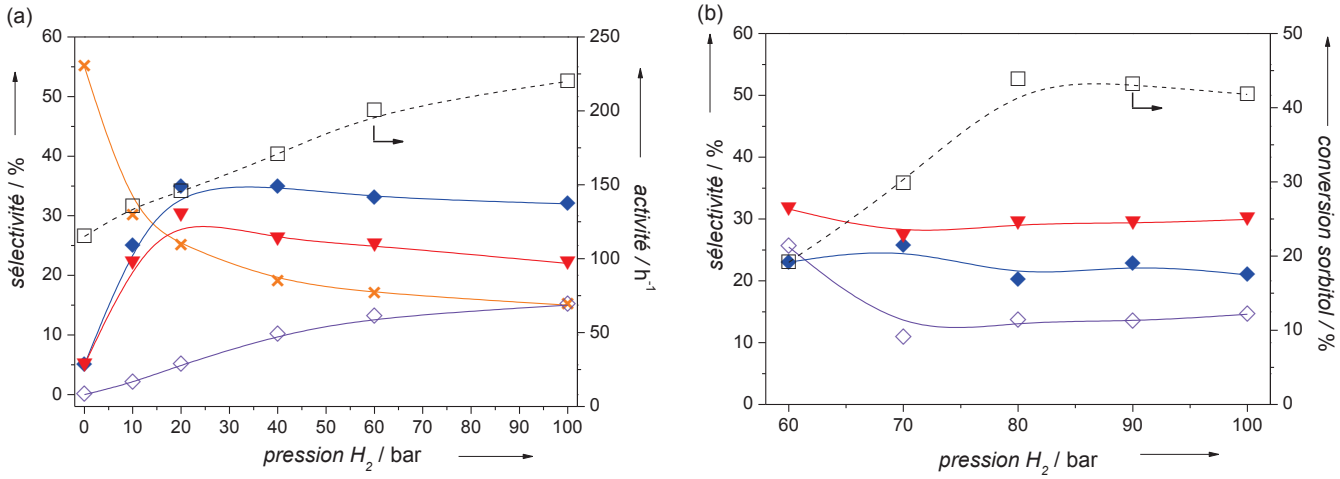


Figure 24 : Influence de la pression d'H_2 sur a) xylitol [79] et b) sorbitol.[108] (-□-) activité (◇) GLY ; (▼) PG ; (◆) EG ; (✖) LA. Conditions : a) 25% conversion, 200°C, 0,10 g Ru/C, 0,26 g $Ca(OH)_2$, 10%pds. xylitol. b) 0,5 g Ru/CNF, 220°C, 0,5 g CaO, 20%pds. sorbitol.

Du fait des étapes de (dés)hydrogénation, la pression d'hydrogène ne peut pas être négligée dans la réaction d'hydrogénolyse du polyol. Dans le cas de l'hydrogénolyse, il faut moduler la pression pour que les réactions de déshydrogénation et d'hydrogénation puissent avoir lieu.

S'agissant de l'hydrogénolyse du xylitol (**Figure 24.a**), l'augmentation de la pression d'H_2 de 10 à 100 bar va de pair avec celle de l'activité catalytique de Ru/C. Ces mêmes observations valent pour la seconde étude faisant varier P_{H2} de 60 à 100 bar (**Figure 24.b**). Néanmoins, au-delà de 80 bar H_2, l'activité atteint un pseudo-palier suggérant que la solubilisation de H_2 n'est plus l'étape limitante de la réaction. Les sélectivités cumulées en glycols et GLY sont également modifiées en fonction de la pression. L'étude portée sur le xylitol révèle des sélectivités cumulées optimales à 75% en glycols et GLY pour des pressions comprises entre 20 et 60 bar. Au-delà, une légère diminution de ces dernières se produit. Dans la seconde étude, sur le sorbitol, les sélectivités cumulées en glycols et GLY varient faiblement en fonction de la pression entre 60 et 100 bar d'H_2.

L'influence de la pression, entre 40 et 80 bar, en hydrogénolyse du xylitol a également été étudiée en réacteur continu en présence d'un catalyseur Ru/C.[110] Les concentrations et les sélectivités obtenues en fonction de la pression et du temps sous flux sont présentés en **Figure 25**.

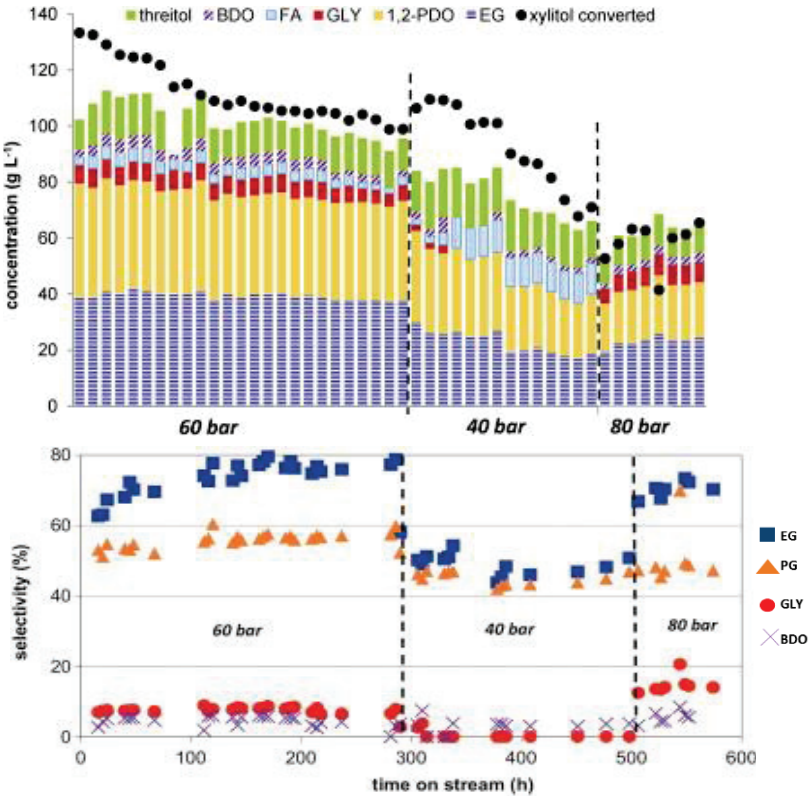


Figure 25 : Effet de la pression d'H_2 sur l'hydrogénolyse du xylitol en présence d'un catalyseur Ru/C en réacteur continu.[110] Conditions : 200 $g.L^{-1}$ xylitol ; 0,26 M solution aqueuse NaOH ; 200°C ; débit liquide 10,2 $mL.h^{-1}$; temps de contact 2,08 $g_{Ru}.h.g_{xylitol}^{-1}$; débit H_2 20 $mL.h^{-1}$.

La réaction a été initialement réalisée sous 60 bar d'H_2 avec 66% de conversion du xylitol. Après 300 h de réaction à pression constante, la conversion du xylitol ne diminue que de 10 points pour atteindre 55%. Les produits formés sont majoritairement l'EG (environ 70%mol.), les C_3 (PG et GLY) avec 65%mol. et dans une moindre mesure les produit en C_4 (THR et BDO) et formate (FA) avec respectivement 10%mol. et 3%mol. A noter qu'en utilisant les sélectivités molaires, la somme des sélectivités peut être supérieure à 100%. En abaissant la pression à 40 bar, la conversion semble poursuivre sa baisse pour atteindre 40% après 500 h. De même, les sélectivités en glycols sont divisées par trois tandis que celles en GLY et BDO chutent jusqu'à 3 – 5%. Puis, l'augmentation de la pression à 80 bar stabilise la conversion du xylitol à 37%. Les sélectivités en glycols à 80 bar H_2 sont, quant à elles, similaires à celles à 60 bar et celle en GLY atteint 15%. Ces résultats sont semblables à ceux obtenus en réacteur fermé avec une pression d'H_2 optimale à 60 bar en présence d'un catalyseur Ru/C (**Figure 24**).[79]

III.5.b) Influence de la température

A notre connaissance, l'influence de la température en présence d'un catalyseur à base de Ru a été évaluée dans une seule étude.[79] La **Figure 26** présente la variation de l'activité et des sélectivités en fonction de la température en présence d'une solution de xylitol, du catalyseur Ru/C et de la base $Ca(OH)_2$.

L'activité catalytique augmente exponentiellement avec la température. D'autres études ont par ailleurs confirmé cette tendance pour des températures comprises entre 160°C et 240°C en présence du catalyseur à base de Ni et Cu (Ni/FA (*Fly Ash*)[94], Ni-Re/C[83] ou Cu-SiO_2[99]).

Du point de vue des sélectivités, celles en glycols atteignent un maximum de 57% à 200°C alors que la sélectivité en GLY et celles cumulées en arabitol et THR baissent à mesure que la température augmente. Au-delà de 200°C, seule la sélectivité en LA progresse. Il est probable qu'à partir de 200°C la production de tous les polyols diminue en raison d'une réaction de décarbonylation favorisée à haute température à la surface de Ru qui dégrade les glycols en produits plus volatils migrant alors vers le ciel gazeux du réacteur. La sélectivité en LA ne cesse d'augmenter avec la température. Ceci peut s'expliquer par l'accumulation de deux phénomènes cinétique et thermodynamique. Premièrement, la dismutation de type Cannizzaro est favorisée à

plus hautes températures et deuxièmement, le LA est stable dans le milieu réactionnel, ne se transformant pas en co-produits de la phase gaz.

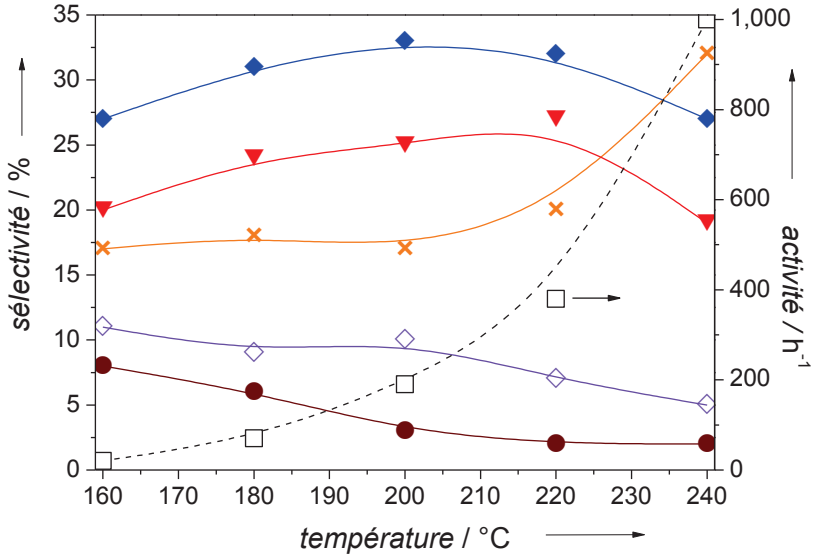


Figure 26 : Influence de la température en hydrogénolyse du xylitol.[79] (-□-) activité ; (●) arabitol + THR ; (◇) GLY ; (▼) PG ; (◆) EG ; (✖) LA. Conditions de réaction : 25% conversion, 40 bar H_2, 0,02 – 0,20 g Ru/C, 0,26 g $Ca(OH)_2$, 10%pds. xylitol, 1 – 4 h.

III.5.c) Influence de la nature et de la quantité de la base

La nature de la base soluble peut également modifier les activités et les sélectivités. Le **Tableau 17** résume les différentes bases utilisés par Zhou *et coll.*[109] dans l'hydrogénolyse du sorbitol en présence d'un catalyseur Ru/CNF.

Pour une même quantité d'ions hydroxyle OH^- dans le milieu réactionnel (0,25 mol) et en supposant que les bases soient totalement solubilisées, la meilleure activité catalytique est observée en présence de la base NaOH avec 70% de conversion du sorbitol après 4 h tandis que les meilleures sélectivités en glycols et GLY sont obtenues en présence de la base CaO avec 76%. Les auteurs ont suggéré que le cation, notamment Ca^{2+}, avait tendance à se chélater facilement aux groupements carbonyle de l'intermédiaire aldéhyde ou cétone, ce qui favoriserait l'attaque nucléophile des ions OH- sur l'hydroxyle en β-position du carbonyle. Cela expliquerait également les observations faites sur le bon comportement en matière de sélectivité en glycols des catalyseurs bifonctionnels Ni-CaO/C[88] et Cu/CaO-Al_2O_3[102] en l'absence de base.

Tableau 17 : Influence de la base sur l'hydrogénolyse du sorbitol avec 3%Ru/CNF.[109]

Base	Masse introduite de base [a] [g]	Conversion Sorbitol [%]	Sélectivité carbone [%]			
			EG	PG	GLY	Somme
NaOH	10,0	70	15	17	7	39
KOH	14,0	60	15	20	9	44
$Ba(OH)_2$	21,4	53	21	22	10	53
$Mg(OH)_2$	7,3	30	24	31	20	75
CaO	7,0	44	26	34	16	76

20%pds. sorbitol ; 220°C ; 80 bar H_2 ; 0,5 g 3%Ru/CNF ; 4 h. [a] Quantité OH^- théorique de 0,25 mol.

L'hydrogénolyse des alditols est également susceptible d'être influencée par la concentration en base. La **Figure 27** expose la variation de la conversion du sorbitol et des sélectivités en glycols en fonction de la quantité de base CaO définie par son rapport molaire $R_{mol}(^{sorbi.}/_{OH^-})$ variant de 0,7 à 14 en présence du catalyseur Ru/CNF.[109]

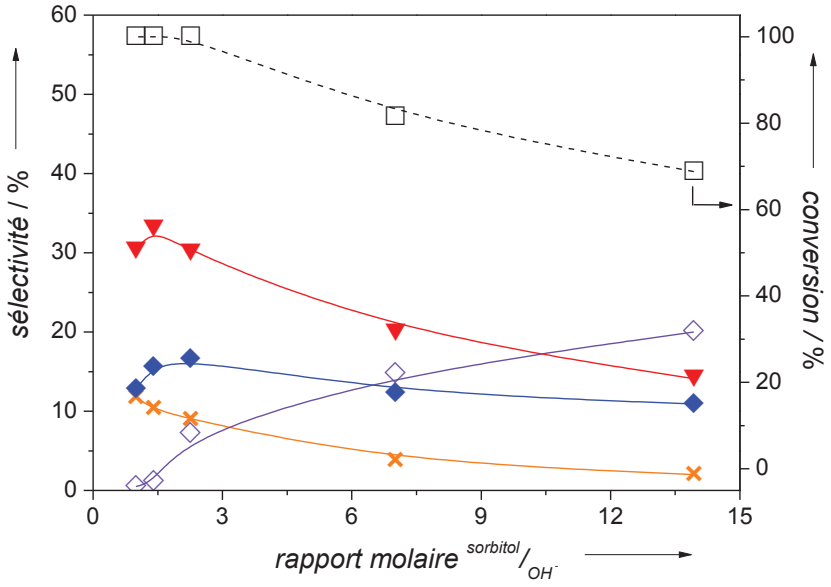


Figure 27 : Influence du rapport molaire sorbitol/OH^- sur l'activité du catalyseur 3%Ru/CNF et les sélectivités.[109] (-□-) conversion ; (◇) GLY; (▼) PG ; (◆) EG ; (✖) LA. Conditions de réaction : 20%pds. sorbitol, 0,5 g catalyseur, 220°C, CaO, 80 bar H_2.

L'évolution de l'activité catalytique varie à l'opposé du rapport $R_{mol}(^{sorbi.}/_{OH^-})$. En effet, plus $R_{mol}(^{sorbi.}/_{OH^-})$ est faible, c'est-à-dire plus on ajoute de base, et plus l'activité catalytique est favorisée. En revanche, cette tendance n'est pas vérifiée avec les sélectivités en glycols et GLY qui sont stables à haut ratio et diminuent avec un rapport $R_{mol}(^{sorbi.}/_{OH^-})$ en dessous de 2,0.

Il semblerait donc que le promoteur basique accélère la réaction d'hydrogénolyse du polyol en activant l'étape de réaction de rétro-aldolisation. Toutefois, comme pour la réaction de (dés)hydrogénation, la réaction de rétro-aldolisation est une réaction en équilibre avec la condensation aldolique. Il est donc nécessaire de pondérer la concentration en base dans le milieu réactionnel puisqu'une grande quantité de base, $R_{mol}(^{sorbi.}/_{OH-}) = 2$, conduit à des plus faibles sélectivités en glycols et GLY comme montré en **Figure 27**.

IV Conclusion partielle

Cette recherche bibliographique a permis de comparer les données de la littérature sur la synthèse des glycols à partir de deux ressources différentes : ressource fossile et ressource lignocellulosique renouvelable.

A partir des ressources fossiles, les procédés de synthèse des glycols sont d'une grande maturité et s'avèrent donc peu coûteux. Cependant, de nombreuses étapes réactionnelles telles que la production de l'éthylène et du propylène, en particulier *via* le procédé de vapocraquage du naphta à très haute température (700 – 900°C), et leur oxydation respective pour obtenir l'EO et le PO sont requises avant de pouvoir procéder à la réaction d'hydratation en glycols. Ces étapes sont, pour la plupart, énergivores et exigent diverses étapes de séparation contraignantes. D'autre part, nous avons vu qu'en fin de procédé, une quantité importante de déchets toxiques est produite, notamment des déchets chlorés, et une grande quantité de méthane issue du procédé de vapocraquage est produite puis brûlée et expulsée dans l'atmosphère.

La synthèse de ces mêmes glycols à partir de la biomasse lignocellulosique, nommés aussi bio-glycols, fait intervenir, au préalable, au moins un procédé de prétraitement de la biomasse et d'hydrolyse de la cellulose et des hémicelluloses afin d'obtenir les monosaccharides ensuite hydrogénés en alditols avant de les transformer en glycols par hydrogénolyse. De plus les

molécules issues de la biomasse possèdent déjà des groupements hydroxyles sur la chaîne carbonée donnant lieu à des procédés d'hydrogénolyse à économie d'atomes.

D'un point de vue économique, selon un rapport d'un consortium d'industriels et d'universitaires, le bio-EG était produit principalement à partir de la transformation de bio-éthanol en bio-éthylène et son prix était estimé entre 1 300 et 1 500 $/t en 2015. Ce coût reste encore peu compétitif par rapport à celui de l'EG issu des ressources fossiles qui se situe entre 900 et 1 100 $/t.[13] Par conséquent, seulement 1,5% du marché total est représenté par du bio-EG. Il existe néanmoins une forte demande pour l'obtention de bio-EG pour la production principalement de bio-PET. Cet intérêt justifie les efforts de recherche à apporter sur les voies d'obtention de bio-EG à partir de ressources renouvelables.

Des études ont également comparé le facteur environnemental ***E***, défini par Sheldon[111] comme le rapport entre la masse de déchets et la masse de produits de l'ensemble des procédés depuis la matière initiale, sur un certain nombre de procédés de synthèse.[27,112] Cette estimation a montré que la production d'acide succinique et de 1-butanol à partir de sucres ainsi que de PG à partir du GLY co-produit excédentaire de la production de biodiesel, abaissait considérablement leur facteur E par rapport aux ressources fossiles et que leur procédé étaient économiquement viables après l'amortissement du coût d'investissement. En revanche, la provenance de l'hydrogène nécessaire à l'hydrogénolyse n'est pas mentionnée dans leurs études.

L'amélioration des procédés de production des bio-glycols est donc une nécessité pour un avenir durable et économiquement viable. Pour cela, la compréhension des mécanismes mis en jeu dans l'hydrogénolyse des alditols en glycols est primordiale puisqu'elle permet ensuite d'optimiser les conditions opératoires et de cibler la famille de catalyseurs à employer et à perfectionner.

La réaction d'hydrogénolyse des polyols s'opère à des températures et des pressions comprises entre 160 et 230°C et 20 et 100 bar d'H_2. A partir des précédentes études, les conditions optimales pour l'obtention d'un bon compromis entre l'activité et les sélectivités en glycols sont 200°C et 60 bar d'H_2. La réaction peut se résumer schématiquement en deux étapes distinctes.

La première étape de (dés)hydrogénation a lieu sur un catalyseur hétérogène métallique supporté. Les catalyseurs les plus utilisés sont à base de Ru, Ni et Cu avec des activités

intrinsèques différentes : le Ru est généralement six à dix fois plus actif que le Ni et cent fois plus actif que le Cu.

La seconde étape est la réaction de rétro-aldolisation, laquelle est principalement responsable de la rupture sélective des liaisons C-C. Cette étape est catalysée par les ions hydroxydes, OH^-. Les sélectivités maximales obtenues en glycols et GLY sont autour de 70 – 75% à partir du sorbitol et 65 – 70% à partir du xylitol. Il a été montré qu'il était possible de produire des glycols en milieu neutre en supportant des oxydes métalliques basiques à la surface de catalyseur, ou en utilisant directement des supports comportant des sites basiques. Alors que les sélectivités cumulées en glycols et GLY sont similaires, les activités sont néanmoins plus faibles qu'en milieu basique.

L'objectif de cette thèse est donc d'enrichir la connaissance des mécanismes engagés lors de la réaction et de proposer différents systèmes catalytiques efficaces et novateurs pour la transformation des alditols ainsi que des aldoses en glycols. En se basant sur la bibliographie développée dans ce chapitre, le choix du métal du catalyseur s'est porté sur le Ru pour ses qualités (dés)hydrogénantes, sa forte dispersion et sa bonne stabilité, supporté dans un premier temps sur du charbon actif qui présente une forte stabilité hydrothermale. Puis, nous développerons également l'impact de l'ajout de solvant organique dans le milieu réactionnel ainsi que l'utilisation de catalyseurs aux supports comportant des grandes quantités de sites basiques.

Chapitre 2

Partie expérimentale

I Origine de l'ensemble des produits utilisés

Le **Tableau 18** recense tous les produits et réactifs utilisés dans le cadre des expériences réalisées durant cette thèse ainsi que les sels de précurseurs des catalyseurs synthétisés.

Tableau 18 : Liste des produits utilisés au cours des expériences. Bleu : substrat ; Vert : produits ; Violet : solvants ; Rose : bases ; Orange : précurseurs**.**

Composé	Formule Brute	Phase	Fournisseur	Pureté [%]
D-Sorbitol	$C_6H_{14}O_6$	solide	Sigma	99
D-Xylitol	$C_5H_{12}O_5$	solide	Sigma	99
D-Xylose	$C_5H_{10}O_5$	solide	Sigma	99
D-Mannitol	$C_6H_{14}O_6$	solide	Alfa Aesar	99
Dulcitol	$C_6H_{14}O_6$	solide	Alfa Aesar	97
D-Talitol	$C_6H_{14}O_6$	solide	Tokyo Chem. Ind.	98
Méthyl β-D-xylopyranoside	$C_6H_{12}O_5$	solide	Sigma Aldrich	99
D-Arabitol	$C_5H_{12}O_5$	solide	Aldrich	98
Adonitol	$C_5H_{12}O_5$	solide	Alfa Aesar	99
DL-Thréitol	$C_4H_{10}O_4$	solide	Aldrich	97
Erythritol	$C_4H_{10}O_4$	solide	Alfa Aesar	99
Butane-1,2-diol	$C_4H_{10}O_2$	liquide	Fluka	98
Butane-1,3-diol	$C_4H_{10}O_2$	liquide	Aldrich	99
Butane-1,4-diol	$C_4H_{10}O_2$	liquide	Aldrich	99
Butane-2,3-diol	$C_4H_{10}O_2$	liquide	Aldrich	98
Glycérol	$C_3H_8O_3$	liquide	Fluka	99,5
Propylène Glycol	$C_3H_8O_2$	liquide	Sigma Aldrich	99

Composé	Formule Brute	Phase	Fournisseur	Pureté [%]
Propane-1,3-diol	$C_3H_8O_2$	liquide	Aldrich	99,6
Acide Lactique	$C_3H_6O_3$	solide	Fluka	98
Ethylène Glycol	$C_2H_6O_2$	liquide	Sigma Aldrich	99,8
Acide Formique	CH_2O_2	liquide	Fluka	98
1,4-dioxane	$C_4H_8O_2$	liquide	Carlo Erba	99,8
1-Butanol	$C_4H_{10}O$	liquide	Aldrich	99,5
1-Propanol	C_3H_8O	liquide	Rectapur	98
2-Propanol	C_3H_8O	liquide	Sigma Aldrich	99,5
Ethanol	C_2H_6O	liquide	Elvetec	99,5
Méthanol	CH_3OH	liquide	Carlo Erba	99,9
Hydroxyde de calcium	$Ca(OH)_2$	solide	Merck	96 (4% de $CaCO_3$)
Hydroxyde de sodium	NaOH	solide	Chimie Plus Lab.	98
Carbonate de sodium	Na_2CO_3	solide	Alpha Aesar	99,95
$Al(III)(NO_3)_3,9H_2O$		solide blanc	Alpha Aesar	99,9
$Ca(II)(NO_3)_2,4H_2O$		solide blanc	Prolabo	98
$Mn(III)(C_5H_7O_2)_3$		solide marron	Aldrich	99
$Mn(II)(CH_3COO)_2$		solide blanc	Alpha Aesar	98
$Mn(II)C_2O_4,2H_2O$		solide blanc	Alpha Aesar	Mn ≥ 30%
$Mn(II)(NO_3)_2,4H_2O$		solide rose pâle	Merck	98
$(NH_4)_2HPO_4$		solide blanc	Acros Organics	98
$NH_4Re(VII)O_4$		solide blanc	Alfa Aesar	99
$Ru(III)(NO)(NO_3)_3$, x H_2O		solide marron	Alfa Aesar	Ru ≥ 31,3%
$Ru(III)Cl_3$, x H_2O		solide noir	Alfa Aesar	Ru ≥ 38%
$Sn(IV)Cl_4$, 5 H_2O		solide blanc	Aldrich	98
$Sr(II)(NO_3)_2,6H_2O$		solide blanc	Fluka	99
$Ti(IV)(OCH(CH_3)_2)_4$		Liquide incolore	Sigma Aldrich	100% (distillé)
$(NH_4)_6H_2W_{12}(VI)O_{40}$, x H_2O		solide blanc	Fluka	99
$Zn(II)(NO_3)_2,6H_2O$		solide blanc	Appli. Chem.	99
$Zr(IV)O(NO_3)_2$, H_2O		solide blanc	Strem Chemical	99

II Synthèse des catalyseurs

Sur la base de l'étude bibliographique, le choix des supports s'est porté dans un premier temps sur du charbon actif L3S CECA en raison de sa forte stabilité hydrothermale dans les conditions opératoires d'hydrogénolyse des polyols en milieu neutre et basique. La nature du support est microporeuse, sous la forme d'une poudre tamisée entre 40 et 80 µm. La teneur en eau adsorbée est en moyenne de 5 à 10%pds. Une fois désorbée, la surface spécifique (S_{BET}) est de 1095 $m^2.g^{-1}$. Une cérine commerciale (HSA 5, Solvay Rhodia) d'une surface spécifique de 289 $m^2.g^{-1}$ a

également été utilisée comme support. D'autres supports ont été synthétisés, la description de leur méthode de synthèse est décrite dans cette partie.

II.1 Nomenclature des catalyseurs synthétisés

Des catalyseurs ont été préparés par imprégnation successive de précurseurs de promoteurs oxydes métalliques tels que Sn, Zn, W, Sr et Mn sur le support de charbon actif suivi de celle du précurseur de Ru.

La nomenclature utilisée dans ce manuscrit est ***a*%Ru/MO$_x$(*b*%)/C** avec :

- ***a*** : pourcentage massique de ruthénium ;
- ***b*** : pourcentage massique du second métal ;
- **MO$_x$** : oxyde métallique du métal promoteur ;
- **C** : le support, le charbon actif L3S.

Pour les catalyseurs d'oxydes mixtes, le Ru a été introduit par deux méthodes différentes. La première est celle par co-précipitation des sels en phase aqueuse, le catalyseur final étant noté Ru-support. La seconde est la méthode par imprégnation en phase liquide du support, le catalyseur étant noté Ru/support.

II.2 Méthodes de synthèse des catalyseurs

II.2.a) Synthèse des catalyseurs monométalliques par imprégnation en phase liquide (IMP$_{LIQ}$)

La méthode d'imprégnation en phase liquide (IMP$_{LIQ}$) a été utilisée pour synthétiser les catalyseurs Ru/C et Ru/CeO_2. Typiquement, 5 g de support (CeO_2 ou charbon L3S, séchés auparavant en étuve sous azote à 60°C toute la nuit) et 20 mL d'eau ultra-pure sont introduits dans un ballon monocol de 250 mL à température ambiante et sous agitation magnétique (environ 700 tpm). Une solution aqueuse de 15 mL contenant le précurseur nitrosyle nitrate de ruthénium (III), $Ru(NO)(NO_3)_3$, est ajoutée goutte à goutte. La concentration en précurseur est ajustée en fonction de la teneur en ruthénium souhaitée dans le solide final. Après 6 h d'agitation, l'eau est éliminée en 15 - 20 min par un évaporateur rotatif à 70°C et sous un vide de 150 mbar. Cette

méthode permet d'imprégner la quasi-totalité du précurseur sur le support. Le solide est ensuite séché à l'étuve sous N_2 à 60°C toute une nuit.

La réduction s'effectue dans une cellule en quartz à double fritté (**Figure 28**). La cellule remplie avec 2,0 - 2,5 g de catalyseur est purgée sous flux d'argon pendant 30 min, avant d'introduire le flux d'hydrogène (100 mL.min^{-1}). La température augmente à une vitesse de 2°C.min^{-1} jusqu'à la température de réduction de 450°C, laquelle est maintenue pendant 3 h. Après refroidissement à température ambiante et purge sous flux d'argon pendant 30 min, le catalyseur est passivé par un flux de 1%O_2/N_2 à 100 mL.min^{-1} pendant 30 min également.

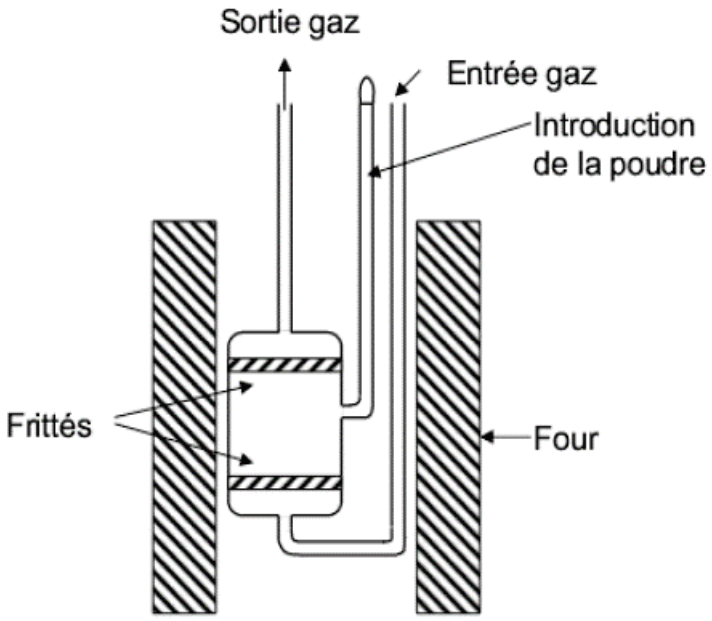


Figure 28 : Cellule en quartz utilisée pour les réductions des catalyseurs.

II.2.b) Synthèse des catalyseurs bifonctionnels Ru/MOx/C par imprégnations successives (IMP_{SUCC})

L'oxyde métallique et le Ru sont déposés par imprégnations successives (IMP_{SUCC}). Tout d'abord, le précurseur de l'oxyde métallique est imprégné en phase liquide. Un traitement de calcination est appliqué dans la même cellule en quartz, sous un flux d'air de 100 mL.min^{-1} avec une vitesse de chauffe de 2°C.min^{-1} jusqu'à 200°C qui est maintenue pendant 4 h, avant le refroidissement du catalyseur à température ambiante. Au-delà de cette température, la combustion du support charbon actif démarre, comme observé plus loin par analyse ATG-ATD sous air (partie III.6, **Figure 31**).

Le solide MOx(*b*%)/C ainsi obtenu est utilisé pour imprégner le précurseur de Ru selon la méthode d'imprégnation en phase liquide. Le traitement de réduction est alors effectué comme décrit précédemment. Il est suivi d'une passivation afin d'obtenir des particules métalliques Ru supportées sur charbon actif en présence d'oxydes métalliques.

L'ensemble des catalyseurs supportés sur charbon actif étudiés dans ce manuscrit est présenté dans le **Tableau 19** avec leur méthode de synthèse et leurs teneurs nominale et expérimentale.

Tableau 19 : Catalyseurs à base de Ru supporté sur charbon actif.

Catalyseur	Méthode de synthèse	Teneur en Ru [%pds.]		Teneur en M_2 [%pds.]	
		Théorique	Expérimentale	Théorique	Expérimentale
Ru/C	IMP_{LIQ} $Ru(NO)(NO_3)$,xH_2O	3	2,85	-	-
		7	7,09	-	-
Ru/MnO/C	IMP_{SUCC} $Mn(NO_3)_2$,$4H_2O$ & $Ru(NO)(NO_3)$,xH_2O	3	2,99	1	1.31
		3	3,13	5	4.48
		3	2,90	13	13.37
		3	3,10	20	19.32
Ru/ZnO/C	IMP_{SUCC} $Zn(NO_3)_2$,$6H_2O$ & $Ru(NO)(NO_3)$,xH_2O	3	2,63	5	4,10
Ru/SrO/C	IMP_{SUCC} $Sr(NO_3)_2$,$6H_2O$ & $Ru(NO)(NO_3)$,xH_2O	2	1,75	3	2,14
$Ru/SnO_X/C$	IMP_{SUCC} $SnCl_4$,$5H_2O$ & $Ru(NO)(NO_3)$,xH_2O	3	1,63	5	5,00
$Ru/WO_X/C$	IMP_{SUCC} $(NH_4)_6H_2W_{12}(VI)O_{40}$,$xH_2O$ & $Ru(NO)(NO_3)$,xH_2O	3	2,73	5	5,00

II.2.c) Synthèse des catalyseurs Ru/pérovskites par imprégnation à humidité naissante (IMP_{HN})

Les pérovskites commerciales telles que $CaZrO_3$, $CaTiO_3$ ou $SrZrO_3$ ont été étudiées comme support. En raison de leur très faible surface spécifique, comprise entre 6 et 11 $m^2.g^{-1}$, l'imprégnation du précurseur de Ru a été réalisée à humidité naissante (IMP_{HN}). Cette méthode consiste à réaliser une imprégnation à sec avec une solution aqueuse de $Ru(NO)(NO_3)_3$, le volume de cette solution contenant le précurseur métallique étant égal au volume de reprise à l'eau (VRE) correspondant à la masse du support à imprégner (3%pds. de Ru). Le **Tableau 20** présente les

VRE, les surfaces spécifiques et les volumes de pores établis à l'IFPEN. Les solides sont ensuite séchés à l'étuve à 60°C sous N_2 puis réduits et passivés selon le protocole décrit en partie II.2.a).

Tableau 20 : Volumes de reprise à l'eau VRE et surfaces spécifiques (S_{BET}) des supports pérovskites.

Support	Fournisseur	VRE [mL.g^{-1}]	S_{BET} [a] [m^2.g^{-1}]	V_{pores} [b] [mL.g^{-1}]
$CaZrO_3$	Alpha Aesar	0,35	6	0,32
$CaTiO_3$	Alpha Aesar	0,54	6	0,38
$SrZrO_3$	Alpha Aesar	0,45	11	0,41

[a] déterminé par l'isotherme d'adsorption-désorption N_2 ; [b] déterminé par la porosimétrie au Hg.

II.2.d) Synthèse du catalyseur Ru/MnO_X

Un catalyseur 3%Ru/MnO_X a été préparé par imprégnation à humidité naissante (IMP_{HN}) en se basant sur le protocole de Zhang *et coll*.[113] Le support MnO_X a été synthétisé en premier par co-précipitation d'une solution aqueuse de $Mn(NO_3)_2$, $4H_2O$ (45 mL ; 0,5 mol.L^{-1}) avec une solution aqueuse de Na_2CO_3 (50 mL ; 0,5 mol.L^{-1}) dans un bicol de 250 mL à 80°C pendant 2 h (pH 9). Après filtration et lavage à l'eau distillée chauffée à 70°C pour purifier le solide des éventuelles traces de sodium, celui-ci est séché à 110°C toute la nuit et calciné sous air (100 mL.min^{-1}) à 500°C pendant 5 h (4°C.min^{-1}). Ensuite, un faible volume (1,80 mL) d'une solution aqueuse de $RuNO(NO_3)_3$ (19 mg de Ru) est imprégné sur le support MnO_X. Le solide est ensuite séché à température ambiante pendant 6 h et placé au four à 110°C toute la nuit avant d'être réduit et passivé selon le protocole décrit en partie II.2.a).

II.2.e) Synthèse des catalyseurs Ru/Hydroxyapatites (Ru/HAP)

La synthèse du support HAP ($Ca_{10-Z}(HPO_4)_Z(PO_4)_{6-Z}(OH)_{2-Z}$) a été effectuée selon la méthode de précipitation développée dans plusieurs études.[114,115] Dans un monocol de 500 mL contenant une solution aqueuse de $(NH_4)_2HPO_4$ (242 mL ; 0,40 mol.L^{-1}), une solution aqueuse de $Ca(NO_3)_2$. $4H_2O$ (125 mL ; 0,60 mol.L^{-1}) est introduite au goutte à goutte sous agitation magnétique (500 tpm). Le mélange est alors chauffé à 80°C. Puis, une solution d'ammoniaque (28 – 30% base NH_3) est versée progressivement jusqu'à atteindre le pH 11 (environ 5 mL) et la solution est maintenue à 80°C sous forte agitation toute la nuit. Le précipité blanc est ensuite filtré, lavé à l'eau distillé

jusqu'à pH neutre avant de le sécher à 110°C et le calciner à 600°C sous air (3°C.min^{-1}) pendant 2 h. Le précurseur $RuNO(NO_3)_3.x\ H_2O$ est ensuite imprégné selon la méthode en phase liquide développée en partie II.2.a) avant un traitement thermique de réduction et de passivation.

II.2.f) Synthèse des catalyseurs oxydes mixtes par co-précipitation Ru-Mn-M_2.

La préparation des catalyseurs d'oxydes mixtes comme Ru-MnO_X-Al-*A* a été inspirée par la méthode de W-C. Du *et coll*.[92] pour synthétiser des hydrotalcites Ni-Mg-Al.

Typiquement, dans un tricol de 1,0 L, deux solutions sont versées simultanément au goutte à goutte et sous agitation (700 tpm). La solution 1 de 330 mL contient les précurseurs $Mn(NO_3)_2.4H_2O$ (0,11 mol.L^{-1}), $Al(NO_3)_3.9H_2O$ (0,03 mol.L^{-1}) et $Ru(NO)(NO_3)_3.xH_2O$ (0,40 g) dissous préalablement dans un bain à ultrasons. La solution 2 de 264 mL, très basique, contient du NaOH (1,0 mol.L^{-1}) et du Na_2CO_3 (0,31 mol.L^{-1}) également dissous par ultrasons. L'agitation du milieu réactionnel chauffé à reflux à 80°C, est poursuivie pendant 20 h. La suspension obtenue, de couleur marron foncé, est ensuite filtrée et lavée plusieurs fois à l'eau chaude (70°C) jusqu'à neutralité du filtrat. Le solide est ensuite séché dans un four à 110°C toute la nuit avant de subir un broyage, une calcination à 460°C sous air pendant 2 h (3°C.min^{-1}) et une réduction sous H_2 à 450°C pendant 3 h (2°C.min^{-1}). Après la passivation, la poudre obtenue est grise. En revanche, cette *méthode A* présente l'inconvénient de laisser une grande partie de l'Al en solution. Les résultats des tests catalytiques seront comparés avec d'autres oxydes mixtes Ru-MnO_X-M_2-*B* (M_2 : Al ; Ti ; Zn ; Zr) synthétisés selon la *méthode B* développée par F. Neaţu *et coll*.[116] Cette dernière est sensiblement identique à la précédente à l'exception de l'emploi d'un volume de 75 mL des solutions versées dans un tricol de 250 mL, lesquelles sont également plus concentrées en précurseurs de Mn (0,80 mol.L^{-1}), M_2 ($Al(NO_3)_3.9H_2O$; $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$; $ZrO(NO_3)_2.2H_2O$ et $Zn(NO_3)_2.6H_2O$) (0,09 mol.L^{-1}), NaOH (2,5 mol.L^{-1}) et Na_2CO_3 (1,0 mol.L^{-1}).

De plus, certains supports oxyde mixtes ont été synthétisés en l'absence du précurseur de Ru. Le métal noble a été ensuite imprégné en phase liquide après la calcination à 460°C du support. Le **Tableau 21** présente l'ensemble des catalyseurs à base d'oxydes et de Ru employés dans ce projet.

Tableau 21 : Catalyseurs à base de Ru et d'oxyde.

Catalyseur	Méthode de synthèse	Teneur en Ru [%pds.]		Teneur en Mn [%pds.]		Teneur en M_2 [%pds.]	
		Théo.	Exp.	Théo.	Exp.	Théo.	Exp.
Ru/CeO_2	IMP_{HN} $Ru(NO)(NO_3).xH_2O$ sur support commercial	3	2,70	-	-	-	-
Ru/MnO_X	IMP_{HN} $Ru(NO)(NO_3).xH_2O$	3	2,75	-	-	-	-
Ru/HAP	IMP_{LIQ} $Ru(NO)(NO_3).xH_2O$ sur support obtenu par co-précipitation de $(NH_4)_2HPO_4$ et $Ca(NO_3)_2.4H_2O$	3	2,80	-	-	-	-
Ru/MnO_X-Al-*A*	IMP_{LIQ} $Ru(NO)(NO_3).xH_2O$ sur support obtenu par co-précipitation de $Mn(NO_3)_2.4H_2O$ et $Al(NO_3)_3.9H_2O$ selon *méthode A*.	3	-	56	66,5	13	0,3
$Ru\text{-}MnO_X$-Al-*A*	co-précipitation de $Ru(NO)(NO_3).xH_2O$, $Mn(NO_3)_2.4H_2O$ et $Al(NO_3)_3.9H_2O$ selon *méthode A*.	3	-	64	71,7	7,6	0,5
$Ru\text{-}MnO_X$-Al-*B*	co-précipitation de $Ru(NO)(NO_3).xH_2O$, $Mn(NO_3)_2.4H_2O$ et $Al(NO_3)_3.9H_2O$ selon *méthode B*.	3	-	70	68,4	3,6	1,4
$Ru\text{-}MnO_X$-Zr-*B*	co-précipitation de $Ru(NO)(NO_3).xH_2O$, $Mn(NO_3)_2.4H_2O$ et $ZrO(NO_3)_2.2H_2O$ selon *méthode B*.	3	-	60	56,7	15	10,0
$Ru\text{-}MnO_X$-Zn-*B*	co-précipitation de $Ru(NO)(NO_3).xH_2O$, $Mn(NO_3)_2.4H_2O$ et $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ selon *méthode B*.	3	-	60	54,7	15	13,4
$Ru\text{-}MnO_X$-Ti-*B*	co-précipitation de $Ru(NO)(NO_3).xH_2O$, $Mn(CH_3COO)_2$ et $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ selon *méthode B*.	3	-	64	55,9	11	7,6

Théo. : théorique ; Exp. : expérimentale.

III Techniques physico-chimiques de caractérisation des catalyseurs

III.1 Analyse élémentaire par ICP-OES

Des analyses élémentaires des catalyseurs sont effectuées par ICP-OES afin d'obtenir la teneur exacte du métal déposé sur le support. Pour cela, le solide est dissous par attaque acide en bombe (système fermé) ou en matra sous chauffage à 150 – 300°C selon des méthodes spécifiques à chaque métal. Par exemple, le Ru est minéralisé par attaque en bombe car il se transforme en oxydes volatils lorsqu'il subit l'attaque d'acide sulfurique et nitrique à 150°C pendant 12 h. La solution est ensuite vaporisée par une torche à plasma qui sèche l'aérosol, dissocie les éléments et

excite leurs électrons qui émettent une radiation caractéristique de chaque élément détecté par spectrométrie d'émission optique (SEO). L'appareil d'ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy*) utilisé est un ACTIVA de Jobin Yvon avec une limite de détection inférieure de 0,2 mg/L.

Pour les catalyseurs à base de Ru supportés sur oxydes métalliques comme les pérovskites ou les oxydes mixtes, il a été très difficile de dissoudre le métal. Même en utilisant des solutions concentrées d'HF sur plusieurs jours, l'observation de particules noires en suspension dans la solution montrait une dissolution non complète du Ru. Par conséquent, le dosage du Ru a été rendu impossible pour certains catalyseurs, notamment ceux qui possèdent une taille moyenne de particules élevée. Ceux-là seront mentionnés dans les chapitres suivants.

L'analyse élémentaire de la solution réactionnelle finale filtrée permet également de suivre la possible lixiviation du catalyseur au cours des tests. Avec la mesure du volume final et la masse de catalyseur initialement introduite, il est simple d'établir le pourcentage de perte de métal sur le catalyseur (calculs en partie VI.1.a). Il est important de noter également que pour les réactions effectuées dans une solution composée d'un mélange binaire H_2O : ROH (90 : 10), la torche plasma s'éteint. Par conséquent, il a fallu diluer au minimum 10 fois la solution initiale.

III.2 Isothermes de physisorption de N_2

La surface spécifique d'un solide, exprimée en $m^2.g^{-1}$, repose sur le principe d'adsorption physique d'un gaz inerte sur une surface solide, le plus fréquemment N_2. Les isothermes d'adsorption/désorption obtenus à la température de liquéfaction de N_2 (-196°C) nous permettent d'obtenir le volume de la monocouche adsorbée (V_m) en traçant la droite affine $\frac{P}{V_{ads}(P_0-P)} = f(\frac{P}{P_0})$ montrée en **Figure 29**, à partir de l'**Equation 1** de BET (Brunauer, Emmet et Teller) pour $0{,}05 < \frac{P}{P_0} < 0{,}3$:

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)} = \frac{C-1}{V_m.C} \times \left(\frac{P}{P_0}\right) + \frac{1}{V_m.C} \qquad \textbf{Equation 1}$$

Avec :

- $\boldsymbol{P}$: Pression à l'équilibre ;

- P_0 : Pression de saturation d'adsorption de l'échantillon ;
- C : Constante des vitesses d'adsorption et désorption ;
- V_{ads} : Volume adsorbe à -196°C et normalisé en CNTP (conditions normales de température et de pression) et par masse de poudre ($m^3.g^{-1}$, CNTP) ;
- V_m : Volume de la monocouche adsorbée et normalisé en CNTP et par masse de poudre ($m^3.g^{-1}$, CNTP).

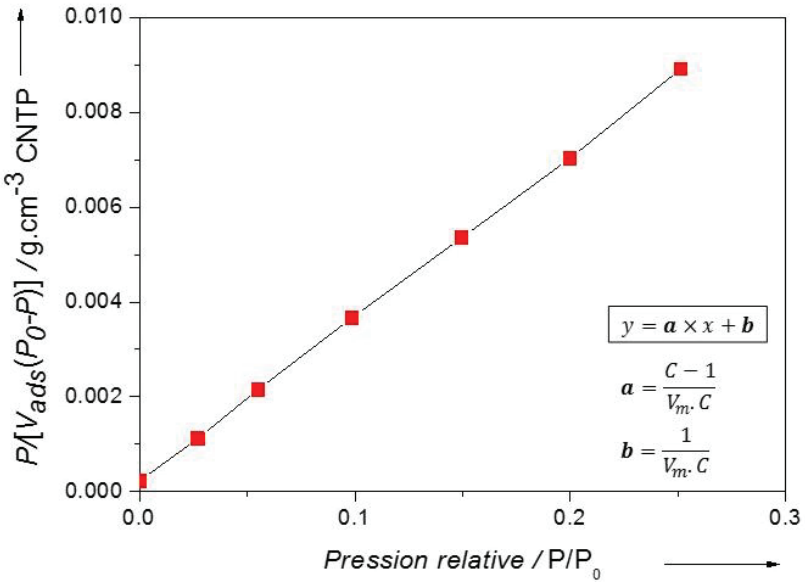


Figure 29 : Droite obtenue à partir de l'équation BET.

Le coefficient directeur a et l'ordonnée à l'origine b de la droite permettent de déterminer la constante C et le volume de la monocouche V_m comme suit :

$$C = \frac{a}{b} - 1 \quad et \quad V_m = \frac{C-1}{a.C} \qquad \textbf{Equations 2}$$

En connaissant l'aire occupée par une molécule d'azote, il est donc possible de déterminer la surface spécifique par l'**Equation 3** :

$$S_{BET} = \frac{V_m}{V_{mol}}.N_A.\sigma \qquad \textbf{Equation 3}$$

Avec :

- S_{BET} : Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$) ;
- V_m : Volume de la monocouche adsorbée ($m^3.g^{-1}$) ;

- V_{mol} : Volume molaire de l'azote ($m^3.mol^{-1}$) ;
- N_A : Nombre d'Avogadro : 6,022 . 10^{23} mol^{-1} ;
- σ : Aire occupée par la molécule (16,2 $Å^2$ pour N_2 soit 16,2.10^{-20} m^2).

A partir des isothermes d'adsorption/désorption, le volume total de pores, exprimé en $cm^3.g^{-1}$, est déterminé en appliquant le facteur de conversion de densité f_D du N_2 entre la phase liquide et gazeuse (f_D = 0,0015468) à la valeur normalisée en CNTP du volume de N_2 adsorbé à P/P_0=0,99.

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote ont été réalisés sur un appareil ASAP 2020. Avant la mesure, les catalyseurs sont désorbés sous ultravide (<10^{-4} mbar) à 350°C pendant 7 h (2°C.min^{-1}). Une fois la mesure effectuée, les résultats sont traités sur le tableur Excel.

III.3 Diffractométrie de rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) permet d'identifier la structure cristalline du catalyseur. L'appareil est divisé en trois parties :

- Une source qui envoie un faisceau de rayons X monochromatiques de longueur d'onde λ connue et produit grâce à une anticathode de Cu sur l'échantillon à un angle θ précis ;
- Un goniomètre permettant de faire varier l'angle θ autour de l'échantillon, la vitesse de rotation étant environ de 0,5°.min^{-1} ;
- Un détecteur permettant de détecter et mesure l'intensité du faisceau diffracté par l'échantillon.

Le détecteur tourne deux fois plus vite afin de récupérer les faisceaux diffractés 2θ pour obtenir les plans réticulaires obéissant à la loi de Bragg (**Equation 4**). Le détecteur collecte les faisceaux et les convertit en une série de pics d'intensité qui forme le diffractogramme en fonction de l'angle 2θ.

$$n\lambda = 2.d_{hkl}.\sin\theta \qquad \textbf{Equation 4}$$

Avec :

- n : ordre de diffraction des raies ;

- λ : longueur d'onde incidente (λ = 1,54184 Å) ;
- d_{hkl} : distance inter-réticulaire ;
- θ : angle d'incidence des rayons X (en degré).

En pratique, les diffractogrammes obtenus sont comparés aux bases de données JCPDS afin d'identifier les phases cristallines. Il est également possible de déterminer la taille moyenne des cristallites dans une gamme de 2 à 100 nm, en utilisant la formule de Debye-Scherrer de l'**Equation 5** à partir de l'élargissement des raies de diffraction :

$$d = \frac{K.\lambda}{\beta.cos\theta} \qquad \textbf{Equation 5}$$

Avec :

- d : taille moyenne des cristallites ;
- K : constante dépendant de la forme des cristaux, K= 0,89 pour les cristaux sphériques ;
- β : largeur intégrale corrigée des effets de l'appareillage =0,06.

Dans certains cas, la formule de Debye-Scherrer n'est plus adaptée comme lors de la superposition des raies de diffraction de différentes phases cristallines. Dans ce cas, la méthode de Rietveld peut être employée. Elle consiste à simuler un diffractogramme à partir de la fiche modèle cristallographique de l'échantillon en ajustant les paramètres de mailles du modèle pour s'approcher le plus précisément possible du diffractogramme expérimental. Pour cela, la nature de toutes les phases présentes dans le catalyseur doit être connue. A partir de cette méthode, il est possible d'obtenir à la fois la teneur en poids de chaque phase et la taille moyenne des cristallites. La simulation du diffractogramme a été effectuée à l'aide du logiciel TOPAS.

Les diffractogrammes sont obtenus avec un diffractomètre BRUKER Advance D8A25 équipé d'un tube en cuivre ($\lambda_{K\alpha}$=1,54184 Å), d'un filtre de nickel pour éliminer le faisceau K_β et d'un détecteur rapide multicanaux (LynxEye, 192 canaux pour une longueur active de 2,947) d'une puissance de 50 kV et 35 mA. Les analyses sont effectuées à pression et température ambiantes avec un pas de détecteur de deux secondes sur une plage de mesure de l'angle 2θ comprise entre 10° et 80°.

III.4 Microscopie électronique à transmission

La microscopie électronique à transmission (MET) permet d'observer les particules métalliques par la « transmission » d'un faisceau d'électrons sur un échantillon très mince. Il est alors possible de déterminer la distribution de taille de ces particules.

L'échantillon est mis en suspension dans l'éthanol et dispersé aux ultrasons. Une goutte de cet échantillon est disposée sur un tamis de cuivre recouvert d'un film mince de carbone. L'ensemble est séché sous une lampe infrarouge et placé dans le microscope.

L'appareil peut être divisé en plusieurs composants :

- Un ensemble de pompe destiné à assurer un ultravide dans le système ;
- Une source d'électrons produits par chauffage d'un filament LaB_6 puis accélérés par un canon à électrons sous une tension de 200 keV ;
- Une série de lentilles optiques permettant de focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon ;
- Un système de détection composé d'un écran fluorescent pour la détection directe et d'un écran couplé à un système d'enregistrement.

Les mesures sont effectuées sur un appareil JEOL 2010 qui dispose d'un système d'analyse par spectrométrie en dispersion d'énergie (EDX, Link ISIS d'Oxford Instrument) permettant d'identifier la composition chimique des particules observées.

A partir de plusieurs clichés, les histogrammes de distribution de taille des particules centrée sur une valeur moyenne sont construits à partir d'une population supérieure à 500 particules mesurées à l'aide du logiciel ImageJ.

Lorsque l'échantillon est cristallin, une image haute résolution peut être formée (HRMET). Elle résulte de l'interférence des rayons diffractés avec les rayons directs (phase de contraste). La taille de cette image est de l'ordre de quelques nanomètres, et elle permet de définir la structure cristalline caractéristique de la particule en mesurant la distance inter-plans.

Pour les solides présentant très peu de contraste entre les particules métalliques et le support, une réplique est effectuée pour observer seulement les particules métalliques. Cette technique consiste à placer le solide sur le film mince de carbone puis de les introduire dans une solution d'HF pendant 24 h. Le support est dissout, tandis que les particules métalliques restent

accrochées à la membrane qui n'a pas été attaquée par l'acide. Par conséquent, une empreinte représentative des particules en surface du solide est observée en MET permettant d'obtenir la distribution de taille des particules.

III.5 Désorption thermoprogrammée d'une molécule sonde

La désorption thermoprogrammée (DTP, *Thermal Programmed Desorption TPD*) de molécules sondes est une technique de caractérisation du catalyseur consistant à révéler et à quantifier les sites acides ou basiques à la surface du solide. Elle est dite « indirecte » car elle consiste à adsorber une sonde sélectivement sur les sites acides ou basiques puis de suivre la désorption de cette dernière. La quantité de sites est déterminée à partir de l'aire des pics de désorption, alors que la force des sites est obtenue en relevant la température de désorption. L'ammoniac (NH_3) ou la pyridine (C_5H_5N), molécules basiques, sont généralement utilisées pour les sites acides et le dioxyde de carbone (CO_2) est utilisé pour les sites basiques.

Tandis que les sondes basiques délivrent une bonne image des sites acides en surface et de leur force, l'utilisation de molécules acides pour sonder la surface basique est plus limitée car les sondes acides contiennent des atomes nucléophiles qui peuvent réagir avec les sites acides de surface.[89]

Dans le cadre de cette thèse, l'identification des sites basiques en surface des catalyseurs a été faite par l'utilisation de la molécule sonde CO_2. L'échantillon (environ 30 mg de solide) est placé dans un réacteur en quartz qui est par la suite connecté à la ligne de gaz avant qu'une enveloppe chauffante soit placée autour du réacteur comme exposé en **Figure 30.a**.

Au préalable, un prétraitement thermique à 450°C pendant 1 h (8°C.min^{-1}) sous un flux d'He (50 mL.min^{-1}) est effectué. Puis, l'échantillon est saturé en CO_2 avec un flux de 5% v/v CO_2/He (25 mL.min^{-1}) pendant 30 min à 100°C. L'échantillon est ensuite chauffé de 100 à 450°C (8°C.min^{-1}) sous un flux d'He (50 mL.min^{-1}) ; le signal du détecteur à conductivité thermique (DCT, *thermal conductivity detector TCD*) est alors enregistré. Le profil de température effectué lors de la caractérisation CO_2-TPD est présenté en **Figure 30.b**.

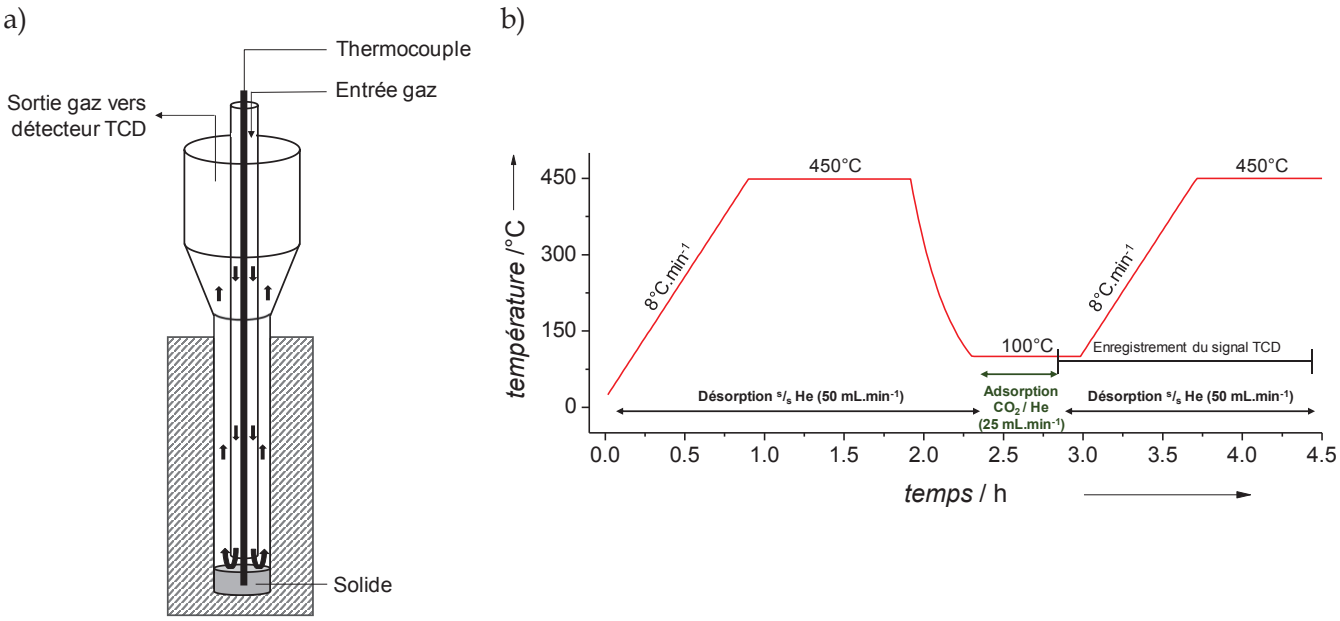


Figure 30 : a) Schéma du réacteur en quartz de l'appareil TPD. b) Profil de température en fonction du temps lors de l'analyse CO_2-TPD. /s : sous.

Les sites acides de surface des catalyseurs ont été examinés à l'aide de la molécule sonde NH_3. Le protocole est similaire à l'analyse CO_2-TPD avec une saturation en NH_3 par un flux de 1% v/v NH_3/He à 25 mL.min^{-1}.

L'aire des pics de la courbe obtenue nous donne la quantité de CO_2 ou NH_3 désorbée en fonction de la température et témoigne d'un nombre de moles de sites basiques par unité de masse (µmol.g^{-1}) ou de surface du catalyseur (µmol.m^{-2}). L'étalonnage a été réalisé préalablement sur différentes masses de carbonate de calcium ($CaCO_3$) et d'une zéolithe ZSM-5 aux nombres de sites basiques et acides connus. Les mesures ont été effectuées sur un appareil Belcat-M (Bel Japan, Inc.).

III.6 Analyse thermogravimétrique sous air

L'analyse thermogravimétrique (ATG, *Thermogravimetric analysis TGA*) consiste à mesurer les variations de masse, pendant une montée en température sous un flux de gaz donné, d'un échantillon placé dans une chambre hermétique. Selon le gain ou la perte de masse à différentes

températures, il est alors possible de déterminer et quantifier les espèces présentes dans le solide ainsi que leur température de décomposition.

Une faible masse de solide, entre 5 et 15 mg, est introduite dans un creuset en alumine de 70 µL qui est placé dans l'enceinte étanche sur la canne de la microbalance. L'enregistrement de la variation de masse commence lorsque la microbalance stabilise la masse. La température atteint 700°C (10°C.min^{-1}) sous un flux d'air (50 mL.min^{-1}). L'appareil est également muni d'un module d'analyse différentielle (ATD) consistant à mesurer la différence de température au cours de l'analyse ATG. Cela permet d'associer la perte de masse observée à un pic endo (pic négatif) ou exothermique (pic positif) caractéristique de la réaction qui a lieu. Par exemple, la combustion du support carbone est liée à un dégagement de chaleur observable par cette technique. La **Figure 31** montre les deux courbes caractéristiques d'une ATG-ATD sous air du solide 20%MnO/C. A 400°C le support de charbon actif se consume et libère de la chaleur.

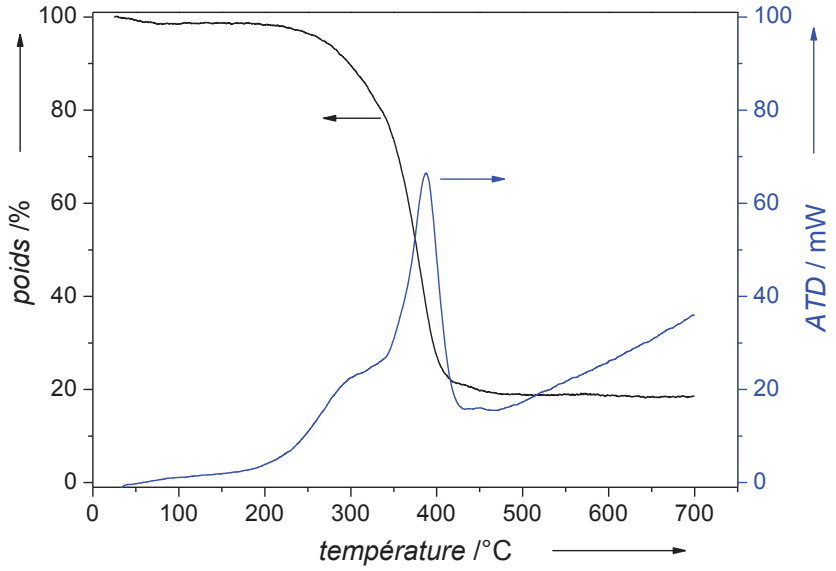


Figure 31 : Courbes ATG-ATD d'un catalyseur 20%MnO/C.

Les analyses ATG-ATD sont réalisées sur l'appareil TGA-DSC 1 Star^{e} System de Mettler Toledo équipé d'une microbalance MX1 d'une précision de 0,5 µg et d'une masse maximale de 1 g.

IV Protocole du test catalytique

IV.1 Dispositif expérimental

Le réacteur utilisé pour l'hydrogénolyse des polyols est un réacteur Parr Instruments de volume 300 mL en Hastelloy C22 équipé d'un manomètre 0 – 200 bar, d'un disque de rupture de 200 bar et d'un thermocouple. L'étanchéité entre la cuve et le couvercle est assurée par un joint en Téflon®. Une fois le réacteur scellé, une enveloppe chauffante est placée autour de celui-ci et contrôlée par un boitier de régulation indiquant la température du four ainsi que la température du milieu réactionnel *via* le thermocouple dans le doigt de gant. L'agitation est effectuée à l'aide d'une turbine auto-aspirante, entraînée par un moteur Parr Instruments, et également contrôlée par le boitier de régulation. Les prélèvements au cours de la réaction sont réalisés par un tube en Hastelloy plongé dans le milieu réactionnel au bout duquel est fixé un filtre en Hastelloy de 8 µm et relié à une vanne pointeau.

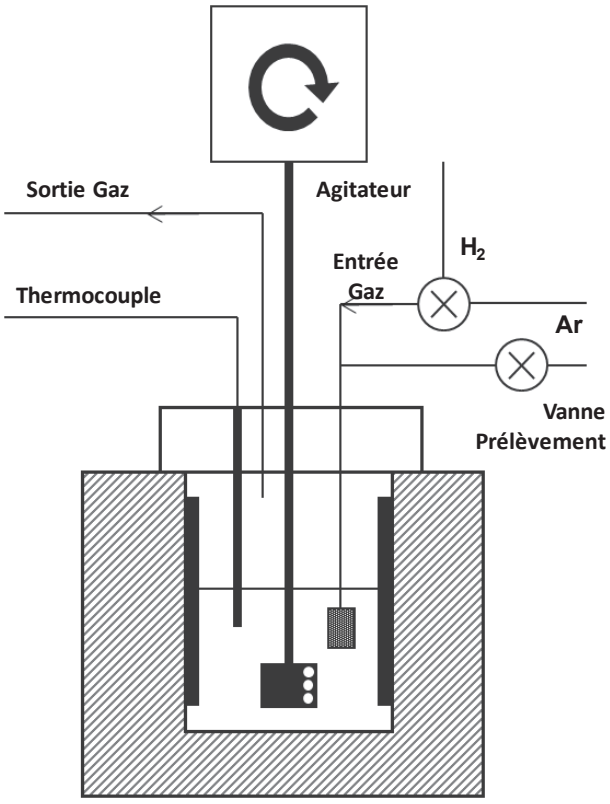


Figure 32 : Schéma du réacteur batch employé pour les tests catalytiques.

IV.2 Mode opératoire

Une solution aqueuse de 135 mL à 10% en poids d'alditol (111,1 $g.L^{-1}$ soit 0,73 $mol.L^{-1}$ pour le xylitol et 0,61 $mol.L^{-1}$ pour le sorbitol) est introduite à température ambiante dans la cuve du réacteur avec 0,5 g de catalyseur. A l'aide d'une seringue, 1 mL du mélange réactionnel est prélevé avant de sceller le réacteur afin d'établir la concentration référence en alditol du test catalytique. Le réacteur est purgé trois fois avec 60 bar d'Ar. Puis, le système est chauffé jusqu'à 200°C (en 40 min) sous une pression atmosphérique d'Ar, avec une agitation de 700 tpm. Une fois à 200°C, la pression autogène de l'eau atteignant 15 bar, l'agitation est arrêtée et la pression est ajustée à 60 bar avec de l'hydrogène (H_2). Ensuite, l'agitation est fixée à 1000 tpm, ce qui constitue le temps t_0 du test catalytique. Une faible conversion de la charge d'alditol peut être observée au cours de la chauffe, notamment en présence de base homogène.

Des prélèvements sont effectués à intervalles réguliers. Pour ce faire, après l'arrêt de l'agitation et purge du tube, une quantité de 1 mL est collectée dans un tube de prélèvement en polypropylène après filtration avec une membrane en PVDF : poly(fluorure de vinylidène) de 0,45 µm. La pression d'H_2 est ensuite réajustée à 60 bar et l'agitation remise en route à 1000 tpm. Généralement, pendant les 30 heures du test catalytique, entre huit et douze prélèvements sont effectués, ce qui constitue une perte de 16 – 24 mL du mélange réactionnel en fin de réaction, soit entre 12 et 17% du volume initial.

Au terme de la réaction, le réacteur est refroidi à température ambiante puis purgé de sa pression résiduelle. Le mélange réactionnel est filtré (PVDF ; 0,45 µm) pour récupérer le catalyseur usagé et le volume final filtré est mesuré à l'aide d'une éprouvette graduée de 250 mL. Entre deux tests catalytiques, une étape de lavage du dispositif expérimental est systématiquement réalisée pour éliminer, notamment, les éléments alcalino-terreux collés aux parois du système. Un volume de 150 mL d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (45 $mg.L^{-1}$) est introduit dans le réacteur et chauffé à 130°C sous 30 bar d'Ar pendant 1 h. Le réacteur est ensuite à nouveau refroidi et lavé avant de renouveler cette opération avec de l'eau ultra-pure.

V Méthodes d'analyses des réactifs et produits

V.1 Mesure du pH

Le pH de chaque échantillon prélevé est mesuré à température ambiante à l'aide d'un pH-mètre M240 MeterLab de la marque Radiometer Analytical équipé d'une électrode XC 161 de la même marque. Le pH-mètre est calibré avant chaque série de mesures avec des solutions tampons commerciales Radiometer Analytical de pH 4,01 ; 7,00 et 12,45.

V.2 Analyse chromatographique en phase liquide à haute performance (CLHP)

L'analyse chromatographique en phase liquide permet de suivre la concentration en alditol, d'identifier les produits formés et de les quantifier à partir du coefficient de réponse associé à chaque composé, lequel est établi par la méthode de l'étalonnage externe selon l'Equation 6 :

$$A = K.C \qquad \textbf{Equation 6}$$

Avec :

- ***A***: aire du composé à étalonner ;
- ***C*** : concentration massique (en $g.L^{-1}$) ;
- ***K*** : coefficient de réponse du composé.

Les échantillons sont dilués dix fois avant d'être analysés par deux CLHP équipées de colonnes de séparation différentes en raison de la difficulté à séparer certains produits.

V.2.a) CLHP équipée d'une colonne Rezex ROA-Organic Acid H^+

La colonne Rezex ROA-Organic Acid H+ (Ø 300 x 7,80 mm) de Phenomenex permet de séparer la majeure partie des produits, à l'exception des épimères des alditols. Elle est basée sur l'exclusion ionique par une résine sulfonique adaptée aux alcools et acides. L'éluant utilisé est une solution d'eau ultra-pure dégazée et légèrement acidifiée à 0,01N H_2SO_4. La chaîne CLHP est équipée d'une pompe Shimadzu LC 10 AD assurant un débit de 0,6 $mL.min^{-1}$, d'un auto-injecteur

SIL-10AD prélevant 20 µL de l'échantillon dilué, d'une pré-colonne Carbo H.4 de Phenomenex, et de la colonne précédemment citée, lesquelles sont placées dans un four à 65°C. La détection des produits est réalisée par deux détecteurs en série : un détecteur ultra-violet (UV SPD M10A) pour la détection des acides carboxylique à λ=210 nm, et un réfractomètre différentiel RID 10A.

Les échantillons des réactions en milieu basique doivent être neutralisés par une solution aqueuse d'H_2SO_4 avant l'analyse sur cette colonne.

La **Figure 33** présente les chromatogrammes d'un échantillon du milieu réactionnel de l'hydrogénolyse du xylitol. Les produits C_4-C_2 sont très bien détectés. Par contre, les temps de rétention des pentitols observés grâce au détecteur RID se chevauchent et nous obligent à utiliser une autre colonne de séparation pour les quantifier.

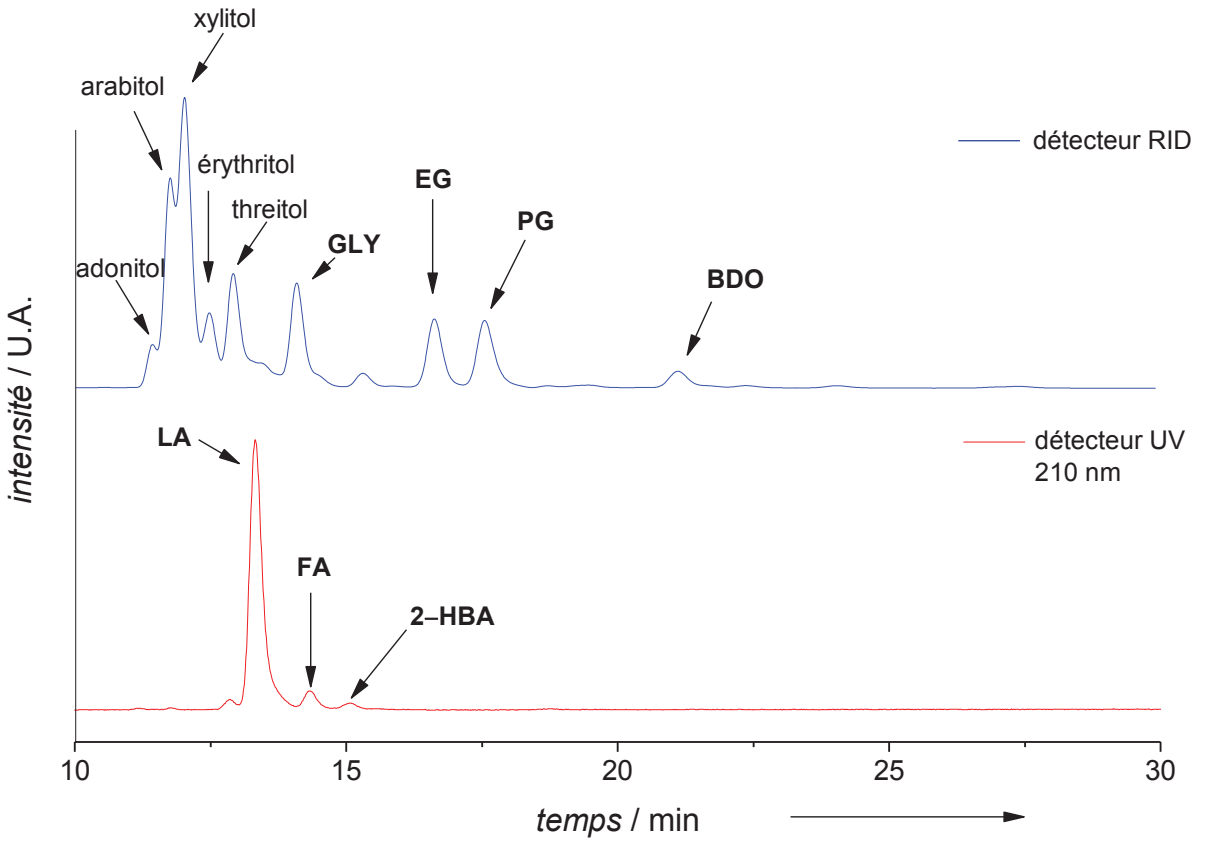


Figure 33 : Exemple de chromatogramme obtenu en présence du détecteur RID (en bleu) et du détecteur UV à 210nm (en rouge) lors de l'analyse CLHP Rezex ROA-Organic Acid H⁺. BDO : butanediols ; 2-HBA : acide 2-hydroxybutyrique ; GLY : glycérol ; LA : acide lactique ; PG : propylène glycol ; EG : éthylène glycol ; FA : acide formique.

V.2.b) CLHP équipée d'une colonne Rezex RCM-Monosaccharide Ca^{2+}

La colonne Rezex-RCM-Monosaccharide Ca^{2+} permet de séparer les sucres et les alditols (xylitol, arabitol et adonitol pour les C_5 ; mannitol, sorbitol, galactitol, etc. pour les C_6). De l'eau dégazée ultra-pure est utilisée comme éluant. La chaîne CLHP est équipée d'une pompe Shimadzu LC 20 AD assurant un débit d'éluant de 0,4 $mL.min^{-1}$, d'un auto-injecteur SIL-20A prélevant 20 µL de l'échantillon dilué, et d'une pré-colonne Carbo H.4 de Phenomenex et de la colonne placées dans un four à 60°C. La détection des produits est réalisée par un détecteur RID 10A. La **Figure 34** présente un chromatogramme d'un échantillon du milieu réactionnel de l'hydrogénolyse du xylitol, qui montre la bonne séparation des épimères, ici du xylitol.

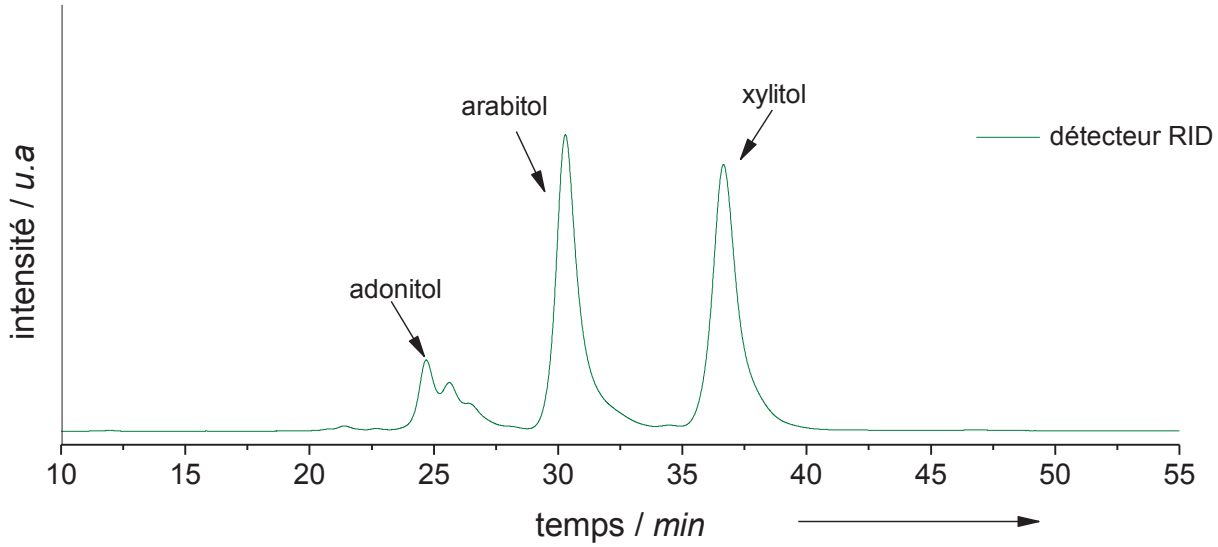


Figure 34 : Exemple de chromatogramme obtenu en présence du détecteur RID lors d'une analyse par CLHP Rezex-RCM-Monosaccharides Ca^{2+}.

V.3 Analyse chromatographique en phase gaz (µ-GC)

Pour certains tests catalytiques, l'analyse de la phase gaz a été réalisée en fin de réaction à température ambiante. Un sac Tedlar® de 0,6 L avec une vanne de fermeture par pression, est raccordé en sortie de purge du réacteur. L'ouverture de la vanne permet de prélever la phase gaz du système catalytique fermé. L'analyse et la quantification des produits en phase gaz sont effectuées sur une µ-GC SRA équipée d'un détecteur catharométrique et d'un module MS Agilent 5975, connecté par une vanne trois voies aux différentes colonnes : une colonne Alumine (10 m x

3 µm) à 90°C pour les alcanes à longue chaîne (C_3-C_6) ; une colonne Poraplot U (8 m x 30 µm) pour les alcanes C_2-C_3 et le CO_2, et enfin un tamis moléculaire, MolSieve 5A (10 m x 12 µm) pour les gaz H_2, CO et CH_4. Le gaz vecteur des deux premières colonnes citées est l'H_2, tandis que la dernière utilise l'argon. Un exemple des trois différents chromatogrammes obtenus après un test catalytique est présenté en **Annexe 1**.

V.4 Analyse du carbone organique total en phase liquide (COT)

L'analyse du carbone organique total (COT) de la phase liquide permet de quantifier le carbone organique en solution. Après analyse ATG des catalyseurs après réaction d'hydrogénolyse des alditols, nous n'observons pas de dépôt de carbone sur le catalyseur. Par conséquent, nous considérons que la baisse de COT en cours de réaction est directement liée au passage en phase gazeuse de certains produits légers formés. Cette analyse directe du COT est aussi comparée au bilan carbone calculé à partir des analyses CLHP. La différence entre le COT mesuré et le COT calculé donne un aperçu des produits non quantifiés en CLHP.

La mesure du COT est effectuée après dilution par 200 pour atteindre une valeur de COT autour de 250 $mg.L^{-1}$. L'appareil est un analyseur Shimadzu TOC-VCHS équipé d'un passeur d'échantillons ASI-V. Après transformation du carbone inorganique en CO_2 par HCl à 1N sous bullage d'air (150 $mL.min^{-1}$), l'échantillon ne contient plus que du carbone organique. Puis il est injecté dans un four à 720°C sur un lit catalytique de Pt/Al_2O_3 où les composés organiques sont totalement oxydés en CO_2, lequel est ensuite dosé par un détecteur infrarouge. Chaque échantillon est injecté 2 à 3 fois pour déterminer la valeur moyenne.

Avant chaque série d'analyses, une solution standard d'acide nicotinique à 0,1 $g.L^{-1}$ est dosée pour vérifier l'étalonnage de l'appareil.

VI Expression des résultats

L'ensemble des analyses décrites permet de (i) tracer l'évolution des réactifs et produits en fonction du temps (ii) de calculer les conversions et les sélectivités basées sur le carbone et (iii) de déterminer l'activité catalytique.

VI.1.a) Relations de suivi des produits et réactifs au cours de la réaction

Le taux de conversion du substrat à un instant t est défini par l'**Equation 7** :

$$Conv._t\ (en\ \%) = \frac{C_0^{substrat} - C_t^{substrat}}{C_0^{substrat}} \times 100 \qquad \textbf{Equation 7}$$

Avec :

- $C_0^{substrat}$: Concentration initiale en substrat (en mol.L^{-1}) ;
- $C_t^{substrat}$: Concentration en substrat à l'instant t (en mol.L^{-1}).

Le rendement carbone d'un produit en phase liquide, tenant compte du nombre d'atomes de carbone des produits, à l'instant t est donné par l'**Equation 8** :

$$Rdt^{liq}_{produit,t}(en\ molC\%) = \frac{C_t^{produit} \times N_{carbone}^{produit}}{C_0^{substrat} \times N_{carbone}^{substrat}} \times 100 \qquad \textbf{Equation 8}$$

Avec :

- $Rdt^{liq}_{produit,t}$: Rendement carbone d'un produit en phase liquide à l'instant t ;
- $N_{carbone}^{produit}$: Nombre d'atomes de carbone dans le produit, (3 pour PG) ;
- $N_{carbone}^{substrat}$: Nombre d'atomes de carbone dans le substrat, (5 pour xylitol).

Par conséquent, à partir de l'**Equation 7** et de l'**Equation 8**, il est possible d'obtenir la sélectivité carbone en produit de la phase liquide, selon l'**Equation 9** :

$$Sél._t^{liq}\ (en\ molC\%) = \frac{Rdt^{liq}_{produit,t}}{Conv._t} \times 100 \qquad \textbf{Equation 9}$$

Le bilan carbone en phase liquide obtenu à partir des analyses CLHP est déterminé par la somme des concentrations en carbone de tous les composés quantifiés par CLHP à l'instant t selon l'**Equation 10** :

$$BC^{liq}_{CLHP,t}(en\ \%) = \frac{C_t^{substrat} \times 100}{C_0^{substrat}} + \sum_i^n Rdt^{liq}_{produit\ i,t} \qquad \textbf{Equation 10}$$

Avec :

- $BC^{liq}_{CLHP,t}$: Bilan carbone en phase liquide calculé ;

- $Rdt^{liq}_{produit\ i,\ t}$: Rendement carbone du produit i en phase liquide à l'instant t.

Le bilan carbone mesuré par le COT à l'instant t est défini par l'**Equation 11** :

$$BC^{liq}_{COT,t}(en\ \%) = \frac{C_t^{COT}}{C_0^{COT}} \times 100 \qquad \textbf{Equation 11}$$

Avec :

- $BC^{liq}_{COT,t}$: Bilan carbone en phase liquide mesurée par l'analyse COT à l'instant t ;
- C_t^{COT} : Concentration massique du COT à l'instant t (en $gC.L^{-1}$) ;
- C_0^{COT} : Concentration massique initiale du COT (en $gC.L^{-1}$).

La différence entre l'**Equation 11** et l'**Equation 10** détermine le taux de carbone organique en phase liquide non identifié par l'analyse CLHP. Par ailleurs, le système étant fermé, le bilan carbone en phase liquide mesuré par l'analyse COT ($BC^{liq}_{COT,t}$) permet d'établir le rendement carbone à l'instant t des produits en phase gaz en appliquant l'**Equation 12** :

$$Rdt^{gaz}_{produit,t}(en\ molC\%) = 100 - BC^{liq}_{COT,t} \qquad \textbf{Equation 12}$$

Avec :

- $Rdt^{gaz}_{produit,t}$: Rendement carbone des produits en phase gaz à l'instant t.

Ainsi, il est aisé d'obtenir la sélectivité carbone en produits en phase gaz à l'instant t par l'**Equation 13** :

$$Sél._t^{gaz}\ (en\ molC\%) = \frac{Rdt^{gaz}_{produit,t}}{Conv._t} \times 100 \qquad \textbf{Equation 13}$$

Pour finir, le bilan carbone total déterminé à partir de l'**Equation 14** permet de proposer un pourcentage de fiabilité des sélectivités calculées. En effet, plus le bilan carbone total s'éloigne de la valeur maximale de 100 et moins la sélectivité obtenue des calculs est précise.

$$BC_T\ (en\ molC\%) = Sél._t^{gaz} + \sum_i^n Sél._{produit\ i,t}^{liq} \qquad \textbf{Equation 14}$$

A la fin de chaque test catalytique, la solution finale est analysée par ICP. Le taux de lixiviation du métal du catalyseur est ainsi calculé selon l'**Equation 15** :

$$Lixiviation\ (\%) = \frac{m_{métal}^{final}}{m_{métal}^{initial}} \times 100 = \frac{C_{métal}^{final} \times V^{final}}{m_{catalyseur}^{initial} \times teneur_{métal}} \times 100$$ **Equation 15**

VI.1.b) Expression de l'activité catalytique initiale

L'activité catalytique initiale normalisée à la quantité de métal de ruthénium introduite dans le système est mesurée par l'**Equation 16** :

$$Activité\ (en\ mol_{substrat}.h^{-1}.mol_{Ru}^{-1}) = k' \times \frac{n_{substrat}^{initial}}{n_{Ru}}$$ **Equation 16**

Avec :

- k' : Constante apparente de vitesse initiale (en h^{-1}) ;
- $n_0^{substrat}$: Quantité molaire de substrat introduit dans le système (en mol) ;
- n_0^{Ru} : Quantité molaire de Ru introduit dans le système (en mol).

Pour simplifier, l'activité catalytique sera donné en h^{-1} dans la suite du manuscrit.

La constante de vitesse initiale k' est calculée en considérant la conversion du xylitol comme une réaction de pseudo-ordre 1 durant les cinq premières heures de la réaction.

Des études sur la réaction d'hydrogénation du glucose en sorbitol à la surface du métal ont établi qu'elle se produisait selon une réaction d'ordre apparent de 1.[58,66] Ce modèle a donc été extrapolé pour l'hydrogénolyse des alditols en glycols. La courbe de la concentration en substrat en fonction du temps et la constante de vitesse sont obtenues à partir de l'équation différentielle d'ordre 1 (**Equation 17)** et de la concentration initiale de substrat (**Equation 18**) :

$$r_{conv.} = \frac{dC^{substrat}}{dt} = -k'.C^{substrat}$$ **Equation 17**

$$C_t^{substrat} = C_0^{substrat}.e^{-k'.t}$$ **Equation 18**

Le modèle est calculé par le complément Solveur incorporé au logiciel Office Excel. Il permet de déterminer la valeur de la constante k' pour laquelle la courbe modélisée et la plus proche des points expérimentaux avec une itération de 100.

Le modèle établi correspond dans une large mesure aux données expérimentales (**Figure 35**) sur les cinq premières heures, ce qui nous a conforté dans notre choix d'utiliser le modèle d'ordre 1 pour calculer l'activité initiale catalytique.

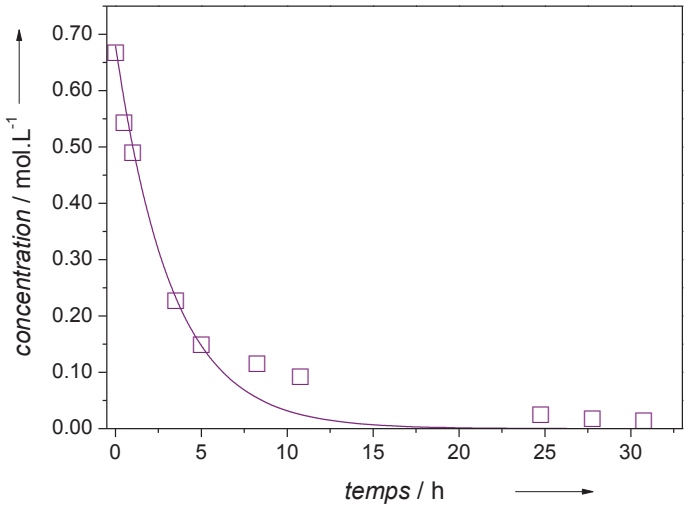


Figure 35 : Comparaison des valeurs expérimentales de la conversion du xylitol (□) et des valeurs modélisées selon un pseudo-ordre 1 (--).

Chapitre 3

Hydrogénolyse des alditols sur Ru/C en milieu aqueux

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'influence du catalyseur monométallique Ru/C et l'effet de la quantité de base $Ca(OH)_2$ sur l'hydrogénolyse des alditols en milieu aqueux. En raison de la chaîne carbonée plus courte, le xylitol a été utilisé comme substrat de départ pour mieux comprendre le mécanisme. Nous verrons que plusieurs réactions compétitives permettent d'obtenir une distribution de produits très variée selon la quantité de base. Le chemin réactionnel le plus complet possible pourra ainsi être établi. Il sera ensuite appliqué au sorbitol, plus complexe avec sa chaîne plus longue et son groupement alcool supplémentaire.

I Caractérisation des catalyseurs

Deux catalyseurs monométalliques Ru/C ont été synthétisés par imprégnation en phase liquide d'une solution aqueuse du précurseur de Ru sur le support charbon actif à différentes concentrations, selon la teneur souhaitée, et suivi d'un traitement thermique de réduction à 450°C, comme décrit en partie II.2.a) du Chapitre 2.

Le choix du sel de précurseur s'est porté sur le nitrosyle nitrate de ruthénium (III) en raison de sa faculté à se décomposer intégralement à des températures supérieures à 350°C.[107] D'autre part, l'utilisation de sels de précurseurs chlorés peut laisser des traces de chlore à la surface du catalyseur malgré de nombreux rinçages qui peuvent occasionner un empoisonnement du catalyseur.[117]

La température de réduction de 450°C a donc été choisie pour décomposer totalement le précurseur Ru(III)(NO)(NO_3)$_3$. De plus, cette température est appliquée, dans la bibliographie, sur les catalyseurs Ru/C[79] et Ru/ZrO_2[104] pour obtenir du Ru métallique (Ru^0) avec de faibles tailles de particules, inférieures à 2 nm.

Le **Tableau 22** récapitule les caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs monométalliques Ru/C et du support de charbon actif également traité sous H_2 à 450°C, telles que l'évaluation de la teneur en métal, le volume total de pores, la surface spécifique et les tailles des cristallites et des particules de Ru.

Tableau 22 : Caractérisations effectuées sur les catalyseurs métalliques Ru/C.

Catalyseur	Teneur théorique en Ru [%pds.]	Teneur expérimentale en Ru [a] [%pds.]	Volume total de pores [b] [$cm^3.g^{-1}$]	S_{BET} [b] [$m^2.g^{-1}$]	Taille des cristallites de Ru[c] [nm]	Taille moyenne des particules de Ru[d] [nm]
Charbon actif	-	-	0,81	1095	-	-
2,9%Ru/C	3,00	2,85	0,84	1087	n.d.	1,65
7,1%Ru/C	7,00	7,09	0,79	1041	n.d.	n.m.

[a] déterminé par ICP-OES ; [b] avec une erreur relative de ±5% ; [c] déterminé par l'équation de Debye-Scherrer ; [d] déterminé par analyse des clichés MET ; n.d. : non détecté ; n.m. : non mesuré.

La teneur expérimentale en Ru déterminée par l'analyse ICP-OES est très proche de la teneur théorique, ce qui conforte le choix de la méthode par imprégnation en phase liquide afin d'éviter la perte d'une trop grande quantité de métal pendant la synthèse du catalyseur.

Les isothermes d'adsorption/désorption de N_2 des trois solides (**Figure 36.a**) sont des isothermes de type IV[118] avec un volume important de N_2 adsorbé en dessous de P/P_0=0,1. Cela indique qu'une grande quantité de pores présents dans le charbon actif sont des micropores ayant une taille inférieure à 2 nm comme attendu.[54,59] D'autre part, l'augmentation du volume de N_2 adsorbé à $P/P_0 > 0,8$ ainsi que le cycle d'hystérèse observé pendant la désorption indiquent la présence de mésopores compris en 2 nm et 50 nm au sein du support.[54,119]

Par conséquent, le charbon actif contient principalement des micropores mais également des mésopores. La présence de micropores peut empêcher l'accès du précurseur de Ru à l'intérieur de ces derniers ou alors il peut les boucher totalement. Cependant, les isothermes des catalyseurs 2,9%Ru/C et 7,1%Ru/C ne montrent pas de modification significative de leur allure.

Les légères variations observées relèvent de l'intervalle d'erreur de 5%. Les volumes totaux de pores obtenus à partir des isothermes s'avèrent similaires, à ±5%, passant de 0,80 $cm^3.g^{-1}$ pour le charbon actif à 0,84 $cm^3.g^{-1}$ et 0,79 $cm^3.g^{-1}$ pour les catalyseurs 2,9%Ru/C et 7,1%Ru/C (**Tableau 22**). D'autre part, les surfaces spécifiques BET des deux catalyseurs ne varient que très légèrement par rapport au support brut avec respectivement 1 095, 1 087 et 1 041 $m^2.g^{-1}$. Ainsi, le dépôt de Ru, pour une teneur allant jusqu'à 7,1%, ne cause pas de blocage des pores par les particules de Ru à la surface du charbon actif, malgré la présence de ces micropores.

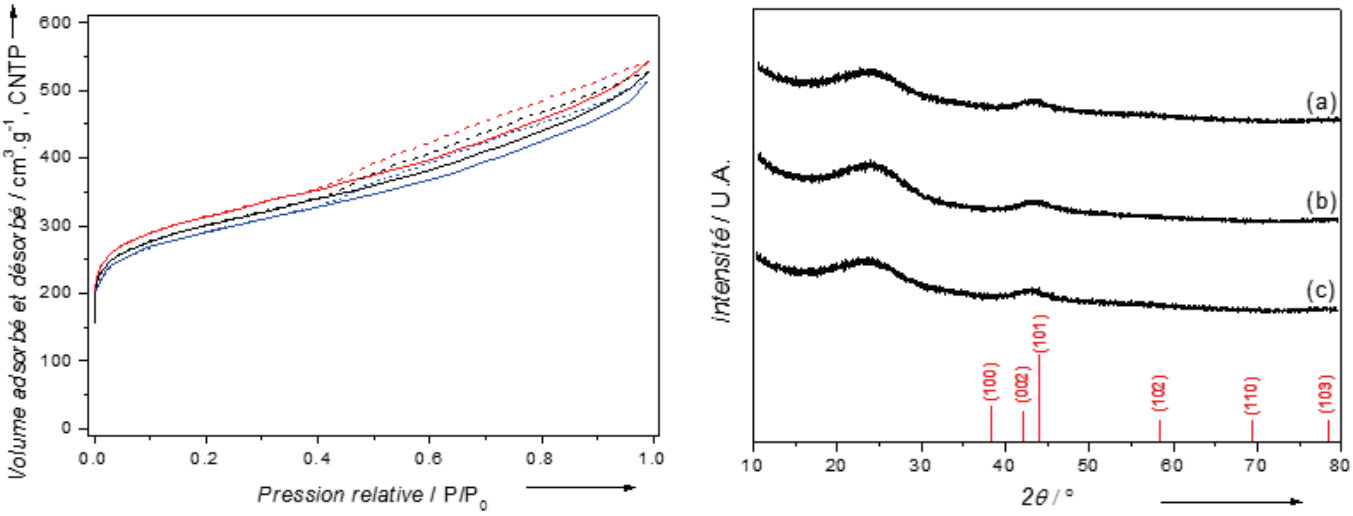


Figure 36 : a) Isothermes N_2 d'adsorption (lignes) et de désorption (tirets) du charbon actif (noir, du 2,9%Ru/C (rouge) et du 7,1%Ru/C (bleu). b) Diffractogrammes des catalyseurs (a) 7,1%Ru/C, (b) 2,9%Ru/C et (c) charbon actif. Lignes verticales rouges représentent les diffractions de Ru^0 hexagonal (JCPDS 06-0663).

L'analyse DRX du support montre que le charbon actif est un support amorphe avec deux pics larges à 25° et 43° (**Figure 36.b**). L'imprégnation du Ru et la réduction sur le charbon actif n'amène aucun pic de diffraction associé au Ru^0 métallique hexagonal (JCPDS 06-0663) quelle que soit la teneur en Ru, au moins jusqu'à 7,1%. L'absence de pics associés au Ru^0 permet de suggérer que la taille moyenne des cristallites de Ru^0 est très faible, inférieure à 2 nm même à haute teneur en Ru (7,1%).

L'analyse MET, dont trois clichés représentatifs sont présentés en **Figure 37** a été réalisée sur le catalyseur 2,9%Ru/C. L'observation de ces clichés, prise sur différentes zones de

l'échantillon et à différentes échelles, met en évidence une uniformité de la répartition et de la taille des particules de Ru^0 à la surface du charbon actif, sans agglomérats.

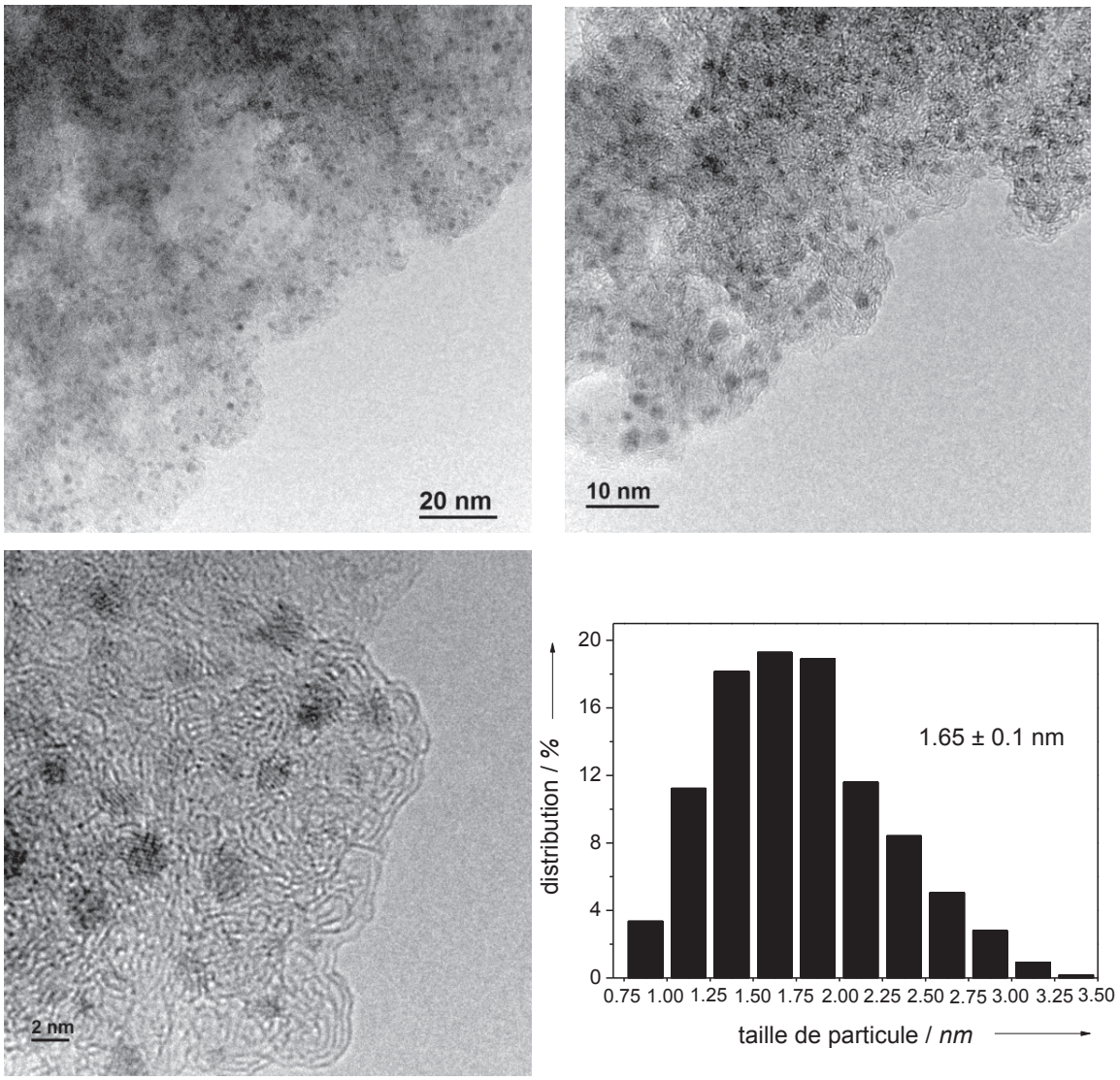


Figure 37 : Clichés MET du catalyseur 2,9%Ru/C et la distribution de taille de particules calculée à partir de 500 particules.

La distribution de taille des particules a été établie en comptabilisant les tailles de 500 particules sur six clichés MET. La taille moyenne est de 1,65 ± 0,1 nm, en accord avec la bibliographie pour un catalyseur 4%Ru/C synthétisé par la même méthode d'imprégnation en phase liquide avec un précurseur $RuCl_3$, *x* H_2O.[79,80] Cette taille moyenne de particules correspond

à une dispersion de 65% en considérant que les particules sont cubiques avec seulement cinq faces accessibles.

En définitive, la méthode de synthèse employée pour obtenir le catalyseur Ru/C permet de ne pas modifier les caractéristiques texturales du support et de disperser correctement les particules de Ru^0 à sa surface avec des tailles de cristallites inférieures à 2 nm, jusqu'à une teneur de 7,1%.

II Evaluation des performances catalytiques en hydrogénolyse du xylitol

Les catalyseurs monométalliques Ru/C ont été testés en hydrogénolyse d'une solution aqueuse de xylitol en milieu pH libre (sans contraindre le pH) ou basique. Les conditions de température et de pression choisies sont celles qui permettent à la fois une sélectivité en glycols maximale et une forte activité en présence de ce type de catalyseur.[79] D'après l'étude bibliographique développée dans le Chapitre 1, la température et la pression d'H_2 choisies sont de 200°C et 60 bar. Par ailleurs, la concentration choisie en xylitol est de 10%pds. dans 135 mL d'eau, soit 0,73 $mol.L^{-1}$.

D'après les calculs de solubilité d'H_2 dans l'eau effectués à partir des équations développées par J-C. de Hemptinne *et coll.*[120], la concentration en H_2 dans la phase aqueuse dans nos conditions opératoires est de 0,09 $mol.L^{-1}$, soit une fraction molaire initiale $X_{H2/xylitol}$ de 12%. L'ensemble des calculs de la solubilité de l'H_2 est reporté en **Annexe 2**.

Le choix de l'espèce basique utilisée dans cette étude s'est porté sur l'hydroxyde de calcium, $Ca(OH)_2$, qui, d'après la bibliographie, conduit à la meilleure sélectivité en glycols. De plus, des études préliminaires, au sein du laboratoire, nous ont conforté dans ce choix.

L'étude du suivi cinétique permettra de proposer un mécanisme réactionnel de cette réaction, qui est fortement modifié selon le milieu neutre ou basique. Toutefois, avant d'évaluer le comportement des catalyseurs dans cette réaction, il est nécessaire de vérifier la stabilité du xylitol dans les conditions opératoires choisies, avec et sans $Ca(OH)_2$.

II.1 Tests à blanc

Deux tests à blanc ont été réalisés dans les conditions opératoires, l'un en présence seulement du xylitol et l'autre en présence du xylitol et de $Ca(OH)_2$. Les résultats sont présentés dans le **Tableau 23**.

Tableau 23 : Tests à blanc d'une solution aqueuse de xylitol à 10%pds. à 200°C et 60 bar H_2 pendant 2 h.

Tests	pH_0	pH à t_0 (200°C et 60 bar H_2)	pH_f	Conv. [%]
Xylitol	6,7	6,5	6,1	0
Xylitol + 0,06 M $Ca(OH)_2$	12,3	9,0	8,2	5

pH mesurés à 25°C

Le test à blanc en présence de xylitol seul montre que l'alditol reste stable thermiquement jusqu'à 200°C puisqu'aucune conversion du xylitol n'est observée pendant la durée du test. Le pH de la solution varie très légèrement pendant le chauffage diminuant de 6,7 à 6,5 puis 6,1 après 2 h. En présence d'une solution de xylitol et de $Ca(OH)_2$, une baisse du pH est remarquée, principalement pendant la chauffe où le pH diminue de 12,3 à 9,0. Puis après 2 h de réaction, le pH_f se stabilise à 8,2 tandis que la conversion du xylitol atteint 5%. L'ajout de base contribue donc à transformer légèrement le xylitol en solution pour produire une petite quantité de LA provoquant cette légère baisse observée du pH.

II.2 Hydrogénolyse du xylitol sur Ru/C en milieu neutre

II.2.a) Test catalytique

Le catalyseur 2,9%Ru/C a été testé pour l'hydrogénolyse du xylitol en l'absence de base $Ca(OH)_2$. Nous mentionnons « en milieu neutre » d'après les tests à blanc effectués même si l'appellation « en milieu pH libre » peut sembler plus rigoureuse. La **Figure 38** montre les résultats de l'hydrogénolyse en fonction du temps et de la conversion.

Lorsqu'aucune base n'est introduite dans le milieu réactionnel, l'activité initiale, normalisée par moles de Ru comme décrit dans le Chapitre 2, est de 727 h^{-1} et la conversion du xylitol atteint 99% après 24 h de réaction.

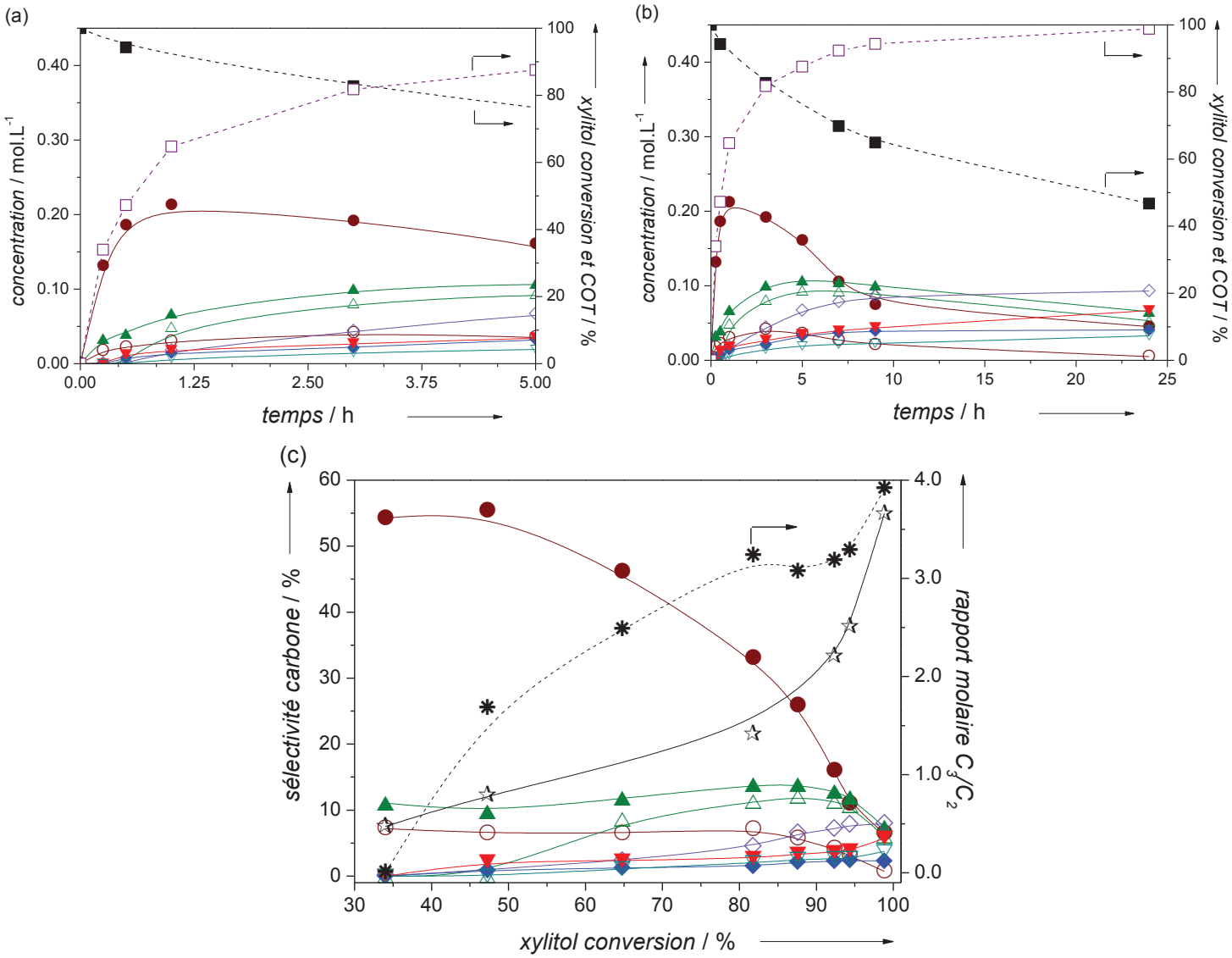


Figure 38 : Hydrogénolyse du xylitol sur Ru/C en l'absence de base. (a et b) Profils de concentration, COT et conversion du xylitol en fonction du temps et (c) Profil des sélectivités carbones en fonction de la conversion en xylitol. (-■-) COT mesuré ; (-□-) conversion du xylitol ; (●) arabitol ; (○) adonitol ; (▲) thréitol (THR) ; (△) érythritol (ERY) ; (▽) butanediols (BDO) ; (◇) GLY ; (▼) PG ; (◆) EG ; (☆) produits en phase gaz ; (✱) rapport molaire des produits C_3/C_2. Conditions : xylitol 0,7 mol.L^{-1} (10%pds.) 135 mL H_2O ; 0,5 g 2,9%Ru/C ; 60 bar H_2 ; 200°C.

Les **Figure 38.a** et **Figure 38.b** présentent le profil des concentrations en produits en fonction du temps. Les épimères du xylitol tels que l'arabitol et l'adonitol, ainsi que les alditols C_4 comme

le thréitol (THR) et l'érythritol (ERY) sont les principaux produits analysés dans la phase liquide pendant les trois premières heures. Ensuite, la concentration en arabitol chute pendant que les concentrations des autres produits diminuent plus lentement. A l'inverse, les composés à plus petites chaînes de carbone comme le GLY, le PG et, dans une moindre mesure, l'EG et les butanediols (1,2-BDO et 2,3-BDO) sont formés. Ils deviennent majoritaires dans la phase liquide lorsque la conversion du xylitol est complète. Quelques traces de méthanol, de butanetriols et de pentanediols sont aussi détectées mais non quantifiées en fin de réaction dans la phase liquide. Cependant, le faible bilan carbone en phase liquide, qui n'est plus que de 45% après 24 h de réaction, indique que la plupart des produits sont en phase gaz.

L'analyse par µ-GC de cette phase collectée en fin de réaction révèle la présence d'alcanes légers tels que CH_4 représentant 83% du carbone détecté en phase gaz, suivi de C_2H_6 (9,9%), C_3H_8 (5,2%), C_4H_{10} (1,2%) et C_5H_{12} (0,2%) alors qu'aucune production de CO n'est détectée et que seulement 0,1% de CO_2 est observé (**Annexe 1**). Malgré la difficulté de prélèvement et d'analyse, la quantité de carbone mesurée en phase gaz est approximativement égale à la perte de COT en phase liquide. Les résultats sont comparables à ceux de précédentes études qui ont montré la méthanation du CO produit par la réaction de décarbonylation[121] et l'hydrogénolyse C-O par la réaction de désoxygénation à partir du xylitol[73,75,106] et du xylose[77] en présence de catalyseurs à base de Ru et sous pression d'H_2. L'évolution des sélectivités en fonction de la conversion du xylitol montre, par ailleurs, que la production des composés en phase gaz commence principalement après 80% de conversion (**Figure 38.c**). Ainsi, cela montre que ces produits en phases gaz sont issus des produits formés à partir des alditols C_5 qui subissent des réactions de décarbonylation et de déshydroxylation en chaîne sur les particules de Ru pour les alcanes légers C_1-C_4 observés.

En fin de réaction, l'analyse élémentaire de la phase aqueuse par ICP-OES indique la présence de Ru en-dessous de la limite de détection de l'appareil (< 0,2 $mg.L^{-1}$), soit une lixiviation inférieure à 0,15% du métal introduit initialement par le catalyseur. De plus, l'analyse DRX du catalyseur Ru/C séché après utilisation est sensiblement identique à celle associée au catalyseur avant réaction, sans pics attribuables au Ru^0 hexagonal, suggérant qu'aucune agglomération des nanoparticules de Ru ne se forme. Par conséquent, le catalyseur reste stable au cours de la réaction d'hydrogénolyse du xylitol en milieu neutre.

La sélectivité en arabitol est de plus de 55% à 50% de conversion du xylitol ; elle chute ensuite jusqu'à 7% à conversion totale (**Figure 38.c**). Les sélectivités en adonitol et THR demeurent

sensiblement constantes avec respectivement 12% et 8% tout au long de la réaction avant de diminuer au-delà de 90% de conversion. La sélectivité en ERY devient significative à partir de 50% de conversion pour atteindre 12%, comme pour le THR, avant de suivre la même tendance en diminuant après 90% de conversion. D'autre part, la sélectivité en produits de la phase gaz évolue tout autrement puisqu'elle suit la tendance inverse de celles en arabitol et THR. En effet, elle augmente lentement atteignant 20% à 80% de conversion pour ensuite progresser davantage et parvenir à 55% lorsque la conversion de xylitol est complète. Parallèlement, les sélectivités en glycols et GLY sont de 17% à conversion totale du xylitol avec un ratio de produits C_3/C_2 environ de 4,0.

En résumé, en l'absence de base, les résultats montrent que le catalyseur 2,9%Ru/C est très actif dans la transformation du xylitol. Il favorise la production d'alditols C_5 et C_4 à faible conversion. A plus forte conversion (supérieure à 80%) la production de produits en phase gaz devient majoritaire avec principalement du CH_4 (83%) obtenu par la réaction de méthanation du CO en présence d'H_2[121], et du C_2H_6 (9,9%). A noter que le pH diminue de 7,0 à 4,0 au cours de la réaction.

L'évolution conjointe de l'augmentation du ratio molaire C_3/C_2 au cours de la conversion, notamment à forte conversion, et celle des sélectivités en phase gaz laisse penser que la production de CH_4 et C_2H_6 est en partie liée à l'augmentation de la production de composés C_3 ou à la dégradation de l'EG qui est le seul produit en C_2 obtenu. Le test de stabilité de l'EG dans ces conditions opératoires peut apporter des éléments sur l'obtention des produits observés.

II.2.b) Hydrogénolyse de l'EG en milieu neutre

L'hydrogénolyse d'une solution aqueuse de 2,7%pds. d'EG a été effectuée dans les mêmes conditions opératoires (200°C ; 60 bar H_2) en présence du catalyseur 2,9%Ru/C. La distribution des produits en fonction du temps est présentée en **Figure 39**.

En milieu neutre, l'EG n'est pas stable en présence du catalyseur 2,9%Ru/C. En supposant que l'EG se dégrade selon un pseudo-ordre 1, l'activité catalytique est de 194 h^{-1}. En phase aqueuse, du méthanol (MeOH) et des traces d'éthanol (EtOH) sont détectés. Le MeOH atteint un rendement maximum de 10% entre 1 et 3 h de réaction avant de se dégrader. Ce dernier a également été observé par Ooms *et coll.*[87] au cours de la conversion d'une solution aqueuse de

sucres en présence de catalyseur Ni-W_2C/AC à 245°C et 60 bar H_2 ; Torres *et coll.*[121] ont constaté une forte production d'EtOH à partir d'EG sur RuRe/C à 225°C et 69 bar H_2.

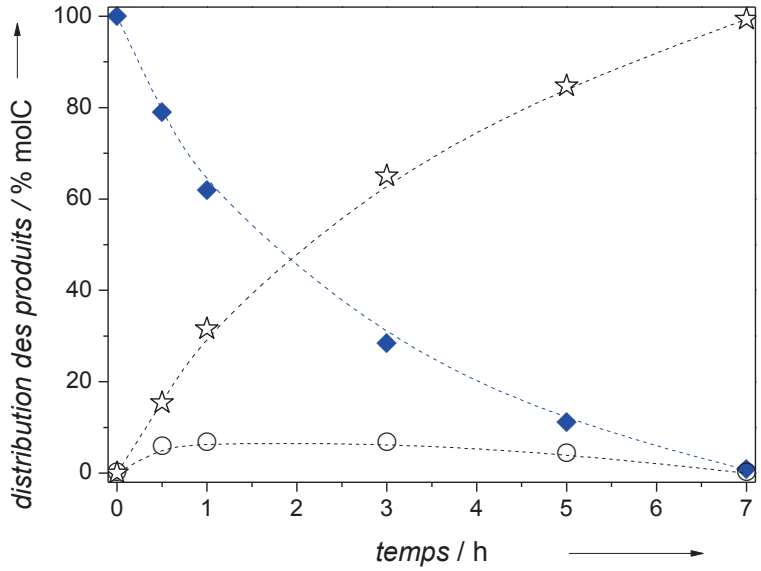


Figure 39 : Hydrogénolyse de l'EG en présence de 2,8%Ru/C. (◆) EG ; (○) méthanol (MeOH) ; (☆) produits en phase gaz. Conditions : EG 0,45 mol.L^{-1} (2,7%pds.) ; 135 mL H_2O ; 0,5 g 2,9%Ru/C ; 60 bar H_2 ; 200°C.

II.2.c) Chemins réactionnels de l'hydrogénolyse du xylitol en milieu neutre

Compte tenu de ces résultats, il est possible de proposer un mécanisme réactionnel de l'hydrogénolyse du xylitol en milieu neutre et en présence du catalyseur monométallique Ru/C représenté en **Figure 40**. Les résultats confirment que les réactions d'épimérisation et de décarbonylation du xylitol sont les réactions prédominantes en milieu neutre et sur Ru/C.[75,76,79,81]

L'hydrogénolyse des alditols débute par une étape de déshydrogénation. Celle-ci peut se réaliser sur l'ensemble des positions des hydroxyles de l'alditol mais avec des cinétiques différentes, ce qui conditionne *in fine* les sélectivités en produits obtenues. Hausoul *et coll*. ont établi, pour le sorbitol et le xylitol, que la formation de l'intermédiaire aldose obtenu par déshydrogénation de l'hydroxyle terminal était légèrement plus rapide que la formation d'un 2-cétose et bien plus que celle d'un 3-cétose par déshydrogénation d'un hydroxyle interne.[76,81] Dans le cas de l'épimérisation du xylitol, cela conduit majoritairement à la formation du xylose par rapport au xylulose et au 3-pentulose qui sont ensuite hydrogénés respectivement en xylitol, arabitol et adonitol. De même, en suivant ce même raisonnement, ces derniers composés peuvent,

à nouveau, subir une épimérisation. Ainsi l'arabitol s'épimérise à la même vitesse en xylitol et adonitol par déshydrogénation en 2'- et 4'-positions. En 3'-position l'arabitol se transforme en son énantiomère D- ou L-. En ce qui concerne l'épimérisation de l'adonitol, l'arabitol est obtenu plus rapidement que le xylitol par (dés)hydrogénation des 2-positions. A partir de nos résultats du suivi cinétique, la plus forte sélectivité en arabitol, comparée à celle en adonitol, confirme alors les mécanismes d'épimérisation proposés.

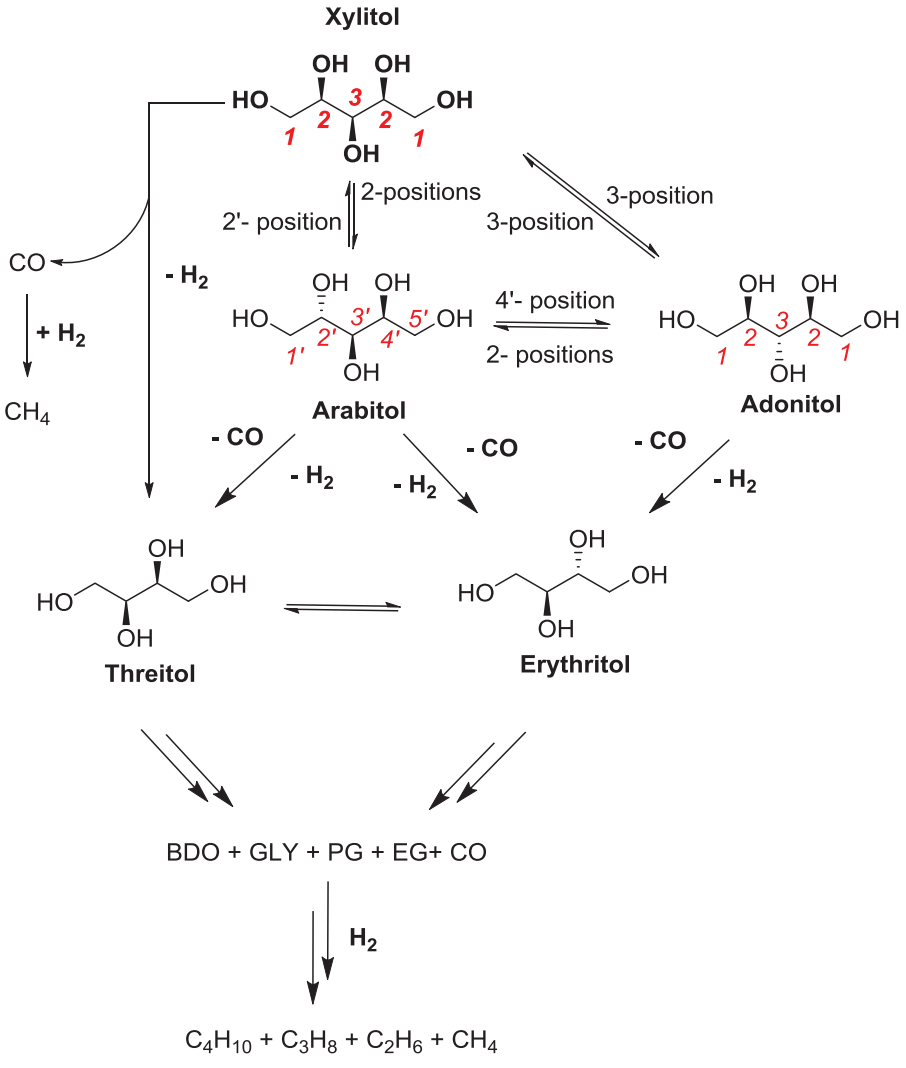


Figure 40 : Mécanisme réactionnel proposé de l'hydrogénolyse du xylitol en milieu neutre et en présence du catalyseur Ru/C. Les intermédiaires aldéhydes et cétones issus des réactions de déshydrogénation ne sont pas présentés pour plus de clarté.

Par ailleurs, les réactions de décarbonylation passent par la formation des intermédiaires aldoses qui subissent la rupture des liaisons C-C pour obtenir au final du CO et un alditol à chaîne plus courte.[75,81] Le thréitol est l'alditol C_4 majoritaire comparé à l'érythritol (**Figure 38**). En effet, il est formé par la décarbonylation soit de chaque alcool primaire du xylitol, soit de l'un des deux alcools primaires de l'arabitol. L'érythritol est lui formé à partir soit de l'adonitol ou de l'arabitol. La faible production de ces alditols C_5 entraîne mécaniquement une plus faible production de l'érythritol. Les composés à plus courte chaîne tels que le GLY et l'EG ne sont pas produits par la réaction de rétro-aldolisation qui donnerait, à partir du xylitol, un ratio C_3/C_2 autour de 1,0 mais sont davantage issus de la décarbonylation « en cascade » des alditols C_4 jusqu'à la production des produits en phase gaz, comme proposé par Van der Klis *et coll*.[77]

Parallèlement, des réactions de déshydroxylation ont également lieu dans le milieu réactionnel. Partant des alditols C_4, la déshydratation suivie d'une hydrogénation entraîne la formation des butanetriols qui sont détectés en faible quantité en CLHP. Une seconde déshydroxylation de ce composé conduit à la formation des BDO avec un rendement de 5% en fin de réaction. De même, le PG est produit soit par la déshydroxylation du glycérol, soit par la décarbonylation du 2,3-dihydroxybutyraldéhyde, lui-même obtenu par déshydrogénation du 1,2,3-butanetriol.

A partir de l'EG, les produits en phase gaz sont obtenus par ces deux réactions sur le catalyseur monométallique Ru/C en milieu neutre. La **Figure 41** expose les différents chemins réactionnels de dégradation de l'EG.

L'EG peut subir principalement deux voies de transformation : soit une déshydroxylation en EtOH, soit un reformage catalytique en phase aqueuse (*aqueous phase reforming*) en formaldéhyde (HCHO). L'EtOH produit par la première voie a été détecté par CLHP en très faible quantité dans la phase liquide. Il subit une seconde déshydroxylation pour former l'éthane (C_2H_6) qui est présent en fin de réaction à 9,9% du carbone total en phase gaz. Le mécanisme d'obtention de cet alcane à partir de l'EG est analogue à celui proposé par Torres *et coll.* sur un catalyseur RuRe/C à 225°C et 69 bar H_2.[121]

Toutefois, la réaction prédominante reste la rupture de la liaison C-C de l'EG en HCHO, tel que décrit par Shabaker *et coll*.[122] L'aldéhyde n'est observé ni en phase liquide, ni en phase gaz. Dès sa formation, il est soit hydrogéné en MeOH, soit hydraté en méthanediol qui est sa forme prédominante dans l'eau.[95] La conversion de l'EG en MeOH avec une sélectivité de 14%, et en

produits en phase gaz (86%) est également observée par Ooms *et coll*.[87] sur un catalyseur Ni-W_2C/AC en milieu neutre à des températures et des pressions similaires. Le MeOH est ensuite dégradé par reformage catalytique en phase aqueuse en CH_4 et CO. Le CO subit alors majoritairement une méthanation en CH_4 (83% du carbone total en phase gaz) ou une réaction du gaz à l'eau (*water gas shift reaction*) en CO_2 (0,1%).

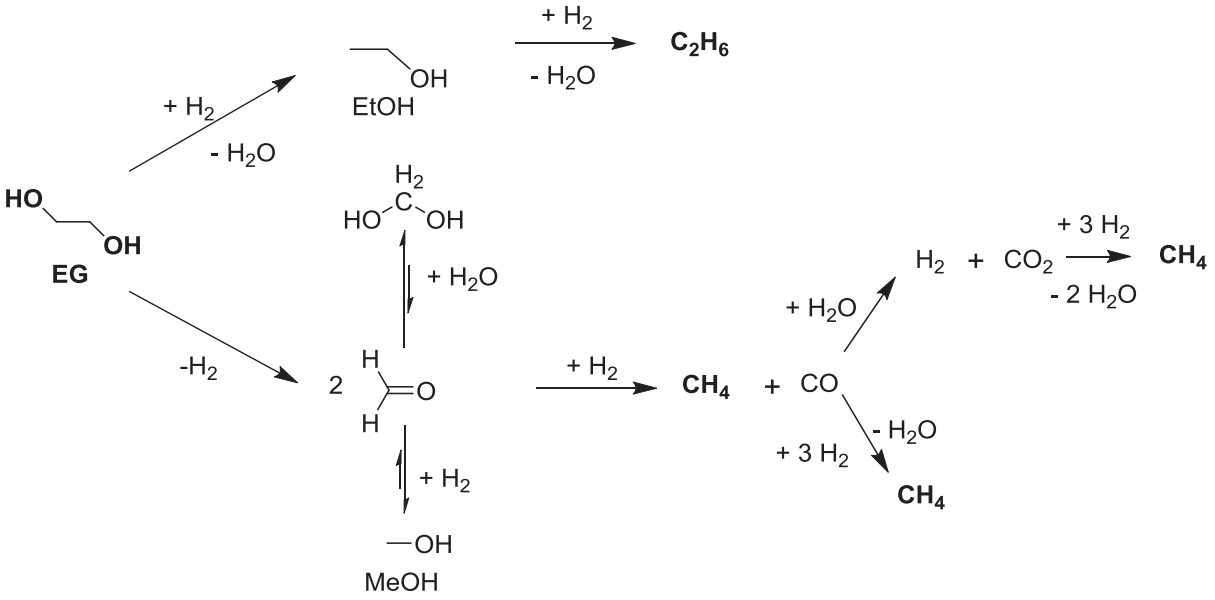


Figure 41 : Réactions de dégradation de l'EG proposées pour la formation des produits obtenus en phase gaz.

II.3 Hydrogénolyse du xylitol sur Ru/C en milieu basique

II.3.a) Tests catalytiques

Le catalyseur 2,9%Ru/C a également été utilisé pour l'hydrogénolyse du xylitol en milieu basique avec l'ajout de 2,5 g de $Ca(OH)_2$ (0,25 mol.L^{-1}) soit un rapport molaire $R_{mol}(^{OH}/_{xylitol})$ de 0,68. La **Figure 42** expose les résultats des concentrations en produits obtenus et de la conversion du xylitol ainsi que l'évolution du COT en fonction du temps.

L'addition de la base $Ca(OH)_2$ modifie incontestablement l'activité catalytique et les profils des concentrations. Si la réaction s'accomplit efficacement, l'activité diminue de 727 h^{-1} sans base à 223 h^{-1} avec 0,25 mol.L^{-1} $Ca(OH)_2$ en considérant une loi de vitesse du pseudo-ordre 1. La conversion du xylitol est quasiment complète après 27 h de réaction. Cette tendance est similaire

à celle observée par Sun et Liu pour l'hydrogénolyse du xylitol sur 5%Ru/C en présence de $Ca(OH)_2$.[79] L'équilibre entre la réaction de rétro-aldolisation et la condensation aldolique peut expliquer en partie l'affaiblissement de la vitesse de conversion. Une baisse de pH est observée après 10 h, sa valeur passant de 12,3 à 7,5 pour se stabiliser ensuite. Il correspond à la consommation de $Ca(OH)_2$ qui est en défaut par rapport au xylitol (R_{mol} = 0,68).

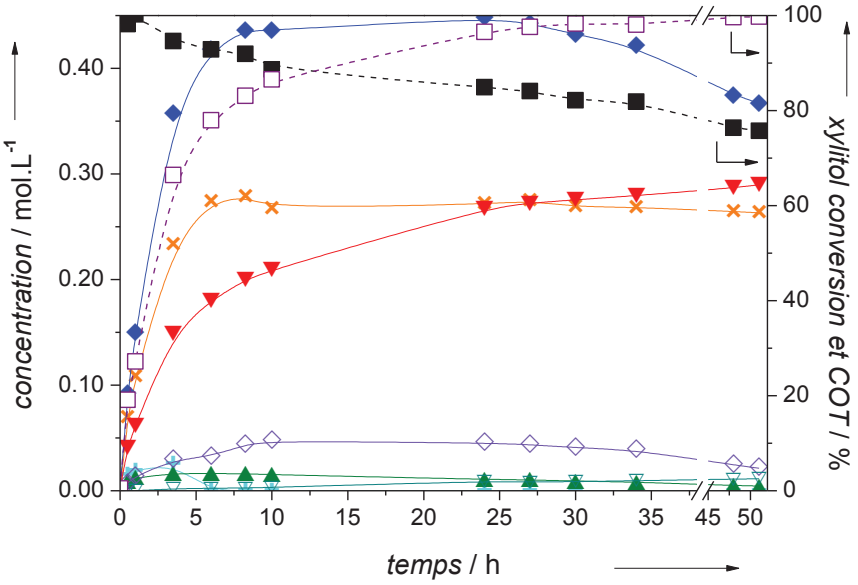


Figure 42 : Hydrogénolyse du xylitol sur 2,9%Ru/C avec 0,25 mol.L^{-1} du promoteur basique $Ca(OH)_2$: profils de concentration, COT et conversion du xylitol en fonction du temps. (-■-) COT mesuré ; (-□-) conversion du xylitol ; (▲) THR ; (△) ERY ; (▽) BDO ; (◇) GLY ; (▼) PG ; (◆) EG ; (✚) FA (formate) ; (✖) LA (lactate). Conditions : xylitol 0,7 mol.L^{-1} (10%pds.) 135 mL H_2O ; 0,5 g 2,9%Ru/C ; 2,5 g $Ca(OH)_2$; 60 bar H_2 ; 200°C.

Aucun épimère du xylitol n'est produit et seulement quelques traces d'alditols C_4 sont détectées lorsque la base $Ca(OH)_2$ est ajoutée en grande quantité. Les produits majoritaires sont alors l'EG, le lactate (LA) et le PG. Les deux premiers atteignent un palier à respectivement 0,45 et 0,27 mol.L^{-1} après 8 h de réaction. Cependant, en prolongeant le temps de réaction, l'EG n'est pas stable et se dégrade progressivement après 27 h de réaction lorsque la conversion du xylitol est totale, alors que la concentration en LA reste constante. Parallèlement, la concentration en PG augmente continuellement jusqu'à l'arrêt de la réaction à 52 h, devançant LA après 30 h tandis que la concentration en GLY se stabilise autour de 0,05 mol.L^{-1} avant de décliner après 24 h. Une faible quantité de formate (FA) est observée au début de la réaction jusqu'à atteindre 0,03 mol.L^{-1} après 3 h pour ensuite être totalement dégradé. Des traces de 2-hydroxybutyrate (2-HBA) sont

également détectées. Au regard du test en l'absence de base, moins de co-produits sont formés au cours de la réaction. Il en est de même avec la formation de produits en phase gaz, puisqu'une perte de 25% est observée après 52 h de réaction contre 55% après 24 h en milieu neutre.

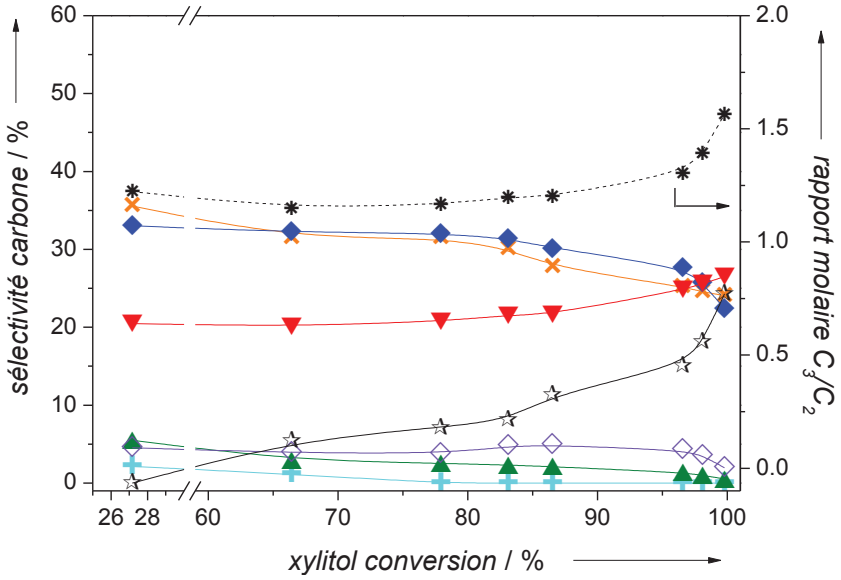


Figure 43 : Profil des sélectivités carbone en fonction de la conversion en xylitol. (▲)THR ; (◇) GLY ; (▼) PG ; (◆) EG ; (✚) FA ; (✖) LA ; ERY et BDO ne sont pas affichés (< 2%) ; (☆) produits en phase gaz ; (✸) rapport molaire des produits C_3/C_2. Conditions : xylitol 0,7 mol.L^{-1} (10%pds.) ; 135 mL H_2O ; 0,5 g 2,9%Ru/C ; 2,5 g $Ca(OH)_2$; 60 bar H_2 ; 200°C.

L'évolution des sélectivités en fonction de la conversion du xylitol en présence de la base $Ca(OH)_2$ est présentée ci-contre en **Figure 43**. La distribution des produits reste relativement uniforme jusqu'à 80% de conversion du xylitol. La valeur constante de 1,25 du ratio des produits C_3/C_2 dans cet intervalle permet de s'en assurer. Au-delà, la sélectivité en EG, LA et en GLY décline respectivement de 33%, 32% et 4% à 23%, 24% et 1% à conversion totale du xylitol. Or, celles en PG et en produits en phase gaz progressent fortement, évoluant respectivement de 22% et 10% à 26% et 25%. En conséquence, le ratio molaire C_3/C_2 augmente jusqu'à 1,6.

La sélectivité en produits de la phase gaz est plus faible que celle du test en milieu neutre. En effet, en présence de la base $Ca(OH)_2$, leur sélectivité est de 20% à conversion totale comparée à 55% en l'absence de cette même base. L'analyse par µ-GC de la phase gaz en fin de réaction montre que les produits sont principalement dégradés en CH_4 (94,6% du carbone en phase gaz), en C_2H_6 (2,8%) et CO_2 (1,6%) tandis que la présence des alcanes C_4 et C_5 n'est pas détectée.

Afin d'étudier la stabilité des produits formés en présence de catalyseur à base de Ru, l'hydrogénolyse du xylitol a été effectuée avec un catalyseur à plus haute teneur en Ru (7,1%) dans les mêmes conditions opératoires et en présence de 0,25 mol.L^{-1} de $Ca(OH)_2$. Les résultats des concentrations et de la conversion en fonction du temps ainsi que les sélectivités en fonction de la conversion du xylitol sont présentés en **Figure 44**.

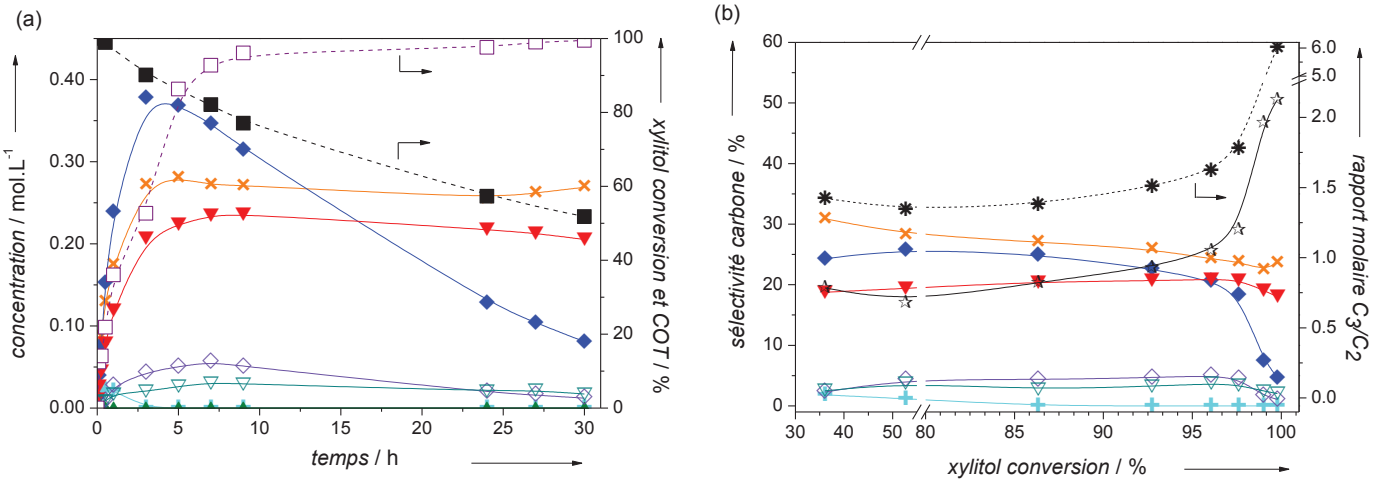


Figure 44 : Hydrogénolyse du xylitol sur 7,1%Ru/C en présence de $Ca(OH)_2$ à 0,25 mol.L^{-1} : a) conversion du xylitol, COT et profil des concentrations en fonction du temps et b) distribution des produits en fonction de la conversion du xylitol. (-■-) COT mesuré ; (-□-) conversion du xylitol ; (▲)THR ; (▽) BDO ; (◇) GLY ; (▼) PG ; (◆) EG ; (✚) FA ; (✖) LA ; (☆) produits en phase gaz ; (✱) rapport molaire des produits C_3/C_2. Conditions : xylitol 0,7 mol.L^{-1} (10%pds.) 135 mL H_2O ; 0,5 g 7,1%Ru/C ; 2,5 g $Ca(OH)_2$; 60 bar H_2 ; 200°C.

L'activité du catalyseur 7,1%Ru/C (202 h^{-1}, normalisée par mole de Ru) est analogue à celle du catalyseur 2,9%Ru/C (223 h^{-1}) et la réaction est totale après 27 h. Cependant, jusqu'à 80% de conversion, les sélectivités en EG (27%), LA (29%) et en PG (20%) sur le catalyseur 7,1%Ru/C sont légèrement inférieures à celles observées sur le catalyseur 2,9%Ru/C qui étaient respectivement 33%, 32% et 22%. Le ratio molaire des produits C_3/C_2 est de 1,45 au cours de la réaction pour augmenter jusqu'à 6,0 au-delà de 95% de conversion.

Concernant la sélectivité en produits de la phase gaz, elle est de 20% en présence de 7,1%Ru/C au lieu de 7% avec le catalyseur 2,9%Ru/C à 80% de conversion. Aussi, lorsque la sélectivité en EG chute, après 5 h et 90% de conversion, la sélectivité en produits de la phase gaz augmente, confirmant que les alcanes et le CO_2 proviennent principalement de l'EG dégradé sur Ru/C en milieu neutre ou basique.

Après les tests cinétiques, l'analyse élémentaire des solutions finales ne révèle aucune lixiviation de Ru. Après filtration, lavage et séchage à l'étuve sous atmosphère N_2, le catalyseur se présente sous forme de poudre blanche tendant vers le gris. L'analyse aux rayons X de ce solide a été effectuée. Les diffractogrammes sont présentés en **Figure 45**.

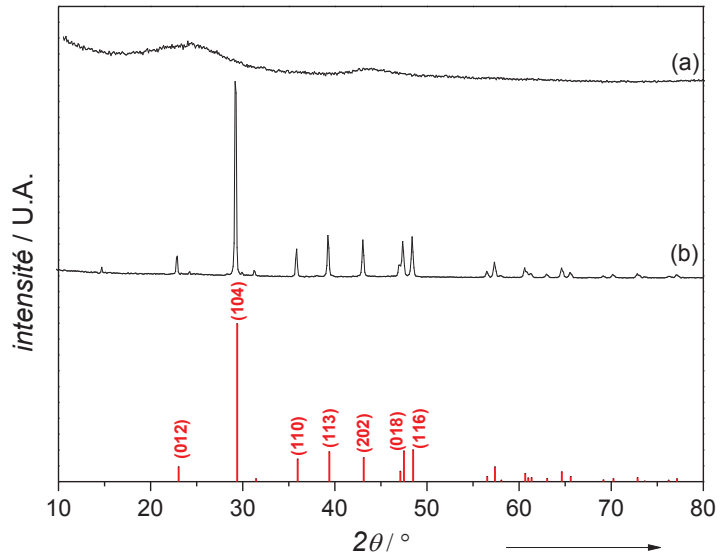


Figure 45 : Diffractogrammes des catalyseurs : a) 2,9%Ru/C avant réaction, b) poudre après test catalytique en présence de $Ca(OH)_2$. Lignes verticales rouges représentent les diffractions de la calcite $CaCO_3$ (JCPDS 71-3699).

L'analyse DRX de l'échantillon usé ne présente aucun pic associé au Ru suggérant aucun frittage du métal à la surface du support pendant la réaction. Cependant, de nombreux pics de diffraction apparaissent, lesquels sont attribuées à la calcite $CaCO_3$ (JCPDS 71-3699). Cette dernière est formée par la réaction générale de carbonatation $Ca(OH)_2 + CO_2 \leftrightarrow CaCO_3 + H_2O$, catalysée en solution aqueuse basique. Le CO_2 se solubilise en ions bicarbonates HCO_3^- et en ions carbonates CO_3^{2-} qui s'échangent ensuite avec les ions hydroxydes OH^- de la base $Ca(OH)_2$.[123,124] Murillo Leo *et coll.*[106] ont également observé cette calcite dans la réaction d'hydrogénolyse du sorbitol sur Ru-Ni/$Ca(OH)_2$ sous 40 bar H_2 et 220°C.

Par conséquent, le milieu basique modifie à la fois la distribution des produits dans les phases liquide et gazeuse. Nous avons vu que la dégradation de l'EG est encore directement liée à la production de produits en phase gaz, notamment quand la conversion du xylitol dépasse 90%. Néanmoins, il semblerait que cette altération soit moins notable qu'en milieu neutre. De plus,

C_2H_6 est moins formé que CH_4 et que CO_2 qui a vu sa quantité augmenter d'un ordre 1 par rapport à la réaction en milieu neutre. Pour mieux comprendre les réactions impliquées, l'hydrogénolyse de l'EG en milieu basique a également été réalisée.

II.3.b) Hydrogénolyse de l'EG en milieu basique

L'hydrogénolyse d'une solution aqueuse basique (0,25 mol.L^{-1} de $Ca(OH)_2$) de 2,7%pds. d'EG a été effectuée à 200°C et 60 bar H_2 en présence de 2,9%Ru/C. La distribution des produits en fonction du temps est présentée en **Figure 46**.

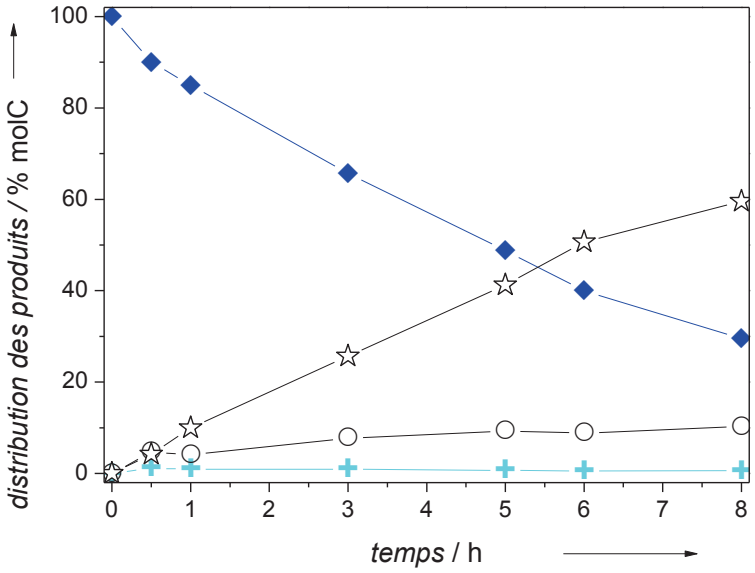


Figure 46 : Hydrogénolyse de l'EG en présence de 2,8%Ru/C en milieu basique $Ca(OH)_2$. (◆) EG ; (○) MeOH ; (✚) FA ; (☆) produits en phase gaz. Conditions : EG 0,45 mol.L^{-1} (2,7%pds.) ; 135 mL H_2O ; 0,5 g 2,9%Ru/C ; 2,5 g $Ca(OH)_2$; 60 bar H_2 ; 200°C.

L'activité du catalyseur 2,9%Ru/C diminue à 67 h^{-1}, elle est divisée environ par 3 par rapport à celle en milieu neutre. Jin *et coll.*[125] ont observé ce même effet en étudiant la cinétique des réactions d'hydrogénolyse de l'EG en EtOH en présence de RuRe/C à 200°C. Ils ont mis en évidence une augmentation par un facteur 5 de l'énergie d'activation de la réaction en présence de la base $Ca(OH)_2$ (0,13 mol.L^{-1}), passant de 35 à 196 kJ.mol^{-1} en expliquant que les promoteurs basiques sont connus pour modérer les réactions de méthanation.

Les résultats de notre étude suivent la même tendance. En présence de base, une partie du MeOH formé à partir de l'EG n'est pas dégradée en produits gazeux après 8 h de réaction alors que la production de composés en phase gaz était totale en milieu neutre. Des traces de glycolate sont aussi observées tout comme une petite quantité de FA, laquelle est plus faible que celle obtenue en hydrogénolyse du xylitol, suggérant que le FA est obtenu à partir non seulement de l'EG, mais aussi des autres produits C_5, C_4 et C_3.

En fin de réaction, l'analyse par DRX du solide obtenu souligne également l'omniprésence de l'espèce calcite $CaCO_3$, montrant qu'une partie du CO_2 généré par la dégradation de l'EG est précipitée en présence de $Ca(OH)_2$.

II.3.c) Chemins réactionnels en milieu basique

L'ensemble des résultats sur l'hydrogénolyse en milieu basique sur un catalyseur monométallique Ru/C du xylitol ainsi que de l'EG, permet de proposer un chemin réactionnel complet en accord avec les résultats en milieu neutre ainsi qu'avec les études de la bibliographie.[74,79,126] Il est présenté en **Figure 47**, ci-après.

En présence de la base, la réaction de rétro-aldolisation catalysée par les ions hydroxydes OH^- est considérée comme étant la principale réaction pour obtenir les glycols. Tout comme celle en milieu neutre, une étape de déshydrogénation est requise et détermine l'ensemble de la distribution finale des produits. Partant du xylitol, la déshydrogénation en 1- (étape **1.c**) et en 2- (étape **1.b**) positions implique une quantité identique des produits C_2 et C_3 tandis que la déshydrogénation en 3-position (étape **1.a**) débouche sur des composés C_1 et C_4.[95] Conformément aux précédents résultats en milieu neutre, la déshydrogénation en 3-position est négligeable et, par conséquent, la réaction de rétro-aldolisation produite ensuite peut s'avérer insignifiante (étape **2.a**). Ceci explique donc la faible formation de produits C_4 et C_1. De plus, le DL-érythrulose peut subir une seconde réaction de rétro-aldolisation en produits C_2, mais cette dernière réaction est moins favorable que la réaction d'hydrogénation en THR ou ERY. Une partie des traces de THR et l'ERY formées subissent également une déshydratation (étape **3.2**) suivie de deux hydrogénations en BDO (étape **1.j**), notamment le 1,2-BDO ou une dismutation de type Cannizzaro (étape **4.c**) en 2-hydroxybutyrate (2-HBA), observé à l'état de traces, et en 1,2-BDO.

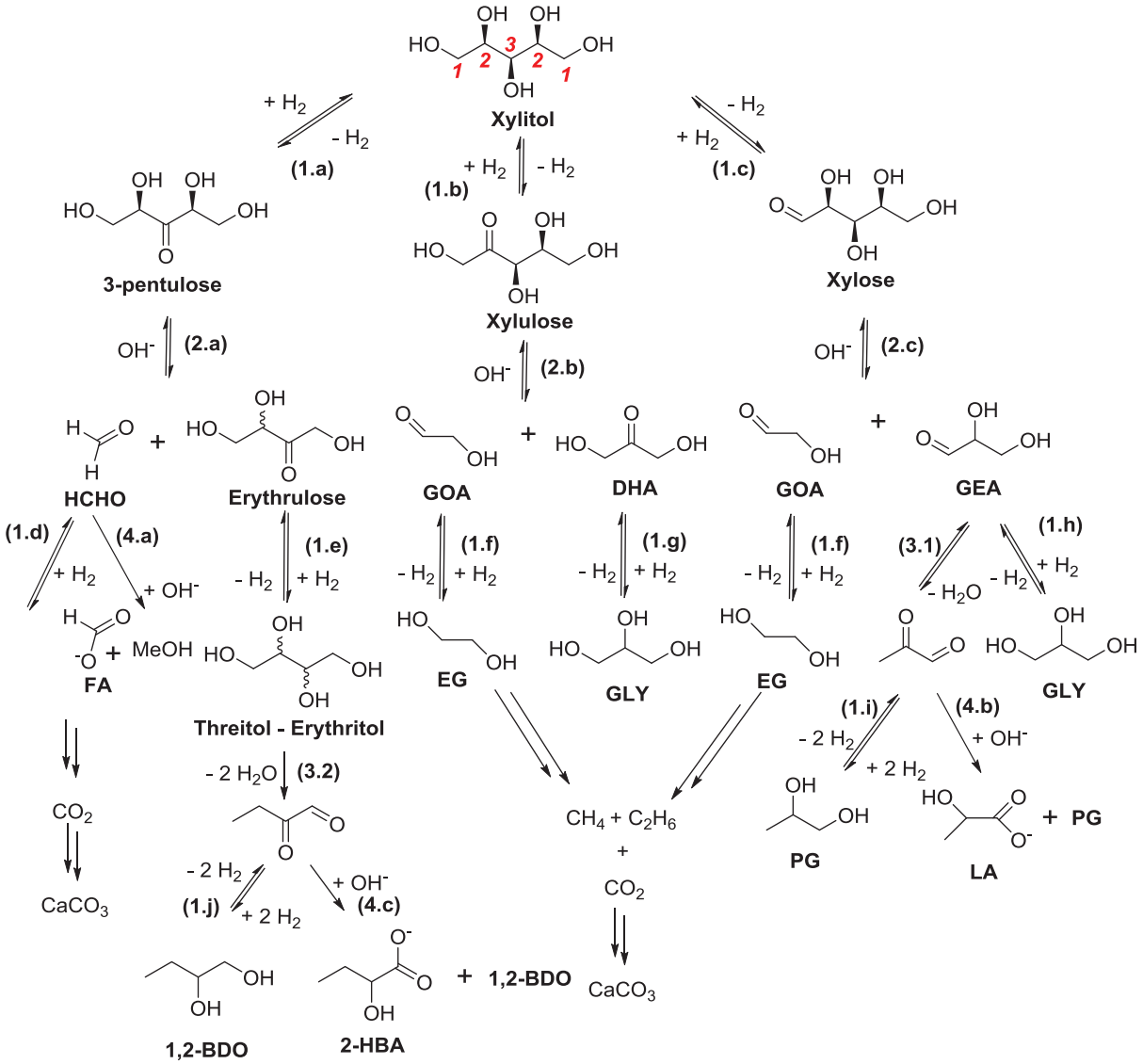


Figure 47 : Chemin réactionnel proposé de l'hydrogénolyse du xylitol sur le catalyseur Ru/C et 0,25 mol.L^{-1} Ca(OH)$_2$. (1) équilibre de (dés)hydrogénation ; (2) réaction de rétro-aldolisation ; (3) déshydroxylation ; (4) Dismutation de type Cannizzaro. DHA : dihydroxyacétone ; GEA : glycéraldéhyde ; GOA : glycolaldéhyde ; 2-HBA : 2-hydroxybutyrate.

Il n'est pas possible de discriminer les réactions de rétro-aldolisation en 1- ou 2-position du xylitol puisque les deux étapes contribuent au même nombre de produits C_2 et C_3 (étapes **2.b** et **2.c**). Tous les intermédiaires aldéhydes et cétones proposés dans le mécanisme ne sont pas observés dans le mélange réactionnel car ils réagissent immédiatement en présence d'H_2 et de base. Le GLY, issu à la fois de l'hydrogénation de la dihydroxyacétone (DHA) et du glycéraldéhyde (GEA), peut être déshydraté par le biais du GEA en pyruvaldéhyde (étape **3.1**) qui subit ensuite soit deux hydrogénations en PG (étape 1.i), soit une dismutation de type

Cannizzaro à l'aide des ions OH^- en PG et LA qui restent stables au cours du temps (étape **4.b**). La valeur supérieure à 1, notamment à haute conversion du xylitol, du ratio molaire des produits C_3/C_2 est principalement due à la dégradation de l'EG au cours du temps, laquelle est renforcée sur un catalyseur 7,1%Ru/C. Le chemin réactionnel des différentes voies de dégradation de l'EG est exposé en **Figure 48**.

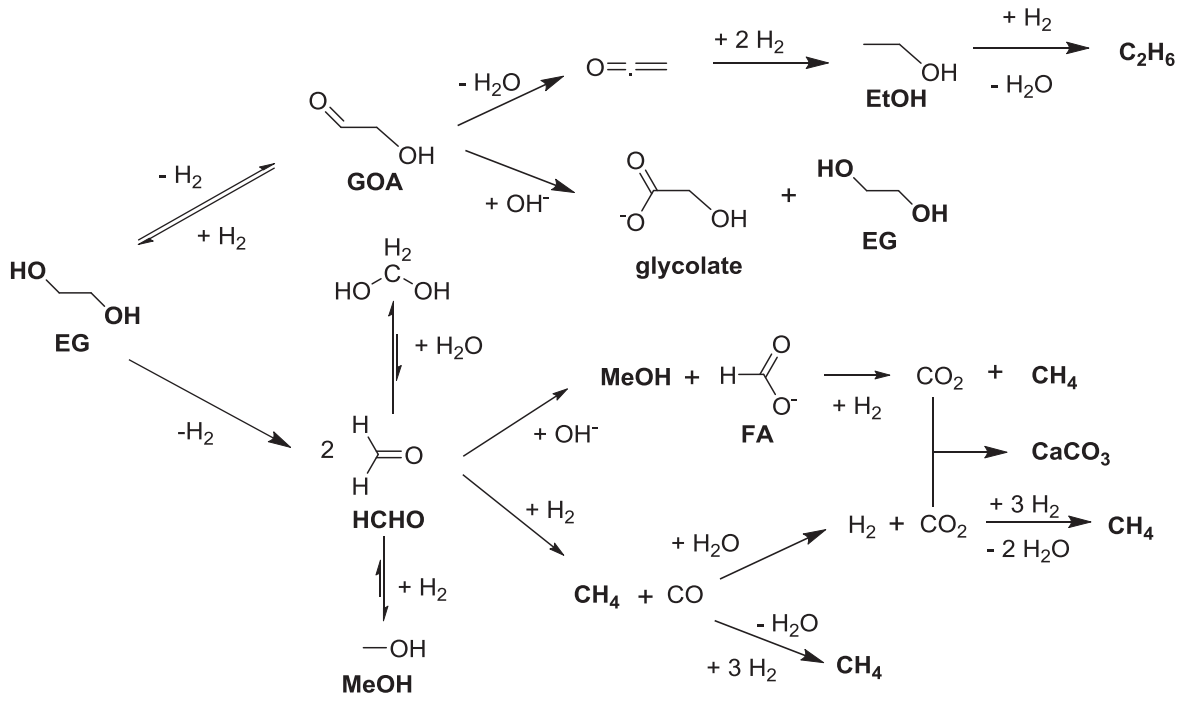


Figure 48 : Chemin réactionnel de la conversion de l'EG en milieu basique.

En raison de la présence d'un promoteur basique, la déshydroxylation s'opère selon un mécanisme de type E_2 catalysé par les ions hydroxydes comme exposé dans le Chapitre 1, partie III.1.b).[78] La plus faible proportion de C_2H_6 collectée en fin de la réaction en milieu basique (2,8%), en comparaison à celle en milieu neutre (9,9%), suggère que l'élimination de type E_2 est moins favorisée que celle de type E_1. L'intermédiaire glycolaldéhyde (GOA) peut également subir une dismutation de type Cannizzaro et former du glycolate et de l'EG ; le premier étant observé à l'état de traces.

Néanmoins, la principale réaction de dégradation de l'EG reste le reformage catalytique en phase aqueuse qui rompt la liaison C-C pour obtenir le formaldéhyde (HCHO). Comme en milieu neutre, l'aldéhyde est hydraté en méthanediol, hydrogéné en MeOH ou forme CH_4 et CO par

reformage catalytique en phase aqueuse. Toutefois, en milieu basique, une réaction supplémentaire a lieu, la dismutation de type Cannizzaro. Sous l'action des ions OH^- le formaldéhyde est converti en MeOH et en FA. Ces derniers sont détectés dans la solution aqueuse pendant la réaction et sont dégradés moins rapidement en milieu basique qu'en milieu neutre, confirmant que la vitesse de réaction de méthanation est plus faible en présence de base.[125]

En milieu basique, une grande quantité de CO_2 est produite principalement à partir du FA mais aussi à partir du CO. En conséquence, le CO_2 est transformé à la fois en CH_4 sous l'action du catalyseur et d'H_2 et en $CaCO_3$ en présence de la base $Ca(OH)_2$. En fin de réaction il reste tout de même 1,6% de CO_2 dans la phase gaz. Ceci suggère qu'en milieu basique une plus grande quantité de CO_2 est produite et les réactions de carbonatation et de méthanation sont plus lentes.

En résumé, les réactions mises en jeu en milieu fortement basique ou en milieu neutre sont très différentes et conduisent à des distributions de produits sensiblement distinctes. En milieu neutre les réactions de décarbonylation et d'épimérisation sont favorisés, tandis qu'en milieu basique les réactions de rétro-aldolisation et de dismutation de type Cannizzaro sont majoritaires. Il nous a ainsi semblé important d'étudier l'influence de la quantité de la base $Ca(OH)_2$ sur l'hydrogénolyse du xylitol sur 2,9%Ru/C.

II.4 Influence de la quantité du promoteur $Ca(OH)_2$

Les performances catalytiques (activité et sélectivités) en hydrogénolyse du xylitol en présence de différentes concentrations en $Ca(OH)_2$ ont été examinées avec le catalyseur 2,9%Ru/C. Les concentrations en base varient de 3,1 $mmol.L^{-1}$ (31 mg) à 50 $mmol.L^{-1}$ (500 mg), ce qui correspond à un ratio molaire OH/xylitol, $R_{mol}(^{OH}/_{xylitol})$, variant de 0,009 à 0,13. Ces résultats ont par la suite été comparés à ceux obtenus en milieu neutre et en milieu alcalino-terreux à 0,25 $mol.L^{-1}$ (R_{mol} = 0,68) dans les parties II.2 et II.3. Les sélectivités en produits sont toutes relevées à 80% de conversion du xylitol, avant la formation d'importantes quantités de produits en phase gaz, notamment à cause de la dégradation d'EG.

Le **Tableau 24** présente les activités catalytiques, le ratio molaire des produits C_3/C_2 ainsi que le bilan carbone total à 80% de conversion des tests en présence de différentes concentrations en $Ca(OH)_2$.

Tableau 24 : Activité catalytique, ratio molaire des produits C_3 / C_2 et bilan carbone total en présence des différentes quantités de la base $Ca(OH)_2$.[a]

Entrée	$Ca(OH)_2$ [mmol.L^{-1}]	$R_{mol}(^{OH}/_{xylitol})$	Activité [h^{-1}]	Ratio molaire des produits C_3/C_2 [b]	Bilan carbone total (BC_T)[b] [%]	pH_0	pH_f
1	-	0,00	727	3,2	97	7,0	4,0
2	3,1	0,009	67	1,7	94	6,8	4,6
3	6,7	0,018	65	1,5	94	6,8	5,0
4	12,2	0,033	67	1,4	91	12,1	5,2
5	24,4	0,066	75	1,4	95	12,5	5,6
6	50,0	0,13	93	1,4	86	12,5	5,7
7	250,0	0,68	223	1,3	94	12,3	7,5

[a] Conditions: xylitol 10%pds., 135 mL H_2O, 0,5 g 2,9%Ru/C, 0 – 2,5 g (0 – 250 mM $Ca(OH)_2$), 60 bar H_2, 200°C.
[b] à 80% de conversion du xylitol.

Dès l'introduction d'une très faible quantité de $Ca(OH)_2$ (3,1 mmol.L^{-1}) dans le milieu réactionnel, l'activité catalytique s'effondre de 727 h^{-1} à 67 h^{-1} (entrées 1 et 2). Puis, elle reste relativement constante en augmentant la concentration en base jusqu'à 24,4 mmol.L^{-1} (entrée 5). Au-delà de cette teneur, l'activité progresse de 93 h^{-1} à 50 mmol.L^{-1} (entrée 6) à 223 h^{-1} à haute concentration en $Ca(OH)_2$ dans la solution avec 250 mmol.L^{-1} (entrée 7). Ces résultats concordent avec la bibliographie, où il avait été rapporté que l'addition de $Ca(OH)_2$ améliorait la conversion pour un ratio $R_{mol}(^{OH}/_{xylitol})$ dans l'intervalle de 0,07 à 1,0 pendant l'hydrogénolyse du sorbitol.[85,126] L'addition de faibles quantités de base inhibe la réaction, principalement celle d'épimérisation du xylitol en arabitol et adonitol. Cependant, les plus fortes quantités de base accélèrent la conversion du xylitol en catalysant la réaction de rétro-aldolisation jusqu'à une concentration limite où l'équilibre entre cette réaction et la condensation aldolique est atteinte autour de $R_{mol}(^{OH}/_{xylitol})$ égal à 0,5.[109]

La distribution des produits aux différentes teneurs de $Ca(OH)_2$ est comparée en **Figure 49**. L'EG et les alditols C_4 et C_5 sont consommés avec l'avancement de la réaction, les valeurs ont donc été relevées à 80% de conversion, avant la chute des sélectivités.

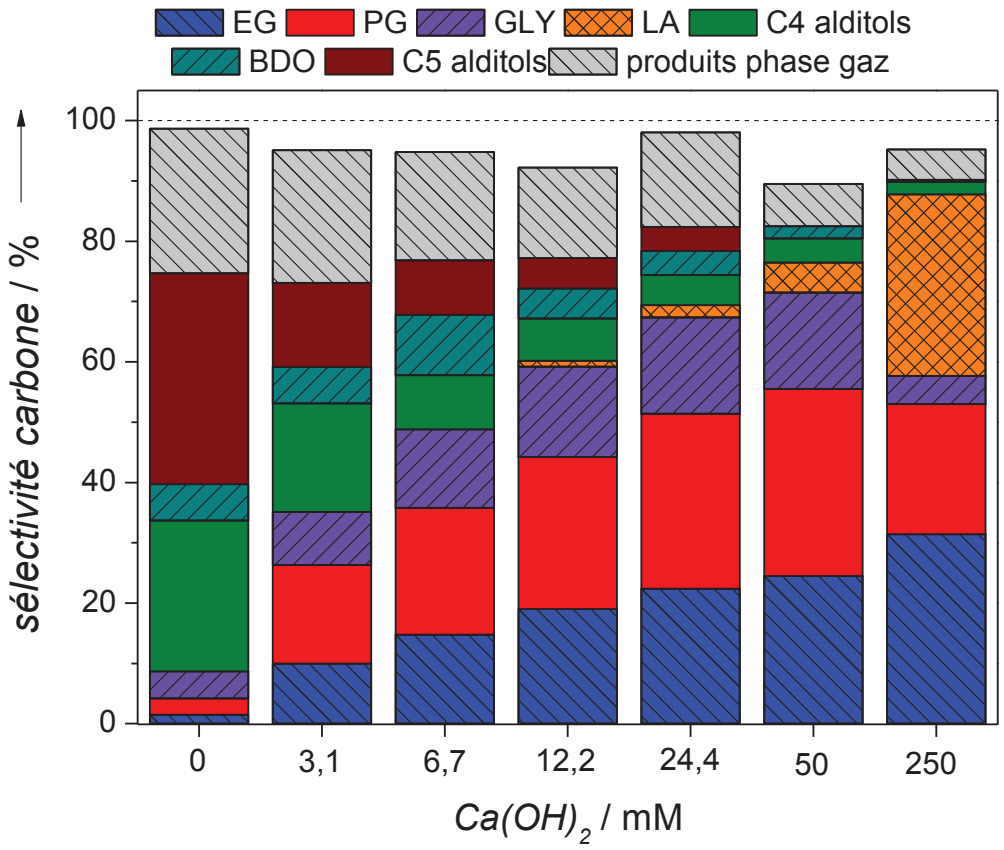


Figure 49 : Sélectivités carbone à 80% de conversion du xylitol avec différentes quantités de $Ca(OH)_2$. C_5 alditols : arabitol et adonitol ; C_4 alditols : THR + ERY ; produits phase gaz déterminés à l'aide de l'analyse COT. Conditions : xylitol 0,7 mol.L^{-1} (10%pds.) 135 mL H_2O ; 0,5 g 2,9%Ru/C ; 0 – 2,5 g (0 – 250 mmol.L^{-1}) $Ca(OH)_2$; 60 bar H_2 ; 200°C.

L'addition de la base avec un ratio molaire de 0,009 est suffisante pour initier la rupture de la liaison C-C car la sélectivité en glycols (EG + PG) est six fois plus élevée qu'en absence de base, avec respectivement 25% et 4%. De plus, les sélectivités combinées en alditols C_5 (arabitol + adonitol) et en alditols C_4 (THR+ ERY) ont été divisées par deux (32% au lieu de 65%). Ensuite, l'augmentation de la concentration en $Ca(OH)_2$ abaisse encore ces sélectivités ; la concentration en alditols C_5 est même proche de zéro à 50 mmol.L^{-1} de $Ca(OH)_2$ tandis que les glycols atteignent un maximum de sélectivité de 56%. L'introduction de quantités plus importantes de base dans la solution, à savoir pour $R_{mol}(^{OH}/_{xylitol}) > 0,13$ (entrée 6 dans le **Tableau 24**), génère la production de LA *via* la dismutation de type Cannizzaro au détriment de PG et de GLY. Il apparaît également que l'augmentation de la quantité de base a tendance à atténuer la production de produits en phase gaz de 21% à 10%.

Sans addition de base, les quantités des produits formés suivent l'ordre $C_5 > C_4 > C_3 > C_2$. Ceci indique que les réactions d'épimérisation et de décarbonylation sont favorisées. De plus, le ratio molaire des produits C_3/C_2 de 3,2 (**Tableau 24**) témoigne de l'absence de réaction de rétro-aldolisation en se basant sur le mécanisme établi en partie II.3.c). En revanche, même avec une faible quantité de promoteur basique (3,1 $mmol.L^{-1}$), les sélectivités en produits C_5 et C_4 chutent ainsi que le ratio molaire C_3/C_2 passant à 1,7 (entrée 2, **Tableau 24**). La compétition entre les réactions d'épimérisation et de décarbonylation d'un côté et la réaction de rétro-aldolisation et la dismutation de type Cannizzaro de l'autre dans le milieu réactionnel en présence de Ru/C est ainsi mise en évidence. En augmentant la concentration en base, le ratio molaire C_3/C_2 diminue progressivement jusqu'à 1,3 à 250 $mmol.L^{-1}$. La réaction de rétro-aldolisation est désormais prédominante. Liu *et coll*. ont également obtenu un ratio molaire équivalent de 1,2 (à 90% de conversion) dans l'hydrogénolyse du xylitol sur un catalyseur Cu-SiO_2 dans des conditions opératoires similaires, à savoir le type de promoteur basique $Ca(OH)_2$, la teneur en base ($R_{mol}(^{OH}/_{xylitol}) = 0,42$), la température, 200°C et la pression 60 bar H_2.[100]

L'addition d'une si faible quantité de $Ca(OH)_2$ dans le milieu provoquant des modifications significatives des tests catalytiques nous a contraint à nettoyer l'autoclave et le système de prélèvement plusieurs fois à chaud avec de l'eau acidifié pour éliminer toutes les traces éventuelles de pollution après chaque test. D'ailleurs, un nombre conséquent de tests catalytiques a dû être refaits ou écartés en raison de cette pollution.

III Evaluation des performances catalytiques en hydrogénolyse du sorbitol

Afin de renforcer les hypothèses sur les étapes mises en jeu, nous avons examiné ces mêmes réactions en présence du sorbitol sur un catalyseur 3,7%Ru/C dont les caractéristiques texturales (DRX ; S_{BET}) sont identiques par rapport aux catalyseurs 2,9%Ru/C et 7,1%Ru/C développés précédemment.

III.1 Hydrogénolyse du sorbitol en milieu neutre

III.1.a) Test cinétique

La **Figure 50** montre le suivi cinétique de l'hydrogénolyse du sorbitol en milieu neutre (**Figure 50.a**) ainsi que l'évolution des sélectivités en fonction de la conversion du sorbitol (**Figure 50.b**).

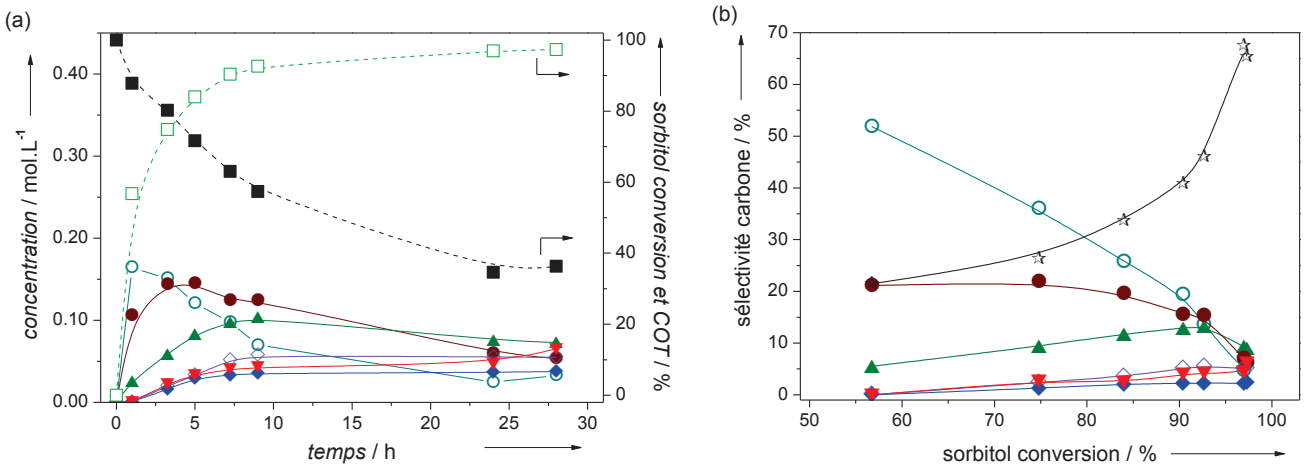


Figure 50 : Hydrogénolyse du sorbitol sur 3,7%Ru/C en milieu neutre : a) conversion du sorbitol, COT et profil des concentrations en fonction du temps et b) distribution des produits en fonction de la conversion du sorbitol. (-■-) COT mesuré ; (-□-) conversion du sorbitol ; (○) alditols C_6 : mannitol, iditol, allitol et galactitol ; (●) alditols C_5 : arabitol + xylitol ; (▲) alditols C_4 : ERY+ THR ; (◇) GLY ; (▼) PG ; (◆) EG ; (☆) produits en phase gaz. Conditions : sorbitol 0,6 mol.L^{-1} (10%pds.) ; 135 mL H_2O ; 0,5 g 3,7%Ru/C ; 60 bar H_2 ; 200°C.

Passer d'un alditol C_5 (xylitol) à un alditol C_6 (sorbitol) complexifie considérablement l'interprétation des données car la formation de quatre épimères différents est dorénavant possible à partir du sorbitol, et d'un cinquième à partir du mannitol, tandis que la formation de seulement deux épimères était réalisable à partir du xylitol. Par conséquent, les alditols ont été regroupés selon leur longueur de chaîne de carbone en vue de simplifier la lecture des graphiques de la **Figure 50**.

L'activité initiale du catalyseur Ru/C est de 405 h^{-1} et la conversion du sorbitol est quasiment totale après 24 h de réaction. Les épimères du sorbitol, notamment le mannitol et l'iditol en proportion égale et qui représentent la quasi-totalité des produits C_6, sont les produits majoritaires dans les trois premières heures de la réaction avant de diminuer. Les alditols C_5 (xylitol 50% et

arabitol 50%) deviennent ensuite majoritaires dans la phase liquide pour, à leur tour, décroître progressivement au profit des alditols C_4 (THR 50% et ERY 50%). Après 28 h de réaction, la perte de COT est de plus de 60% au profit de produits en phase gaz. Il reste de faibles quantités d'alditols C_4, de GLY, de PG et d'EG ainsi que des butanediols et pentanediols difficilement quantifiables. L'analyse de la phase gaz révèle la présence de CH_4 (70%), C_2H_6 (14,5%), C_3H_8 (7,1%), C_4H_{10} (3,3%), C_5H_{12} (1,5%), C_6H_{14} (0,4%) ainsi que du CO_2 (3,8%). De même, CO n'est pas détecté.

La sélectivité cumulée en alditols C_6 atteint un maximum de 55% à 50% de conversion du sorbitol, avant de diminuer jusqu'à 5% à conversion totale tandis que la sélectivité en alditols C_5 se maintient à 23% jusqu'à 80% de conversion, avant de s'effondrer elle aussi (**Figure 50.b**). A l'inverse, la sélectivité en alditols C_4 augmente progressivement jusqu'à 14% avant de diminuer lorsque la conversion du sorbitol dépasse 90%. Les sélectivités cumulées en glycols et GLY augmentent faiblement au cours de la conversion pour atteindre 15% à conversion totale.

III.1.b) Chemin réactionnel

En accord avec les résultats obtenus et le précédent mécanisme proposé à partir du xylitol, le chemin réactionnel du sorbitol n'est pas foncièrement différent même si davantage de composés sont engagés. Le chemin réactionnel proposé en **Figure 51** est simplifié autant que possible en ignorant, par exemple, les réactions de déshydroxylation qui sont très minoritaires.

Le sorbitol peut subir six positions de déshydrogénation. Les hydroxyles en 2- et 5-positions génèrent les épimères mannitol et iditol quand ceux en 3- et 4-positions conduisent aux épimères galactitol et allitol. Le test catalytique ne montre que des quantités négligeables de galactitol et d'allitol, ce qui démontre que les vitesses de (dés)hydrogénation en 3- et 4-positions sont négligeables. En revanche, les épimères d'iditol et de mannitol sont essentiellement produits dans des proportions équivalentes, confirmant que la vitesse de cette réaction sur les hydroxyles en 2- et 5-positions est plus rapide et qu'aucune différence ne se produit entre la déshydrogénation des hydroxyles des séquences *érythro* et *thréo*.

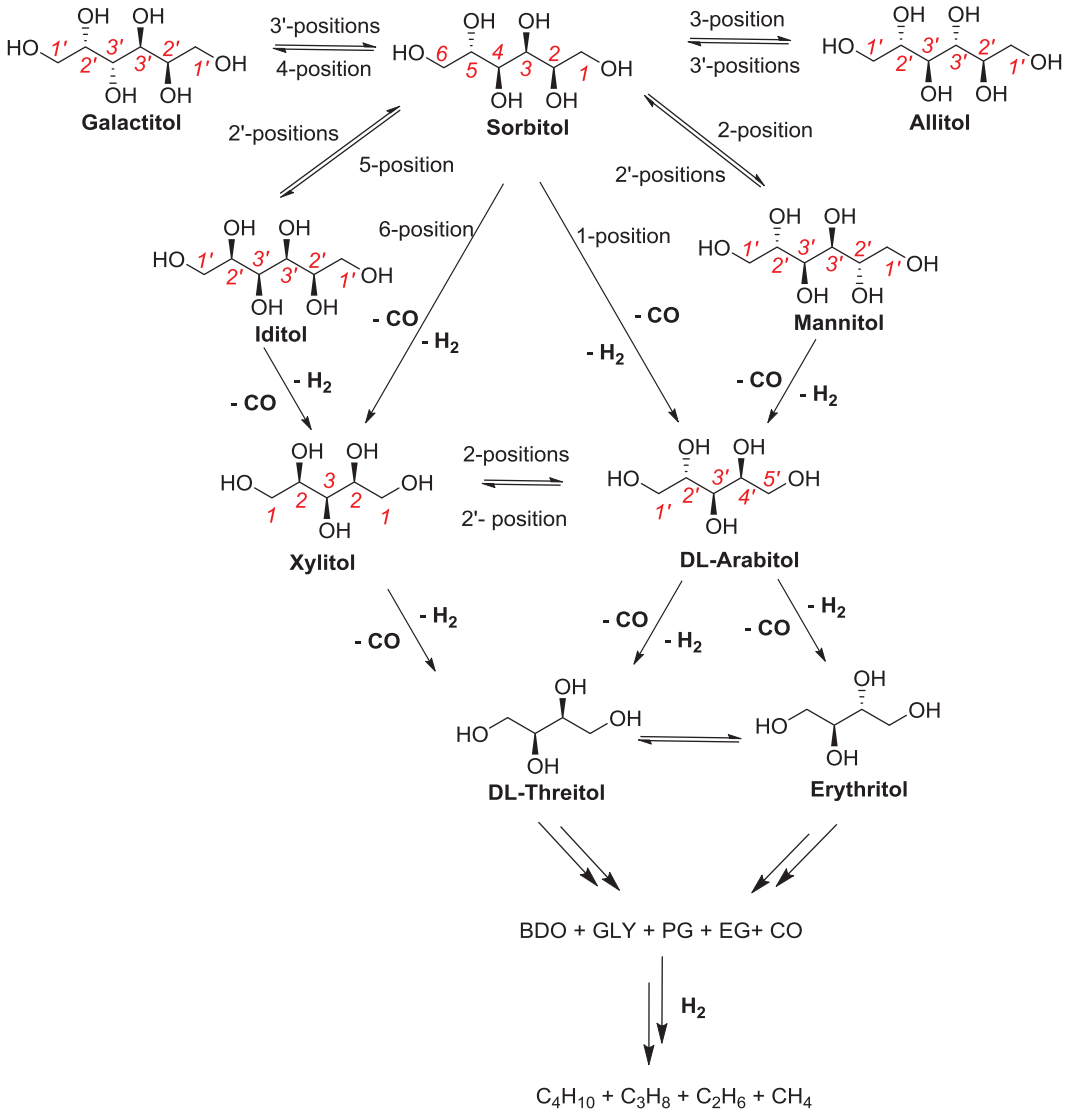


Figure 51 : Chemin réactionnel de l'hydrogénolyse du sorbitol en milieu neutre. Les intermédiaires aldéhydes et cétones issus des réactions de déshydrogénation ne sont pas présentés pour plus de clarté.

La réaction de décarbonylation des alditols C_6 forme les alditols C_5. Le chemin réactionnel met en évidence la production de xylitol à partir du sorbitol et de l'iditol, et la production d'arabitol à partir du sorbitol et du mannitol. On explique ainsi la consommation observée des alditols C_6 et les quantités identiques obtenues en arabitol et xylitol.

Les alditols C_4 sont ensuite formés par la réaction de décarbonylation des alditols C_5, de même que le GLY est issu des alditols C_4. Par conséquent, l'hydrogénolyse du sorbitol permet d'illustrer la réaction de décarbonylation en cascade suggérée à partir du xylitol. Aussi, la distribution des produits, notamment les épimères C_6 du sorbitol, contribue à confirmer l'ordre

des vitesses de déshydrogénation selon la position de l'hydroxyle : 1-,6- > 2-,5- >> 3-,4-positions proposé par Hausoul.[76,81]

III.2 Hydrogénolyse du sorbitol en milieu basique

III.2.a) Test catalytique

L'hydrogénolyse d'une solution aqueuse de sorbitol à 10%pds. (0,6 mol.L^{-1}) a été réalisée en présence du promoteur basique $Ca(OH)_2$ (0,25 mol.L^{-1}) et d'un catalyseur 3,7%Ru/C à 200°C et 60 bar H_2. Le ratio molaire $R_{mol}(^{OH}/_{sorbitol})$ correspondant est de 0,85. Le suivi cinétique de la conversion du sorbitol et des produits obtenus en fonction du temps ainsi que l'évolution des sélectivités en produits et du ratio C_3/C_2 en fonction de la conversion en sorbitol sont présentés en **Figure 52**.

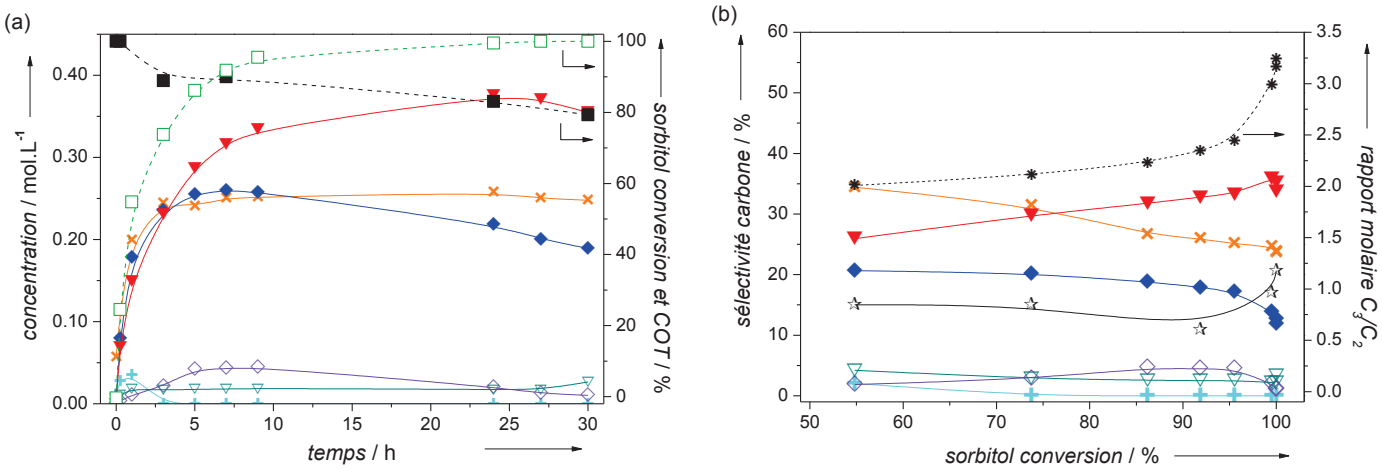


Figure 52 : Hydrogénolyse du sorbitol sur 3,7%Ru/C en présence de $Ca(OH)_2$ (0,25 mol.L^{-1}) : a) conversion du sorbitol, COT et profil des concentrations en fonction du temps et b) distribution des produits en fonction de la conversion du sorbitol. (-■-) COT mesuré ; (-□-) conversion du sorbitol ; (▽) BDO ; (◇) GLY ; (▼) PG ; (◆) EG ; (✚) FA ; (✖) LA ; (☆) produits en phase gaz ; (✸) rapport molaire des produits C_3/C_2. Conditions : sorbitol 0,6 mol.L^{-1} (10%pds.) ; 135 mL H_2O ; 0,5 g 3,7%Ru/C ; 2,5 g $Ca(OH)_2$; 60 bar H_2 ; 200°C.

Comme dans le cas du xylitol, l'addition de 0,25 mol.L^{-1} du promoteur basique $Ca(OH)_2$ modifie significativement aussi bien l'activité catalytique que les profils des concentrations sur le catalyseur Ru/C.

L'addition de base entraîne un plus faible déclin de l'activité catalytique que pour l'hydrogénolyse du xylitol : elle passe de 405 à 355 h^{-1}, alors qu'elle baissait de 727 à 223 h^{-1}. En effet, cela s'explique par la sensibilité de l'activité à la configuration *érythro* ou *thréo* du polyol en milieu basique comme le rapportent plusieurs études portant sur l'effet des polyols, stéréoisomères en milieu basique par $Ca(OH)_2$.[75,80] Pour rappel du Chapitre 1 en partie II.3.a), les hydroxyles se divisent en séquence *thréo-thréo-érythro* tandis que ceux du xylitol se divisent en séquence *thréo-thréo*. En accord avec les précédentes études, l'activité catalytique en milieu basique est ralentie avec les polyols possédant une séquence *thréo*. Au contraire, elle est peu modifiée avec la séquence *érythro*. Deutsch *et coll.* proposent que le cation Ca^{2+} de la base complexe plus facilement les trois groupements hydroxyles de l'alditol lorsqu'ils sont en séquence *thréo-thréo* que *érythro-thréo*. Ce complexe modifie probablement l'adsorption du polyol sur Ru.[75] Par conséquent, le xylitol qui ne dispose d'aucune séquence *érythro* est sensiblement plus lent à se transformer que le sorbitol qui en possède une.

Aucun épimère du sorbitol n'est généré au cours de la réaction en milieu basique, tandis que des traces d'alditols C_5 et C_4 sont détectées (**Figure 52.a**). Les trois composés majoritaires sont le PG, le LA et l'EG. La concentration en PG augmente progressivement avec la conversion du sorbitol et devient majoritaire au-delà de 80% de conversion du sorbitol lorsque l'EG était le produit majoritaire de l'hydrogénolyse du xylitol. Le LA atteint un plateau à 0,25 $mol.L^{-1}$ à 4 h et sa concentration reste ensuite constante pendant toute la réaction, tandis que l'EG et le GLY parviennent à leur maximum à 5 h de réaction avec respectivement 0,25 et 0,05 $mol.L^{-1}$ pour ensuite diminuer peu à peu. Une petite quantité de FA est également produite en début de réaction avant de totalement se décomposer après 4 h. La formation de produits en phase gaz est faible puisqu'une baisse du COT de seulement 20% est observée en fin de réaction.

Hormis la supériorité de la concentration en PG sur celle en EG, la tendance de l'évolution des produits au cours de la réaction du sorbitol est fortement similaire à celle du xylitol. Il en va de même pour l'évolution des sélectivités en fonction de la conversion du sorbitol (**Figure 52.b**), où la distribution des produits semble être inaltérée jusqu'à 80% de conversion du sorbitol, avec des sélectivités en PG, LA et EG de respectivement 30%, 28% et 20%. Cela contribue ainsi à un ratio des produits C_3/C_2 de 2,25. Une baisse de la sélectivité en EG et LA, et une augmentation de la sélectivité en PG et en produits en phase gaz ont lieu ensuite, ce qui conduit à l'augmentation du ratio C_3/C_2 jusqu'à 3,25 en fin de réaction.

A partir de ces résultats et en complément de ceux obtenus avec le xylitol comme substrat, il est possible de décrire un chemin réactionnel rigoureux de l'hydrogénolyse du sorbitol.

III.2.b) Chemin réactionnel

L'absence d'épimères ainsi que la faible production d'alditols C_5 en fin de réaction suggèrent que les réactions d'épimérisation et de décarbonylation du sorbitol sont négligeables, au bénéfice des réactions de rétro-aldolisation en présence de 0,25 mol.L^{-1} du promoteur basique $Ca(OH)_2$. Ces dernières peuvent conduire à une distribution de produits différente selon la position de déshydrogénation. La **Figure 53** illustre la distribution des produits possibles selon la déshydrogénation en 1-, 2- ou 3-position, en excluant les stéréoisomères des déshydrogénations en 6-, 5- et 4-positions.

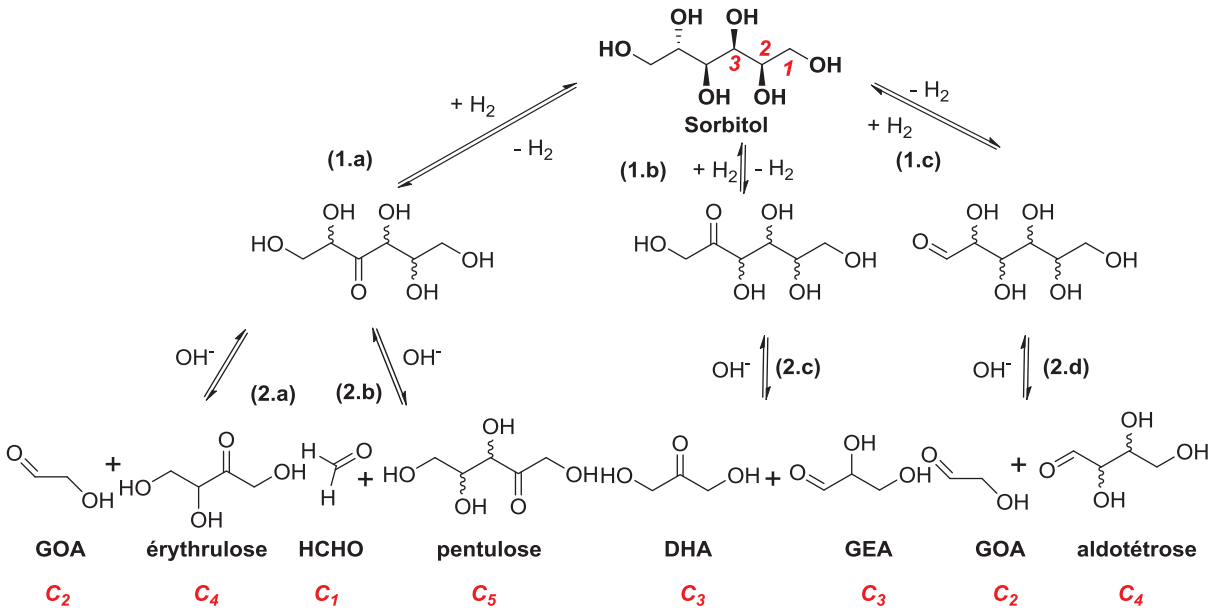


Figure 53 : Réactions de rétro-aldolisation des composés déshydrogénés du sorbitol en milieu basique. GOA : glycolaldéhyde ; HCHO : formaldéhyde ; DHA : dihydroxyacétone ; GEA : glycéraldéhyde. (1) (dés)hydrogénation ; (2) réaction de rétro-aldolisation.

A partir du sorbitol, la déshydrogénation en 1-position (**étape 1.c**) contribue à former, par la réaction de rétro-aldolisation subséquente, les intermédiaires aldéhydes C_2 et C_4 tels que le GOA et l'érythrose (**étape 2.d**) tandis que celle en 2-position (**étape 1.b**) génère la formation des

intermédiaires aldéhyde et cétone C_3, le DHA et le GEA (**étape 2.c**). La déshydrogénation en 3-position (**étape 1.a**) entraîne deux hydroxyles en β-position du carbonyle qui conduisent, tous deux, à différentes réactions de rétro-aldolisations possibles. L'une d'elle (**étape 2.a**) pousse à la formation des intermédiaires C_1 et C_4, tels que le GOA et le DL-érythrulose tandis que la seconde (**étape 2.b**) forme les intermédiaires C_1 et C_5 tels que le HCHO et le pentulose. Dans nos essais expérimentaux, les produits C_5 et C_4 ne sont observés qu'à l'état de traces dans la phase liquide. Ceci s'explique par une seconde réaction de rétro-aldolisation susceptible de donner des produits C_2 à partir de l'aldotétrose, C_1 et C_3 à partir de l'érythrulose et des C_2 et C_3 à partir du pentulose. De plus, la vitesse de réaction de déshydrogénation en 3-position (**étape 1.a**) est faible, comme discuté pour le xylitol, donc les réactions de rétro-aldolisations (**étapes 2.a et 2.b**) sont mineures.

Au fur et à mesure de la conversion le ratio molaire expérimental des produits C_3/C_2 se maintient à 2,25. Cette valeur correspond à celle obtenue dans la bibliographie par l'équipe de H. Liu pour hydrogénolyse du sorbitol en présence de $Ca(OH)_2$ (avec $R_{mol}(^{OH}/_{sorbitol})$ = 0,5) sur 4%Ru/C dans des conditions similaires (200°C et 40 bar H_2).[80]

Puisque l'étape 1.a est négligeable dans la distribution des produits finaux, et en retenant l'hypothèse que la vitesse de déshydrogénation en 1-position (**étape 1.c**) est supérieure à celle en 2-position (**étape 1.b**) comme observé en milieu neutre, alors le ratio molaire C_3/C_2 serait inférieure à 2/1. De plus, comme les produits C_4 ne sont pas observés, l'érythrose a subi une seconde réaction de rétro-aldolisation en produits C_2. Le ratio molaire théorique C_3/C_2 est donc inférieur à 2/3, soit bien plus faible que le ratio expérimental observé de 2,25. Même si une partie de l'EG est consommée au cours du temps comme dans le cas du xylitol, celle-ci n'est peut totalement expliquer le ratio molaire expérimental C_3/C_2 plus élevé que celui théorique. Ces résultats montrent que les vitesses de réactions rétro-aldols doivent être en mesure de favoriser la formation de produits C_3 pour augmenter le ratio C_3/C_2. En conséquence, les vitesses de déshydrogénation suivent l'ordre : 1-position > 2-position >> 3-position, mais la réaction de rétro-aldolisation subséquente est favorisée sur l'intermédiaire cétose déshydrogéné en 2-position (étape 2.c). Il était difficile de le démontrer à partir des alditols C_5 comme le xylitol car les étapes 1.b et 1.c n'étaient pas différenciables en raison de leur distribution identique de produits finaux en C_2 et C_3.

La **Figure 54** présente les différentes réactions mises en jeu pour obtenir les produits finaux observés dans le mélange réactionnel à partir des intermédiaires formés par les réactions de rétro-aldolisations.

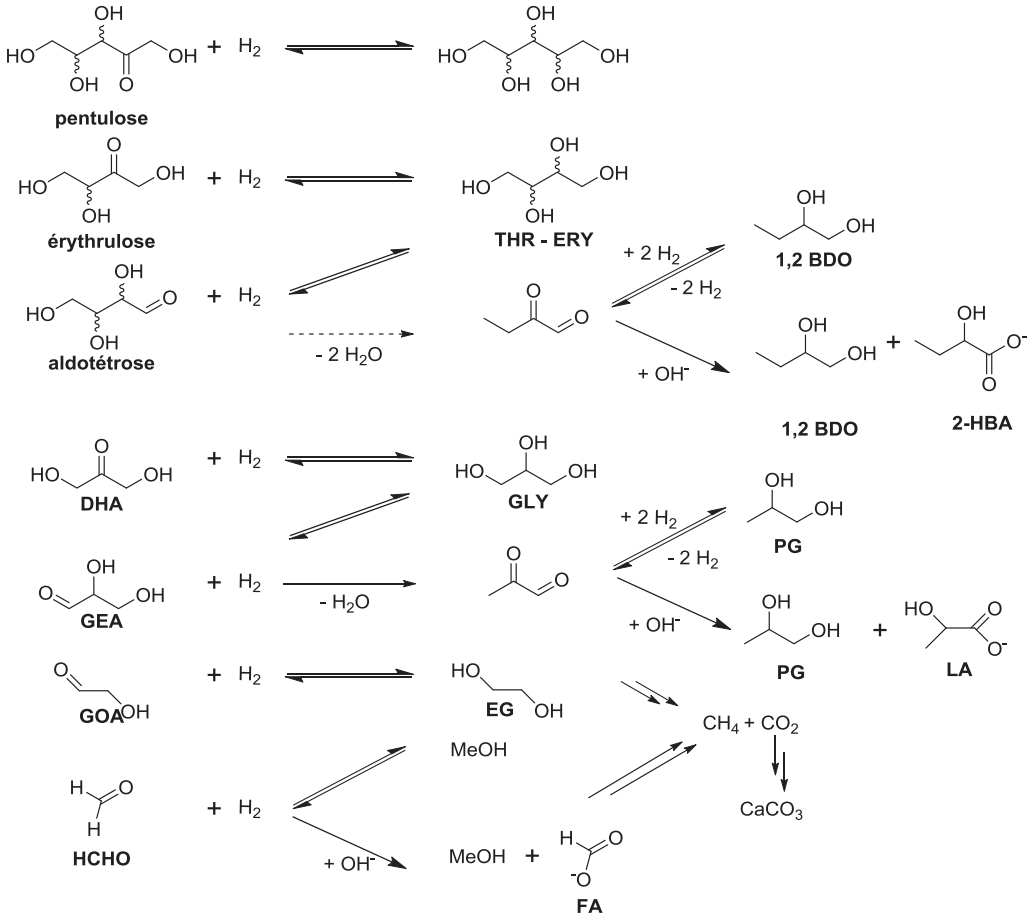


Figure 54 : Equilibre de (dés)hydrogénation et dismutation de type Cannizzaro des produits issus des réactions de rétro-aldolisations du sorbitol.

A partir du sorbitol, les intermédiaires aldéhydes et cétones (qui ne sont jamais détectés) se transforment de la même manière en polyols, glycols, LA. Les réactions de décarbonylation sont négligeables en milieu basique. L'EG est toujours instable dans le milieu réactionnel et se dégrade en produits de la phase gaz. Nous supposons que le 1,2-BDO détecté est formé par l'hydrogénation de l'intermédiaire issu de la double déshydratation du tétrose. Ceci expliquerait également la détection du 2-hydroxybutyrate (2-HBA) dans le mélange réactionnel. Néanmoins, cette incertitude du chemin réactionnel nous oblige à mettre la flèche en pointillé.

IV Conclusion partielle

L'hydrogénolyse d'une solution aqueuse de 10%pds. en alditol (xylitol ou sorbitol) a été réalisée à 200°C sous 60 bar d'H_2 sur un catalyseur monométallique Ru/C et en présence ou non de la base $Ca(OH)_2$. Ce système catalytique est répandu dans la bibliographie mais l'analyse de la quasi-totalité des produits de la phase liquide et gaz est rarement réalisée. Une attention particulière a été portée sur les chemins réactionnels mis en œuvre permettant de justifier la formation de tous ces produits.

En l'absence de base $Ca(OH)_2$, quelle que soit la nature de l'alditol, les principales réactions sont celles d'épimérisation et de décarbonylation qui se produisent simultanément et en cascade. Chacune d'entre elles nécessite une première étape de déshydrogénation sur les sites métalliques Ru^0 du catalyseur Ru/C. La vitesse de cette réaction n'est pas équivalente selon la position de l'hydroxyle, ce qui régit la distribution des produits au cours de la réaction. Il a été montré que la vitesse de déshydrogénation des hydroxyles suit cet ordre : 1-position > 2-position >> 3-position. Les alditols s'épimérisent et conduisent aux différents isomères. La décarbonylation en cascade s'effectue jusqu'à obtenir une forte quantité de produits en phase gaz, notamment le CH_4 ou le C_2H_6 formés par des étapes supplémentaires de déshydroxylation ou de méthanation.

En présence de forte quantité de base $Ca(OH)_2$ (0,25 $mol.L^{-1}$), soit un rapport molaire $R_{mol}(^{alditol}/_{OH})$ = 0,63, les réactions de décarbonylation et d'épimérisation sont substituées par la réaction de rétro-aldolisation. Ceci implique une forte modification de l'activité catalytique, notamment pour le xylitol en raison de sa configuration *thréo-thréo* des hydroxyles. La distribution des produits est également bouleversée puisque les produits majoritaires désormais sont l'EG, le PG et le LA. A partir du xylitol, les sélectivités en ces composés sont respectivement de 31%, 22% et 30%, elles sont de 20%, 31% et 28% à partir du sorbitol, soit une sélectivité cumulée en produits C_3 et C_2 approximativement de 85% pour les deux substrats. Elles ont contribué à proposer un chemin réactionnel principalement composé de réaction de rétro-aldolisation et de dismutation de type Cannizzaro en milieu basique. L'ordre de la vitesse de déshydrogénation n'est pas modifié mais la réaction de rétro-aldolisation est probablement favorisée en 2-position, expliquant la grande quantité de produits C_3 obtenus à partir du sorbitol. D'autre part, très peu de gaz est produit en fin de réaction. Le cas échéant, il réagit et est transformé en partie en calcite ($CaCO_3$).

En faisant varier la quantité de base $Ca(OH)_2$ dans le milieu réactionnel, les réactions de décarbonylation et d'épimérisation d'un côté, et de rétro-aldolisation de l'autre, ont lieu

simultanément. L'augmentation de la quantité de base $Ca(OH)_2$ promeut la réaction de rétro-aldolisation, mais également la dismutation de type Cannizzaro qui produit du LA au détriment du PG. Par conséquent, la synthèse de catalyseur bifonctionnel, associant à la fois des sites métalliques indispensables à la (dés)hydrogénation et des sites basiques permettant la rupture sélective des liaisons C-C, nous a semblé opportun à envisager pour la réaction d'hydrogénolyse du xylitol en absence d'ajout de base homogène dans le milieu.

Chapitre 4

Les catalyseurs bifonctionnels $Ru/MO_X/C$

L'étude bibliographique a montré que la co-imprégnation de Ni et d'une base solide, telle que CaO ou CeO_2, sur du charbon actif forme un catalyseur capable de promouvoir la rupture de la liaison C-C du xylitol en glycols avec une production négligeable de LA.[88] Dans ce chapitre, des catalyseurs bifonctionnels ont été synthétisés en associant un oxyde métallique basique et du Ru sur du charbon actif. Parmi les promoteurs testés, ZnO[97,98], SrO et MnO[113,127] sont considérés comme des oxydes métalliques basiques alors que WO_X et SnO_X possèdent des sites acides de Lewis qui peuvent également favoriser la réaction de rétro-aldolisation en phase aqueuse du glucose et de la cellulose.[128,129] Nous les avons ensuite examinés en hydrogénolyse du xylitol avec et sans base $Ca(OH)_2$, puis dans l'hydrogénolyse du xylose.

I Caractérisation des catalyseurs bifonctionnels

I.1 Catalyseurs 3%Ru/MO_X(3 – 5%)/C

Les catalyseurs bifonctionnels ont été préparés par imprégnation successive en phase liquide du sel de promoteur, puis du sel de Ru. L'imprégnation du précurseur d'oxyde métallique est suivie d'une calcination à 200°C sous air. Puis, l'imprégnation du précurseur de Ru a été réalisée, suivie d'une réduction à 450°C sous H_2 et d'une passivation. Le catalyseur est noté sous la forme 3%pds.Ru/MOx(y%pds.)/C où M représente les métaux Mn, Sn, Sr, Zn ou W, et y le pourcentage en poids du métal déposé. La teneur théorique du second métal M est fixée à 5%pds.,

excepté pour le catalyseur Ru/SrO/C pour lequel elle était fixée à 3%pds. Le **Tableau 25** regroupe les teneurs de Ru et de l'oxyde métallique déposés ainsi que les propriétés texturales, la taille des cristallites et les propriétés basiques des catalyseurs.

Tableau 25 : Caractérisations des catalyseurs bifonctionnels Ru/MOx/C et comparaison avec le catalyseur monométallique Ru/C.

Catalyseur[a]	M/Ru[b] [%pds/%pds]	Volume total de pores [c] [$cm^3.g^{-1}$]	S_{BET} [c] [$m^2.g^{-1}$]	Taille de cristallite des MOx [d] [nm]	Nombre total de sites basiques [e] [$\mu mol.g^{-1}$]
Charbon actif	-	0,81	1095	-	n.d.
2,9%Ru/C	-	0,84	1087	-	237
3,1%Ru/MnO(4,5%)/C	1,4	0,88	1120	14	355
2,6%Ru/ZnO(4,1%)/C	1,6	0,76	987	18	261
1,8%Ru/SrO(2,1%)/C	1,2	0,78	1032	n.d	277
1,6%Ru/SnO_X(5,0%)/C	3,1	0,74	933	n.d	156
2,7%Ru/WO_X(5,0%)/C	1,8	0,84	971	n.d	85

[a] déterminée par ICP-OES ; [b] M : W, Sn, Sr, Zn ou Mn ; [c] avec une erreur relative de ±5% ; [d] calculée à partir de l'équation de Debye-Scherrer ; [e] déterminé par CO_2-TPD ; n.d. : non détecté.

La teneur expérimentale des métaux imprégnés reste proche de celle théorique pour les catalyseurs Ru/MOx/C pour M = Mn, Zn et W. Comme attendu, le ratio massique final M/Ru est autour de 1,5. Cependant, pour les catalyseurs Ru/SnO_X/C et Ru/SrO/C, le Ru n'a pas été totalement déposé avec une teneur de 1,6 – 1,8%pds.

Les isothermes d'adsorption-désorption de N_2 des catalyseurs bifonctionnels présentent un volume total de pores entre 0,74 et 0,88 $cm^3.g^{-1}$, du même ordre que celui de Ru/C (0,84 $cm^3.g^{-1}$) et que celui du support de charbon actif (0,81 $cm^3.g^{-1}$), en tenant compte d'une erreur relative de 5%. Les surfaces spécifiques diminuent légèrement par rapport au support seul avec des valeurs comprises entre 933 et 1032 $m^2.g^{-1}$, à l'exception du catalyseur Ru/MnO/C. Ainsi, tout comme Ru/C, les propriétés texturales des catalyseurs bifonctionnels ne sont pas affectées par les différentes étapes de synthèse et de traitement thermique.

Les diffractogrammes des différents catalyseurs sont présentés en **Figure 55**. Les tailles moyennes des cristallites des oxydes sont reportées dans le **Tableau 25**.

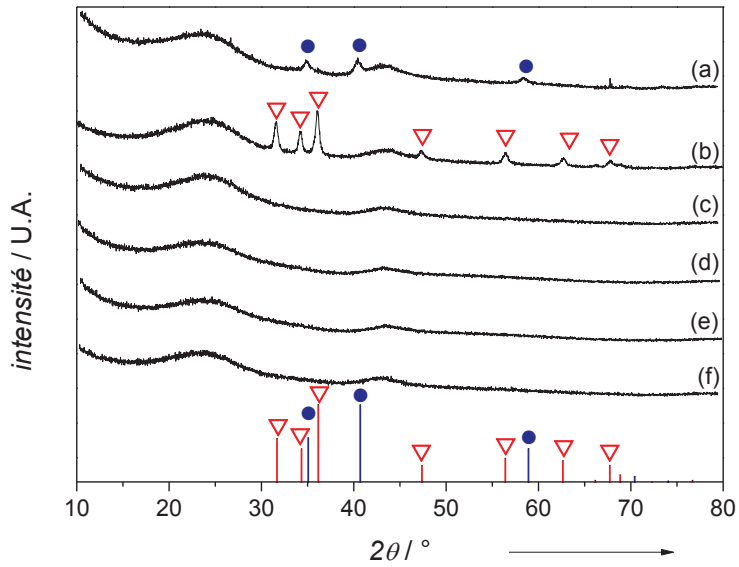


Figure 55 : Diffractogrammes des catalyseurs bifonctionnels Ru/MO_X/C avec M : a) Mn, b) Zn, c) Sr, d) Sn, e) W, f) support charbon actif. (●) MnO (JCPDS 05-4310) et (▽) ZnO (JCPDS 36-1451).

Les diffractogrammes des catalyseurs Ru/SrO/C (**Figure 55.c**), Ru/SnO_X/C (**Figure 55.d**) et Ru/WO_X/C (**Figure 55.e**) ne présentent pas de pics de diffraction associés à un oxyde de strontium, d'étain ou de tungstène, indiquant soit une taille de cristallite inférieure à 2 – 3 nm, soit des propriétés de phase amorphe.

Il a été montré que pour observer les pics de diffraction de l'oxyde de strontium, une teneur plus importante (10%pds.) doit être déposée sur le support carboné suivi d'une calcination sous N_2 à 600°C.[130] Par conséquent, dans nos conditions de synthèse, il est probable que le précurseur de Sr ($Sr(NO_3)_2$, $6H_2O$) ne soit pas totalement transformé en SrO, et que l'oxyde formé soit sous une forme amorphe.

Un catalyseur Ru/SnO_X/C synthétisé avec une plus grande teneur en Ru (6,6%pds.) et en étain (13,5%pds.) a été calciné à deux températures différentes (200°C sous air et 500°C sous Ar) et analysé en DRX. Cependant, les diffractogrammes, non exposés dans ce manuscrit, ne présentent toujours pas de pics associés au Ru, à l'alliage RuSn, ou à SnO_X. L'absence de pics de diffraction pour Ru/SnO_X/C est surprenante. En effet, en suivant des conditions similaires de synthèse sur un support d'Al_2O_3 avec un ratio Sn/Pt de 1,5, Deng et Liu ont noté la formation de l'alliage PtSn détecté par analyse DRX, et celle de SnO_X révélée par analyse XPS.[129] De plus, la synthèse de catalyseurs bimétalliques avec des teneurs finales de 1,6%pds. et 5,5%pds. de Sn a déjà été effectuée par imprégnation à humidité naissante de 5%Ru/C avec une solution de

chlorure d'étain. La calcination sous air à 80°C pendant 2 h suivi d'une réduction sous H_2 à 450°C conduit à la formation des phases Ru, Ru_2Sn_3, Ru_3Sn_7 et β-Sn.[131]

Davantage d'informations sur les espèces présentes en surface non observées par l'analyse DRX peuvent être obtenues par l'analyse MET. Les clichés représentatifs du catalyseur $Ru/SnO_X/C$ sont présentés en **Figure 56**.

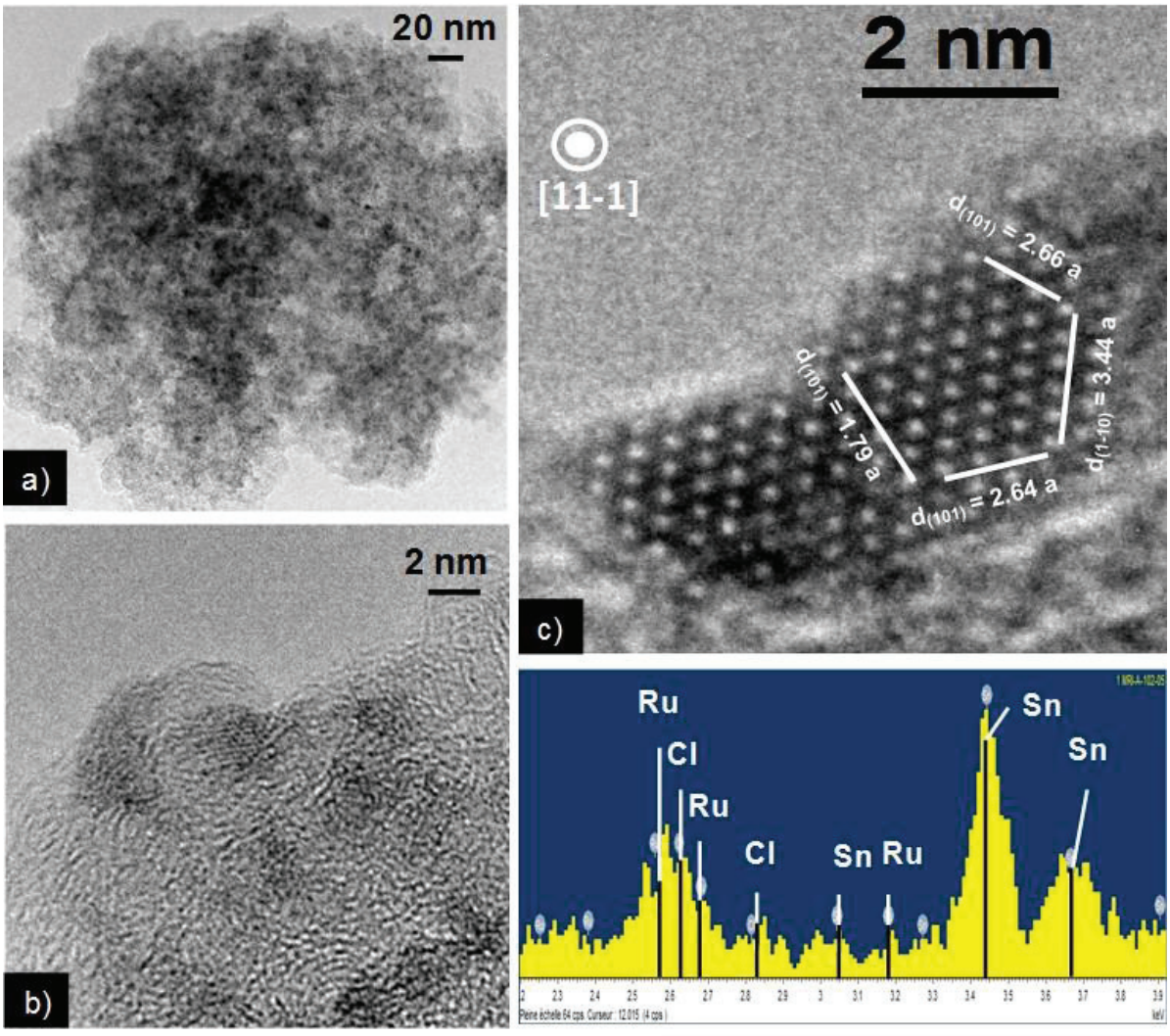


Figure 56 : Clichés du catalyseur 1,6%Ru/SnO_X(5,0%)/C en a) MET b) MET avec l'analyse EDX correspondante et c) en HRTEM après 5 min d'exposition sous le faisceau d'électron. SnO_2 (JCDPS 88-0287)

Les clichés MET montrent des nanoparticules bien dispersées et l'analyse EDX révèle la présence des éléments Ru et Sn à la surface du charbon actif (**Figure 56.a** et **Figure 56.b**).

Néanmoins, du chlore est observé en EDX ce qui suggère que le précurseur $SnCl_4$, 5 H_2O n'a pas été totalement décomposé en SnO_X suite aux différents traitements thermiques (**Figure 56.b**). Ceci explique l'absence de pic de diffraction. En concentrant le faisceau d'électrons sur une petite zone de l'échantillon, la formation de l'oxyde SnO_2 est observée avec son réseau cristallin (JCDPS 88-0287) analysé par HRTEM (**Figure 56.c**).

Le diffractogramme de $Ru/WO_X/C$ (**Figure 55.e**) ne révèle aucun pic de diffraction attribué aux espèces WO_X. En-dessous d'une monocouche sur la surface (environ 5 $W.nm^{-2}$), il est connu que l'oxyde de tungstène est très finement dispersé sur les supports oxydes avec une grande surface spécifique.[132] Sur le charbon, cet oxyde est généralement faiblement dispersé, cependant les pics de diffraction ne sont observés qu'au-delà de 6%pds. de W.[132] La spectroscopie Raman permettrait de discriminer les structures moléculaires des oxydes de tungstène supportés comme les espèces isolées de WO_4 et les particules de WO_3 cristallisées, ou encore les espèces polytungstates.[133] Une caractérisation plus poussée du catalyseur n'a pas été jugée nécessaire dans le cadre de notre étude, en raison de ses faibles performances catalytiques (*cf.* partie II).

Les seuls diffractogrammes où sont observés des pics de diffraction sont ceux des catalyseurs 2,6%Ru/ZnO(4,1%)/C et 3,1%Ru/MnO(4,5%)/C.

Pour le catalyseur Ru/ZnO/C (**Figure 55.b**), les raies sont attribuées à ZnO (JCPDS 36-1451) ; les principaux pics sont pour des valeurs de 2θ de 31,7° (100), 34,4° (002), 36,2° (101), 47,5° (102), 56,6° (110), 62,9° (103) et 67,9 (201). La taille moyenne de cristallite de ZnO se situe autour de 18 nm.

De même, le catalyseur 3,1%Ru/MnO(4,5%)/C (**Figure 55.a**) expose des pics 2θ à 34,9° (111), 40,5° (200) et 58,7° (220) attribués aux plans cubiques de MnO (JCPDS 05-4310) avec une taille moyenne des cristallites de 14 nm tandis qu'aucun pic de Ru n'est observé. La **Figure 57** présente des clichés MET du catalyseur 3,1%Ru/MnO(4,5%)/C.

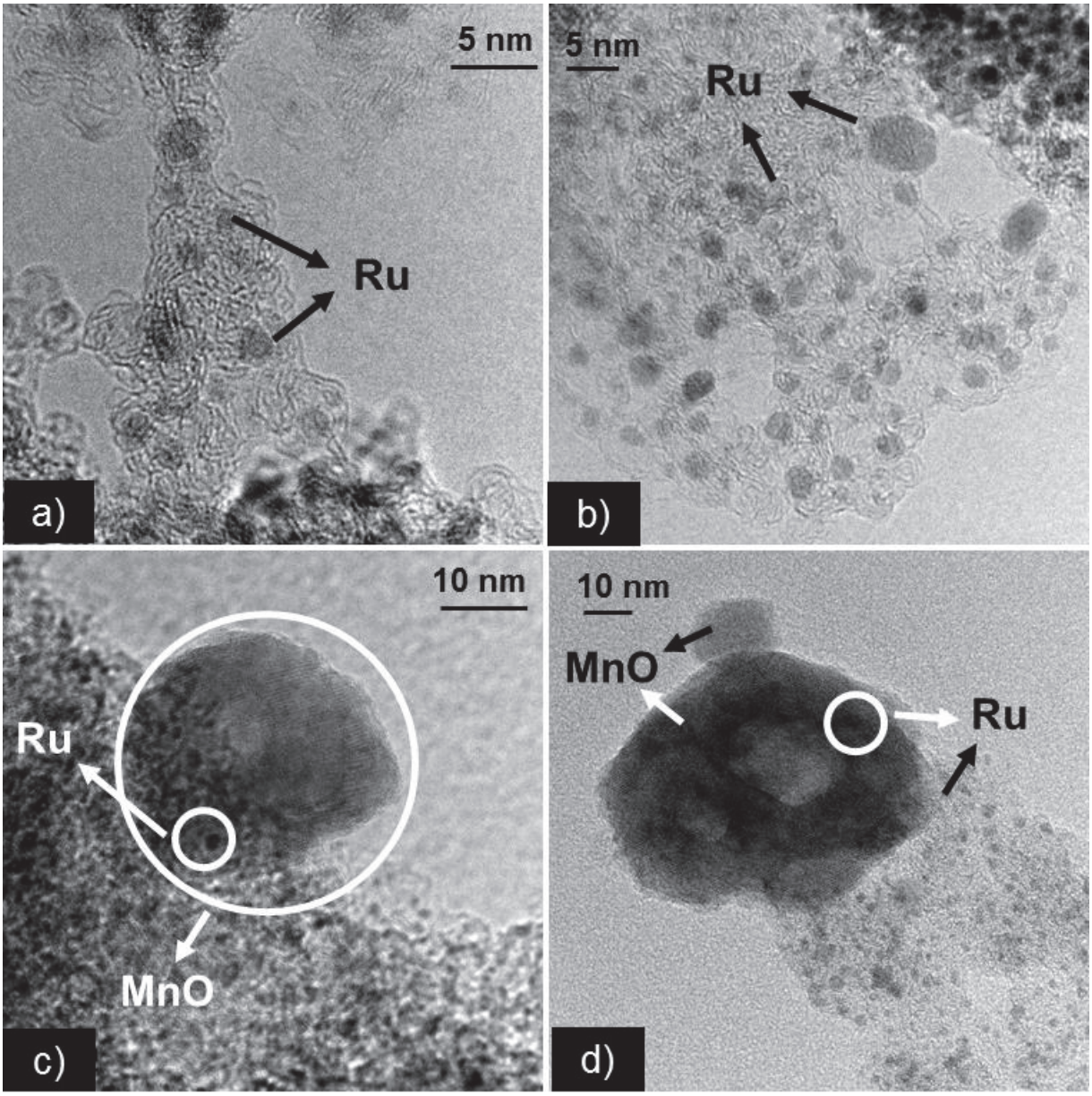


Figure 57 : Clichés MET du catalyseur 3,1%Ru/MnO(4,5%)/C avec a) et b) les particules de Ru et c) et d) les particules de Ru et de MnO.

La caractérisation par MET du catalyseur à base de Mn confirme les observations de l'analyse DRX. En effet, des particules de MnO mesurant autour de 25 nm sont présentes à la surface du charbon (**Figure 57.c** et **Figure 57.d**). Des particules de Ru de taille similaire à celles du catalyseur monométallique 2,9%Ru/C sont déposées à la fois directement sur le support de charbon (**Figure 57.a** et **Figure 57.b**) et sur les particules de MnO (révélées par EDX).

Les propriétés basiques des différents catalyseurs ont été caractérisées par CO_2-TPD. Les profils de désorptions sont montrés **Figure 58** et les quantités de sites basiques sont reportées dans le **Tableau 25**.

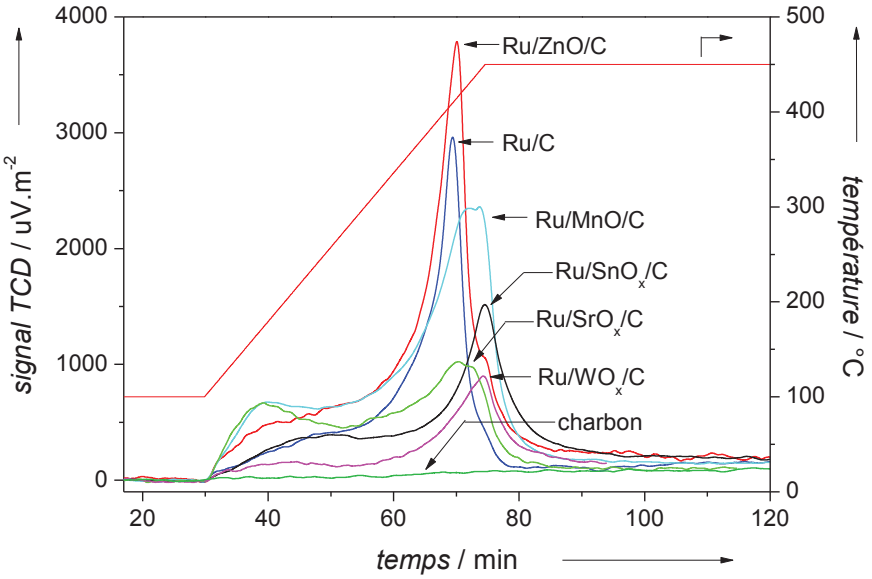


Figure 58 : Profils des désorptions thermoprogrammées du CO_2 (CO_2-TPD) sur les catalyseurs bifonctionnels Ru/MO_X/C, le catalyseur monométallique 2,9%Ru/C et le support charbon actif.

Tous les solides, à l'exception du charbon actif, présentent un fort pic de désorption autour de 400 – 450°C (70 min). Le déplacement du pic vers des températures plus élevées, observé principalement sur Ru/MnO/C et Ru/SrO/C, indique que les solides présentent des sites basiques plus forts. De plus, un épaulement apparaît à 175°C (40 min) correspondant à des sites basiques de force faible notamment pour les catalyseurs à base de ZnO, SrO et MnO. Dans la bibliographie, ce même épaulement est par ailleurs observé en comparant des catalyseur Ru/C et Ru/MnO_X/C.[127] Toutefois, il est peu probable que le catalyseur Ru/C présente des sites basiques en surface alors que le charbon actif n'en possède aucun car les sites métalliques de Ru ne sont pas réputés pour augmenter la basicité du solide. On peut donc penser qu'une partie du CO_2 est adsorbé sur les particules de Ru pour former des carboxylates qui se désorbent à 425°C. Sachant que le détecteur TCD utilisé ne permettait pas de discriminer les espèces détectées, un analyseur MS a été branché en sortie pour identifier les espèces en phase gaz pendant la désorption. Cependant, du fait des faibles quantités de catalyseur initialement introduites (environ 30 mg) et donc du CO_2 adsorbé à sa surface ainsi que du flux important du gaz vecteur d'He, l'analyseur MS n'a pas pu détecter des espèces autres que l'He.

Néanmoins, puisque la même teneur en Ru est imprégnée sur le solide, il est permis de comparer le nombre total de sites basiques et de les lister par ordre décroissant comme suit : Ru/MnO/C > Ru/SrO/C > Ru/ZnO/C > Ru/C > Ru/SnO_X/C > Ru/WO_X/C. Cet ordre est en accord avec les hypothèses établies dès le début de ce chapitre sur le caractère moins basique de WO_X et SnO_X.

I.2 Catalyseurs 3%Ru/MnO(1 – 19%)/C et 3%Ru/MnO_X

Le catalyseur Ru/MnO/C a également été préparé comme précédemment avec différentes teneurs en MnO, comprises entre 1,3 et 19,3%pds., en gardant constante celle en Ru. Le catalyseur Ru/MnO_X est obtenu par imprégnation à humidité naissante du précurseur de Ru sur un support MnO_X préparé selon le protocole de Zhang *et coll.*[113] décrit dans le Chapitre 2 en partie II.2.d). La **Figure 59** présente les diffractogrammes de ces catalyseurs. Les teneurs exactes, la surface spécifique et la taille calculée des cristallites de MnO sont réunies dans le **Tableau 26**.

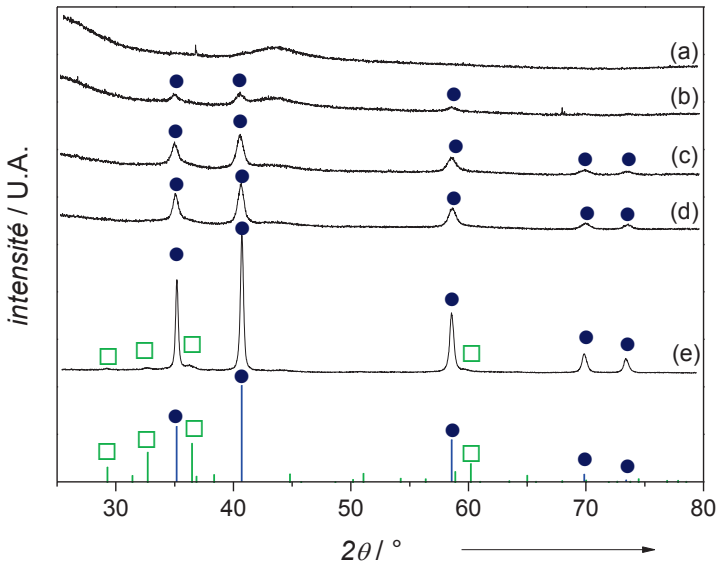


Figure 59 : Diffractogrammes des catalyseurs bifonctionnels a) 3,0%Ru/MnO(1,3%)/C ; b) 3,1%Ru/MnO(4,5%)/C ; c) 2,9%Ru/MnO(13,4%)/C ; d) 3,1%Ru/MnO(19,3%)/C et e) 2,8%Ru/MnO_X. (●) MnO (JCPDS 05-4310) et (□) Mn_3O_4 (JCPDS 06-6593).

Quelle que soit la teneur en Mn des catalyseurs Ru/MnO/C, les espèces de Mn demeurent des oxydes MnO (**Figure 59**) avec des tailles de cristallites identiques de 14 nm (**Tableau 26**). La

surface spécifique diminue avec la teneur en Mn, passant de 992 à 720 $m^2.g^{-1}$, tandis que le nombre de sites basiques semble augmenter avec la teneur en Mn. En ce qui concerne le catalyseur préparé sur le support MnO_X, sa surface spécifique est de 24 $m^2.g^{-1}$ et l'analyse DRX met en évidence l'existence de deux phases de MnO_X : l'une, présentant des pics de très hautes intensités de MnO (JCPDS 05-4310) et l'autre à peine détectable de Mn_3O_4 (JCPDS 06-6593). Comme pour Ru/C, aucun pic de Ru n'est observé sur les diffractogrammes, suggérant une forte dispersion des particules de Ru sur ces catalyseurs, y compris sur le support de faible surface. Le nombre total de sites basiques est faible (38 $\mu mol.g^{-1}$), mais en normalisant avec la surface spécifique, la densité de sites basiques de 2,8%Ru/MnO_X est bien supérieure à celle de 3,1%Ru/MnO(4,5%)/C avec respectivement 1,7 et 0,3 $\mu mol.m^{-2}$.

Tableau 26 : Caractéristiques texturales des catalyseurs 3%Ru/MnO(*y*%)/C et 3%Ru/MnO_X.

Catalyseur	Teneur en Ru [a] [%pds]	Teneur en Mn [a] [%pds]	Mn/Ru [%pds/%pds]	S_{BET} [b] [$m^2.g^{-1}$]	Taille de cristallite des MOx[c] [nm]	Nombre total de sites basiques [d] [$\mu mol.g^{-1}$]
2,9%Ru/C	2,85	-	-	1087	-	237
3,0%Ru/MnO(1,3%)/C	2,99	1.31	0,4	992	n.d	220
3,1%Ru/MnO(4,5%)/C	3,13	4.48	1,4	1120	14	355
2,9%Ru/MnO(13,4%)/C	2,90	13.37	4,6	834	14	n.m.
3,1%Ru/MnO(19,3%)/C	3,10	19.32	6,2	720	14	n.m.
2,8%Ru/MnO_X	2,75	-	-	24	n.d	38

[a] déterminée par ICP-OES, [b] avec une erreur relative de ±5% ; [c] calculée par l'équation de Debye-Scherrer ; [d] déterminé par CO_2-TPD ; n.d: non détecté ; n.m. : non mesuré.

Pour résumer la caractérisation des catalyseurs bifonctionnels, les analyses DRX n'ont pas permis de définir la nature des espèces de Sr, Sn et W sur le charbon actif tandis que les pics d'oxyde métallique du second métal ont été identifiés pour les catalyseurs Ru/ZnO/C et Ru/MnO/C. Du chlore, issu du précurseur d'étain, est présent sur le catalyseur Ru/SnO_X/C et le précurseur de strontium ne s'est probablement pas totalement décomposé en SrO sur charbon. Les clichés MET de Ru/MnO/C ont montré que les particules de Ru sont bien dispersées à la fois sur le charbon actif et sur MnO. L'augmentation de la teneur en MnO, à teneur constante en Ru, est associée à une faible baisse de la surface spécifique du catalyseur. En revanche, les tailles

moyennes des cristallites restent inchangées à 14 nm. Pour Ru/MnO_X, un mélange de deux phases d'oxyde de manganèse, MnO et Mn_3O_4, est observé, sur lequel le Ru est bien dispersé. Ce catalyseur présente la plus grande densité de sites basiques à sa surface et la plus faible surface spécifique avec 24 $m^2.g^{-1}$.

II Evaluation des performances catalytiques en hydrogénolyse du xylitol

Les catalyseurs bifonctionnels ont été testés en hydrogénolyse du xylitol en milieu basique et en milieu neutre. L'objectif est d'obtenir des résultats tout aussi satisfaisants en milieu neutre qu'en milieu basique avec ce type de catalyseur. Leurs comportements ont été comparés avec celui du catalyseur monométallique Ru/C.

II.1 En milieu basique $Ca(OH)_2$

Le **Tableau 27** présente les activités et les sélectivités obtenues à 80% de conversion du xylitol lors du suivi cinétique des catalyseurs $Ru/MO_X/C$. Quand la réaction a lieu en présence de 0,25 $mol.L^{-1}$ de $Ca(OH)_2$, l'addition d'un oxyde métallique sur le support atténue l'activité catalytique (normalisée par moles de Ru) mais différemment selon le catalyseur. Alors qu'elle est de 223 h^{-1} pour Ru/C, elle diminue à 178 h^{-1} pour $Ru/WO_X/C$, 90 h^{-1} pour Ru/MnO/C, 88 h^{-1} pour Ru/SrO/C et 32 h^{-1} pour Ru/ZnO/C.

$Ru/SnO_X/C$ ne montre aucune activité catalytique pour la conversion du xylitol. Cela résulte probablement de la présence du sel inorganique $SnCl_4$ à la surface du support, comme observé par les clichés MET-EDX. De plus, des analyses TPR de catalyseurs à base de Sn supporté sur charbon actif[131,134], alumine ou zircone[135], ont montré que les réductions du Sn^{4+} en Sn^{2+} et Sn^{2+} en Sn^0 se produisent entre 270°C et 500°C. Il y a donc sûrement eu la formation partielle d'étain métallique durant l'étape de réduction à 450°C. Par conséquent, il est probable que soit le précurseur d'étain, soit l'étain métallique, empoisonne les particules de Ru indispensables à l'étape initiale de déshydrogénation.

Tableau 27 : Activité et distribution des produits en hydrogénolyse du xylitol sur les catalyseurs Ru/MO_X/C en milieu basique $Ca(OH)_2$ (0,25 mol.L^{-1}).[a]

Catalyseur	Activité [h^{-1}]	Sélectivité carbone [b] [%]						Bilan carbone BC_T [%]
		Glycols (EG+PG)	GLY	LA	Arabitol	Produits C_4 [c]	Produits phase gaz	
2,9%Ru/C	223	53	4	27	0	4	5	94
1,6%Ru/SnO_x(5,0%)/C	0	-	-	-	-	-	-	100
2,6%Ru/ZnO(4,1%)/C	32	42	0	39	0	4	10	95
1,8%Ru/SrO(2,1%)/C	88	53	0	32	0	0	12	97
2,7%Ru/WO_x(5,0%)/C	178	52	4	30	0	0	14	100
3,1%Ru/MnO(4,5%)/C	90	53	0	34	0	0	7	94

[a] Conditions : xylitol 10%pds., 135 mL H_2O, 0,5 g Ru/MO_X/C, 2,5 g $Ca(OH)_2$, 60 bar H_2, 200°C ; [b] déterminées à 80% de conversion du xylitol ; [c] BDO, THR et ERY.

Contrairement à l'activité catalytique, l'ajout d'un oxyde métallique n'affecte que très modérément la distribution des produits. La sélectivité en glycols se situe autour de 53% pour tous les catalyseurs, à l'exception de Ru/ZnO/C qui produit une quantité plus importante en LA au détriment des glycols.

Ainsi, il n'y a pas d'intérêt à utiliser les catalyseurs bifonctionnels pour la réaction en milieu basique puisque l'activité diminue et les distributions des produits sont identiques par rapport au catalyseur monométallique. L'impact de ces catalyseurs est en revanche différent en milieu neutre.

II.2 En milieu neutre

Le **Tableau 28** présente les résultats en hydrogénolyse du xylitol sur les catalyseurs Ru/MO_X/C en milieu neutre. En l'absence du promoteur basique $Ca(OH)_2$, les catalyseurs bifonctionnels sont moins actifs que le catalyseur Ru/C.

En effet, l'activité est au moins trois fois plus faible que Ru/C (727 h^{-1}) avec 220 h^{-1} pour Ru/MnO/C, 115 h^{-1} pour Ru/WO_X/C, 84 h^{-1} pour Ru/SrO/C et 13 h^{-1} pour Ru/ZnO/C. Il n'est pas possible d'établir une corrélation claire entre l'activité catalytique et le nombre total de sites basiques des catalyseurs modifiés par les oxydes mixtes. Ru/MnO/C, le plus actif, présente le plus grand nombre de sites basiques. Cependant, Ru/ZnO/C est peu actif alors qu'il possède

également une grande quantité de sites basiques. De même qu'en milieu basique, le catalyseur $Ru/SnO_X/C$ n'est pas actif dans l'hydrogénolyse du xylitol.

Tableau 28 : Activité et distribution des produits de l'hydrogénolyse du xylitol sur les catalyseurs $Ru/MO_X/C$ en milieu neutre.[a]

Catalyseur	Activité [h^{-1}]	Sélectivité carbone[b] [%]						Bilan carbone BC_T [%]
		Glycols (EG+PG)	GLY	LA	Arabitol	Autres [d]	Produits phase gaz	
2,9%Ru/C	727	4	5	0	35	31	22	97
1,6%Ru/SnO_x(5,0%)/C	0	-	-	-	-	-	-	100
2,6%Ru/ZnO(4,1%)/C[c]	13	56	8	traces	17	6	14	101
1,8%Ru/SrO(2,1%)/C	84	18	7	traces	20	27	24	96
2,7%Ru/WO_x(5,0%)/C	115	12	5	traces	23	40[e]	17	97
3,1%Ru/MnO(4,5%)/C	220	22	10	traces	17	22	19	93

[a] Conditions : xylitol 10%pds., 135 mL H_2O, 0,5 g $Ru/MO_X/C$, 60 bar H_2, 200°C ; [b] déterminées à 80% de conversion du xylitol ; [c] distribution des produits à 41% de conversion du xylitol ; [d] BDO, THR et ERY ; [e] BDO, THR, ERY et 1,4-anhydroxylitol.

Les distributions des produits sont manifestement différentes et dépendent de la nature de l'oxyde métallique. Ru/ZnO/C favorise fortement la rupture de la liaison C-C puisqu'il présente les meilleures sélectivités cumulées en produit C_2 et C_3 avec 64%, tout en ayant la plus faible sélectivité en arabitol de 17%. Ces résultats peuvent être mis en rapport avec la grande quantité de sites basiques sur ce catalyseur. A noter qu'en raison de la très faible activité du catalyseur Ru/ZnO/C (13 h^{-1}), les sélectivités ont été déterminées à 40% de conversion. Or, nous avons vu dans le Chapitre 3 en partie II.2.a) que la distribution des produits dépendait fortement de la conversion du xylitol, notamment en milieu neutre (**Figure 38**). Les sélectivités obtenues en présence des catalyseurs Ru/MnO/C et Ru/SrO/C sont déterminées à 80% de conversion. Ces deux catalyseurs témoignent d'une quantité de sites basiques très élevée et sont capables de promouvoir la rupture de la liaison C-C avec respectivement 23% et 18% de sélectivité cumulée en glycols, et 8% et 7% de sélectivité en GLY. A l'inverse, le catalyseur $Ru/WO_X/C$ favorise plutôt la production d'arabitol, la décarbonylation en THR et ERY, ainsi que la cyclisation du xylitol en 1,4-anhydroxylitol par une réaction de déshydratation, connue pour se réaliser sur les sites acides de WO_X.[128]

En résumé, en l'absence de base, la plupart des catalyseurs bifonctionnels examinés dans cette partie sont actifs mais surtout plus sélectifs en glycols que le catalyseur monométallique Ru/C dans l'hydrogénolyse du xylitol. Ils génèrent également une faible production de LA (quelques traces) car l'absence de base en milieu homogène empêche la réaction de dismutation de type Cannizzaro. Le pH final de l'ensemble des tests catalytiques actifs varie entre 4,0 et 4,5 en fin de réaction. L'analyse élémentaire par ICP-OES en fin de réaction indique des taux de lixiviation de 15% pour W, 60% pour Zn, 71% pour Mn et jusqu'à 100% pour Sr, montrant ainsi que les oxydes métalliques sont instables en solution aqueuse. C'est pourquoi des investigations plus poussées ont été menées sur ce type de catalyseur.

III Effet de la promotion du Mn

Parmi les catalyseurs bifonctionnels criblés en milieu neutre, le catalyseur 3,1%Ru/MnO(4,5%)/C se distingue par sa forte activité (220 h^{-1}) et des sélectivités en glycols et GLY intéressantes (32% cumulées). Ainsi, pour une meilleure compréhension des espèces actives de Mn et de l'effet du MnO sur les paramètres responsables de la rupture de la liaison C-C, l'influence de la teneur en Mn du catalyseur 3%Ru/MnO(y%)/C a été examinée en l'absence de $Ca(OH)_2$, avec y variant entre 0 et 19,3%pds.

III.1 Influence de la teneur en Mn

Le **Tableau 29** réunit les activités, le ratio molaire des produits C_3/C_2 et le bilan carbone à 80% de conversion pour l'hydrogénolyse du xylitol en présence de 3%Ru/MnO(y%)/C, avec $0 \leq y \leq 19,3$%pds. Les taux de lixiviation du Mn mesurés en fin de réaction sont également répertoriés.

Le solide MnO(4,7%)/C prétraité par calcination et réduction ne montre qu'une très faible conversion de 5% après 30 h de réaction. En comparaison avec Ru/C (727 h^{-1}), l'activité chute à 123 h^{-1} pour une teneur de 1,3% de MnO supporté sur le charbon avec le Ru. Par la suite, elle augmente progressivement avec l'augmentation de la teneur en MnO et atteint 384 h^{-1} en présence de 3,1%Ru/MnO(19,3%)/C. Ce dernier est, à notre connaissance, l'un des catalyseurs à base de Ru les plus actifs rapportés dans la bibliographie pour l'hydrogénolyse des alditols en absence de

base soluble.[109] Concernant l'évolution du pH, il diminue de 7 à 4,3 quel que soit le catalyseur utilisé, à l'exception du catalyseur MnO/C où le pH diminue seulement à 6,0.

Tableau 29 : Activité, ratio molaire des produits C_3/C_2, bilan carbone et taux de lixiviation du Mn des catalyseurs promus au Mn dans l'hydrogénolyse du xylitol en l'absence de $Ca(OH)_2$.[a]

Catalyseur	Activité [h^{-1}]	Ratio molaire des produits C_3/C_2 [b]	Bilan carbone BC_T [b] [%]	Taux de lixiviation du Mn [%]
2,9%Ru/C	727	3,2	97	-
MnO(4,7%)/C	n.m.	-	100	15
3,0%Ru/MnO(1,3%)/C	123	1,9	94	63
3,1%Ru/MnO(4,5%)/C	220	1,5	93	71
2,9%Ru/MnO(13,4%)/C	344	1,4	94	47
3,1%Ru/MnO(19,3%)/C	384	1,5	100	68

[a] Conditions : xylitol 10%pds., 135 mL H_2O, 0,5 g Ru/MnO(*y*%)/C avec y = 0 - 19,3%pds., 60 bar H_2, 200°C. [b] déterminés à 80% de conversion du xylitol ; n.m. : non mesurée.

L'histogramme en **Figure 60** présente la distribution des produits à 80% de conversion du xylitol sur les catalyseurs Ru/MnO(*y*%)/C. Les sélectivités en glycols progressent avec l'augmentation de la quantité de MnO, de 19% pour le catalyseur 3,0%Ru/MnO(1,3%)/C à 35% pour 3,1%Ru/MnO(19,3%)/C. De même, la sélectivité en GLY débute à 8% pour atteindre 18% à haute teneur en MnO. Dans le même temps, la sélectivité en alditols C_5 s'effondre de 40% à 10% et celle en alditols C_4 diminue jusqu'à 10%. Ces résultats attestent de la capacité des catalyseurs promus en Mn à rompre sélectivement la liaison C-C. De plus, le solide MnO/C sans Ru déposé est inactif suggérant, comme attendu, que MnO seul n'intervient pas dans l'étape de déshydrogénation initiale. En fin de réaction, des traces de LA sont relevées jusqu'à obtenir 1% de sélectivité pour le catalyseur Ru/MnO(19,3%)/C. Le taux de lixiviation du Ru est toujours en-dessous de la limite de détection, tandis que celui du Mn se situe entre 47 et 75%, indépendamment de la quantité de Mn introduite, excepté pour le catalyseur MnO/C où seulement 15% de lixiviation est obtenu en fin de réaction.

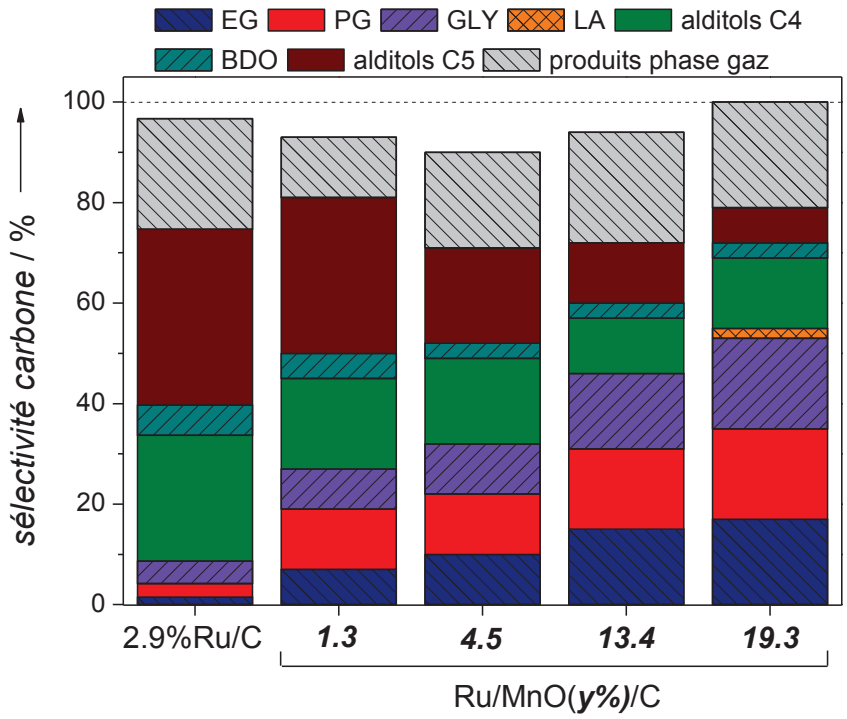


Figure 60 : Sélectivité en produits à 80% de conversion du xylitol des catalyseurs 3%Ru/MnO(*y*%)/C, avec *y*= 0 – 19,3%pds., en l'absence de Ca(OH)$_2$. Alditols C_5 : arabitol et adonitol, alditols C_4 : THR + ERY ; produits phase gaz déterminés à l'aide de l'analyse COT. Conditions : xylitol 0,7 mol.L^{-1} (10%pds.) 135 mL H_2O ; 0,5 g 3,0%Ru/MnO(*y*%)/C ; 60 bar H_2 ; 200°C.

III.2 Influence de l'espèce de Mn

Sachant que l'ajout de MnO à un catalyseur à base de Ru favorise la rupture de la liaison C-C, il nous a semblé important d'étudier le comportement d'autres espèces de Mn sur l'hydrogénolyse du xylitol et, notamment, sur la lixiviation de Mn en fin de réaction.

Le **Tableau 30** résume les résultats des tests catalytiques en présence de Ru/C physiquement mélangé avec des poudres de MnO et de MnO_2 ou avec l'ajout d'une solution aqueuse de Mn(II)$(NO_3)_2$. Toutes les réactions sont réalisées avec la même quantité de Mn dans le milieu réactionnel, sauf pour le catalyseur Ru/MnO_X.

En présence de différentes espèces de Mn introduites conjointement à Ru/C, l'activité catalytique se maintient dans une gamme de 150 à 220 h^{-1}. Les distributions de produits sont également similaires et des traces de LA sont toujours détectées. La sélectivité en alditol C_5 est plus élevée quand le MnO est supporté sur le charbon actif (19%).

Tableau 30 : Influence des espèces de Mn (22,5 mg Mn) sur la performance des catalyseurs à base de Ru/C dans l'hydrogénolyse du xylitol.[a]

Catalyseur	Activité [h^{-1}]	Sélectivité carbone [b] [%]						BC_T[b] [%]	Lixiviation Mn [%]
		Glycols	GLY	LA	Alditols C_5	Produits C_4 [c]	Produits phase gaz		
3,1%Ru/MnO(4,5%)/C	220	22	10	traces	19	20	19	93	71
2,9%Ru/C + MnO	150	26	13	traces	15	19	18	92	64
2,9%Ru/C + MnO_2	170	24	12	traces	15	19	22	92	66
2,9%Ru/C +$Mn(NO_3)_2$[d]	160	30	15	traces	10	16	24	95	-
2,8%Ru/MnO_X [e]	300	27	10	3	7	13	36	96	63

[a] Conditions : xylitol 10%pds., 135 mL H_2O, 0,5 g catalyseur, 60 bar H_2, 200°C ; [b] déterminées à 80% conversion. [c] THR, ERY, BDO ; [d] introduction de 1,71 mL d'une solution aqueuse de $Mn(NO_3)_2$ (14,5 g L^{-1}) ; [e] introduction de 0,3 g de catalyseur (227,5 mg Mn).

Le catalyseur 3%Ru/MnO_X présente une très forte activité avec 300 h^{-1}, probablement due à la meilleure proximité et coopérativité entre les atomes de Ru et Mn. Les sélectivités en glycols et GLY sont similaires à celles des autres catalyseurs cependant la sélectivité en LA est quantifiable et atteint 3%.

Ces résultats confirment que l'association des ions Mn^{2+} et du catalyseur Ru/C peut être une promotion très efficace dans la rupture de la liaison C-C du xylitol en produits C_2 et C_3. Néanmoins, bien qu'aucune lixiviation du Ru ne soit observée dans la solution en fin de réaction, celle du Mn reste toujours très élevée, autour de 63% et ce, quelle que soit l'espèce de Mn introduit.

III.3 Stabilité du Mn

Les études de stabilité du Mn ont été effectuées en présence de catalyseurs 3%Ru/MnO(y%)/C avec 5,2% ≤ y ≤ 5,7% synthétisés de la même manière que précédemment. Des tests préliminaires en hydrogénolyse du xylitol donnent des résultats reproductibles.

La lixiviation du Mn du catalyseur s'avère être un problème majeur dans la stabilité des catalyseurs promus ou à base de Mn. Les calculs thermodynamiques des équilibres chimiques des espèces de manganèse dans une solution aqueuse contenant quelques ppm de bicarbonates HCO_3^- ont été effectués par John D. Hem en 1963.[136] Les résultats sont représentés par un diagramme de Pourbaix en **Figure 61**. Nous avons considéré l'étude avec les espèces HCO_3^- puisque nous avons

vu dans le Chapitre 3, que du CO_2 pouvait se solubiliser dans la solution aqueuse et former du HCO_3^- et du CO_3^{2-}.

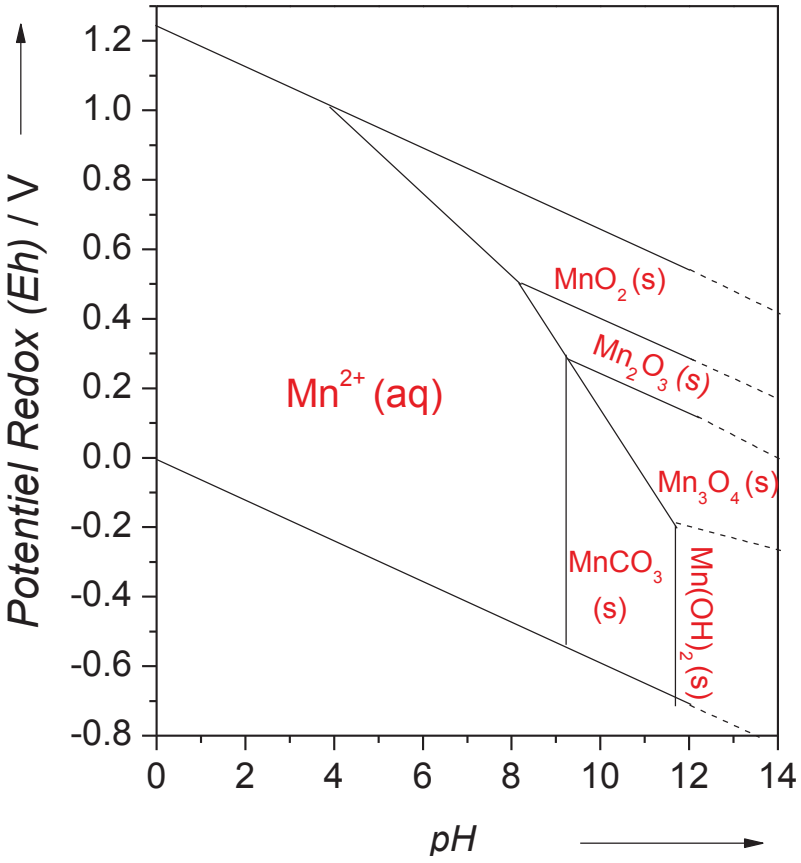


Figure 61 : Diagramme de Pourbaix des espèces de Mn en solution aqueuse en présence de 100 ppm de bicarbonate HCO_3^-, adapté de John D. Hem.[136]

D'après le diagramme, l'ion Mn^{2+} se révèle être l'espèce majoritaire de Mn en solution pour un pH en dessous de 8,0 - 9,0. Au cours de notre réaction, le pH varie de 7,0 à 4,5 après 30 h en moyenne. Par conséquent, thermodynamiquement, le Mn supporté du catalyseur doit se solubiliser complétement en Mn^{2+}. Néanmoins, dans les conditions opératoires de la réaction (200°C, 60 bar d'H_2 et 9 h), Ru/MnO/C en présence d'eau seule (sans xylitol), ne montre pas de lixiviation (pH_f 9). Ceci suggère que si thermodynamiquement l'ion $Mn^{2+}_{(aq)}$ est majoritaire, l'étape de solubilisation de $MnO_{(s)}$ en $Mn^{2+}_{(aq)}$ reste lente cinétiquement.

Un autre paramètre doit être pris en compte : le substrat. En effet, Ru/MnO/C en présence d'une solution aqueuse de 10%pds. de xylitol à 200°C et 60 bar d'H_2, voit son taux de lixiviation

de Mn passer de 0% à 70% en fin de réaction. En revanche, en l'absence de Ru, la réaction conduit à 15% de lixiviation du Mn sur MnO/C après 30 h sachant que la conversion en xylitol atteint 5%. Ces résultats suggèrent donc que le passage de Mn en solution serait dû à la formation de certains composés du milieu réactionnel.

La lixiviation du MnO a déjà été rapportée dans la bibliographie sous des conditions opératoires similaires.[127] En effet, dans la réaction de déméthoxylation du gaïacol en phase aqueuse en présence d'un catalyseur Ru-MnO_X/C (160°C ; 15 bar d'H_2), Ishikawa *et coll.*[127] attribue l'élution du Mn en début de réaction à la présence d'intermédiaires phénoliques acides. Puis, lorsque ces intermédiaires sont complétements hydrogénés en espèces phénoliques neutres, le Mn reprécipite à la surface du catalyseur. D'autre part, Murillo Leo *et coll.*[106] ont récemment proposé une explication semblable pour la forte lixiviation du support $Ca(OH)_2$ pendant l'hydrogénolyse du sorbitol sur des catalyseurs Ru/$Ca(OH)_2$ en raison de la formation de co-produits acides, observés par le changement du pH à la fin de la réaction, baissant de 7,0 à 4,0.

Nos résultats montrent que le pH diminue jusqu'à 4,5 et révèlent également la présence de composés acides, notamment des traces de LA et de 2-HBA (sélectivités cumulées <1%). Les deux acides carboxyliques sont des acides faibles avec un pK_A respectivement de 3,9 et 4,0 qui sont en équilibre avec leur base conjuguée respective.

Pour mieux comprendre le phénomène de lixiviation du Mn, l'étude de la concentration en Mn lixivié a été effectuée au cours de la conversion du xylitol et du LA en présence d'un catalyseur Ru/MnO/C. La **Figure 62** présente les quantités de moles d'acides formés et de Mn en solution au cours du temps lors de ces deux tests catalytiques.

La comparaison du nombre total de moles de R-COOH produites avec celui de Mn lixivié (**Figure 62.a**) permet de noter une corrélation entre ces deux valeurs. Toutes deux atteignent un plateau après 5 h de réaction et restent par la suite relativement constantes jusqu'à 30 h de réaction. Le ratio molaire R-COOH/Mn est d'environ 2,0 entre 5 h et 30 h. Dans ces mêmes conditions opératoires, en partant de l'acide lactique (3,81 $mmol.L^{-1}$), l'évolution de la lixiviation est modifiée (**Figure 62.b**). Une partie du Mn est lixiviée à 25°C avant le chauffage, avec un ratio molaire LA/Mn de 2,1. Puis à 200°C et 60 bar d'H_2, le LA est consommé pour former des produits en phase gaz (perte de COT = 100% en fin de réaction) et, simultanément, il n'y a plus de Mn en solution. En début de réaction, le pH est autour de 5, en raison de l'acidité du LA. Puis il augmente au cours du temps et termine à 8 en fin de réaction après 24 h.

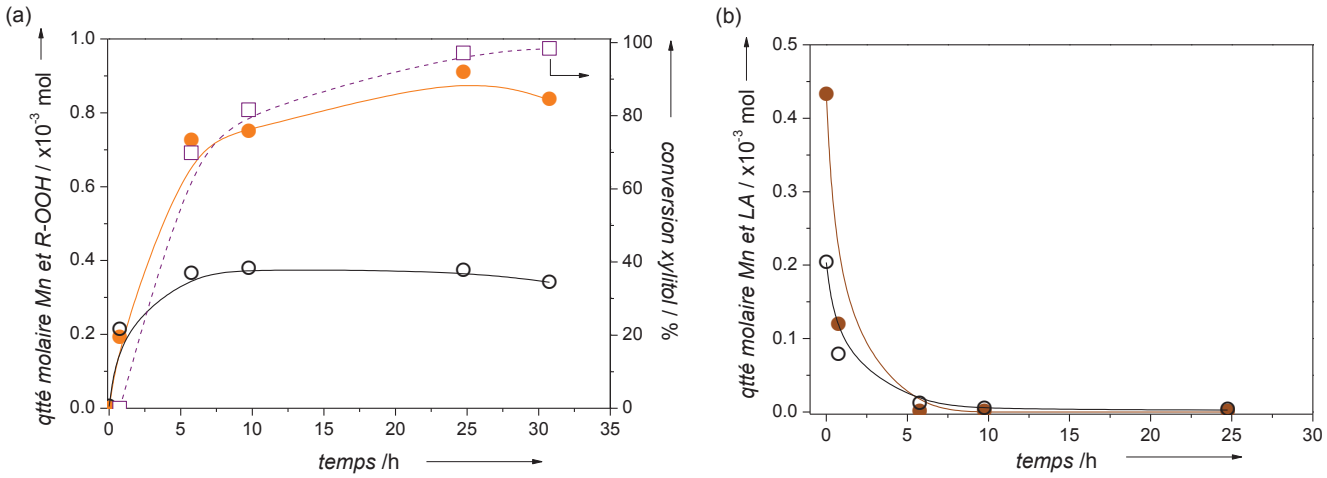


Figure 62 : Evolution des quantités molaires de Mn (O) et des acides en présence du catalyseur Ru/MnO/C en fonction du temps au cours de la conversion du (a) xylitol et (b) de l'acide lactique. (a) (-□-) conversion xylitol **;** (O) Mn lixivié ; (●) produits R-COO$^-$ (LA + 2-HBA) ; **(b)** (●) acide lactique consommé ; (O) Mn lixivié. Conditions : 135 mL H_2O, 0,5 g 3%Ru/MnO(5,6%)/C (0,51x10^{-3} mol de Mn introduit), 60 bar H_2, 200°C ; a) xylitol 10%pds. b) LA 2,7%pds.

L'ensemble des catalyseurs utilisés lors de ces tests de stabilité du Mn ont été analysés en DRX après rinçage et séchage. Les diffractogrammes sont présentés en **Figure 63**. La nature des phases majoritaires de Mn est répertoriée dans le **Tableau 31** ainsi que les résultats de lixiviation du Mn, les pH initiaux et finaux.

Tableau 31 : Résumé des tests opérés concernant la lixiviation du Mn.

Entrée	Catalyseur	Substrat	Conv. [%]	pH_0	pH_f	Taux de lixiviation	Nature du Mn après réaction [a]
1	2,7%Ru/MnO(5,7%)/C	-	-	7	9	0%	Mn_3O_4
2	2,7%Ru/MnO(5,2%)/C	xylitol[b]	100	7	4	70%	-
3	MnO(4,7%)/C	xylitol[b]	5	7	6	15%	Mn_3O_4[d]
4	2,6%Ru/MnO(5,4%)/C	LA[c]	100	5	8	42% puis 0% en fin de réaction	$MnCO_3$

Conditions : 135 mL H_2O, 0,5 g catalyseur, 60 bar H_2, 200°C ; 30 h. [a] déterminé par analyse DRX ; [b] xylitol 10%pds. ; [c] LA 2,7%pds. ; [d] supposé.

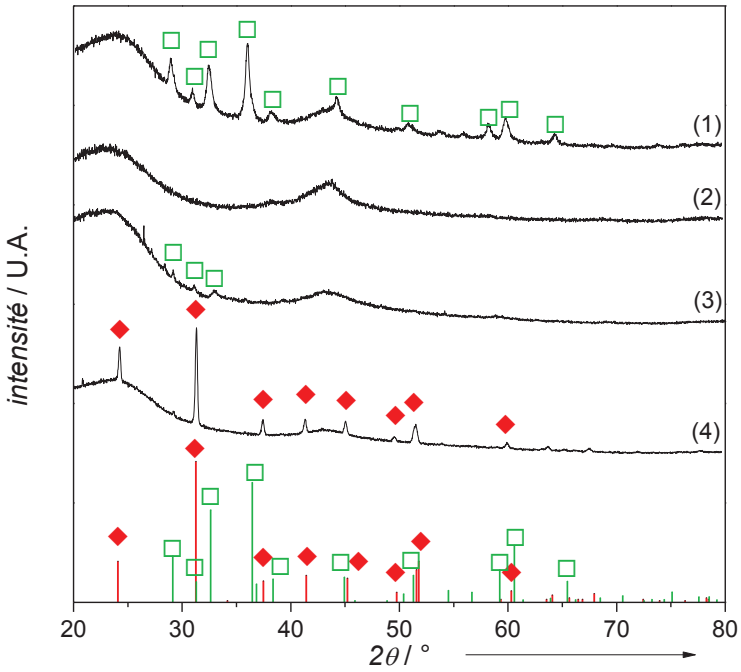


Figure 63 : Diffractogrammes du catalyseur 3%Ru/MnO(5 – 6%)/C après réaction (entrée 1) en l'absence de xylitol ; (entrée 2) en présence de xylitol ; (entrée 4) en présence de LA ; (entrée 3) catalyseur MnO(4,7%)/C en présence de xylitol. (◆) $MnCO_3$ (JCPDS 44-1472) ; (□) Mn_3O_4 (JCPDS 06-6593).

La phase MnO ou MnO_X observée initialement a disparu de tous les catalyseurs Ru/MnO/C et MnO/C. Ru/MnO/C utilisé dans l'eau (entrée 1) subit une légère oxydation par H_2O du Mn qui passe du MnO ($Mn^{II}O$) au Mn_3O_4 ($Mn^{II}Mn^{III}_2O_4$).[137] En présence de xylitol (entrée 2), 70% du Mn est passé en solution. Très peu de Mn est resté en surface du catalyseur Ru/MnO/C, limitant alors la détection de phase par DRX. Le solide MnO/C en présence du même substrat (entrée 3) présente des pics attribués à Mn_3O_4. En présence de LA, la phase de MnO a été remplacée par la phase de $MnCO_3$ (JCPDS 44-1472) avec le pic d'intensité maximale à 2θ = 31,3°.

Sur la base de ces résultats, nous pouvons proposer un enchaînement d'étapes convergeant vers la lixiviation du Mn ou le changement de phase de l'oxyde de Mn. Tout d'abord, la solubilisation est favorisée thermodynamiquement mais elle est cinétiquement lente. Le passage de $MnO_{(s)}$ en $Mn^{2+}_{(aq)}$ a lieu par une étape d'hydratation du $MnO_{(s)}$ en $Mn(OH)_{2(s)}$. En milieu hydrothermal, il a été démontré que le Mn(II) avait également tendance à s'oxyder en Mn(III) par H_2O, même en milieu pauvre en oxygène, libérant ainsi H_2 et des ions OH^-.[138] Une coexistence de ces deux espèces favorise alors la formation de Mn_3O_4 et le pH de la solution augmente légèrement (entrée 1). Par ailleurs, des calculs thermodynamiques ont démontré que Mn_3O_4 est l'oxyde avec la plus faible énergie de surface, lorsque cette surface est hydratée.[139,140] En présence du xylitol,

l'espèce $Mn(OH)_2$ provoque la dismutation de type Cannizzaro des intermédiaires issus de la conversion du xylitol ce qui génère la production d'acides carboxyliques et abaisse le pH. L'acidité de la solution accélère ensuite la solubilisation du Mn. Nous pensons qu'un complexe $[(RCOO^-)_2Mn^{2+}]_{(aq)}$ soluble dans l'eau se forme et qu'il est à l'origine des ratios molaires $RCOO^-/Mn \approx 2$ observés dans plusieurs réactions. Ceci démontre également que la quantité d'acides carboxyliques produits est directement en lien avec la quantité de Mn lixiviée. Ce complexe reste en solution tant que l'acide carboxylique ne réagit pas. Lorsque le LA est le seul composé en solution, il ne rentre plus en compétition d'adsorption avec d'autres produits et peut donc réagir à la surface des particules de Ru. A 200°C et 60 bar d'H_2, le LA est transformé en CO_2 et H_2O. Le pH de la solution augmente donc et le Mn^{2+} qui était passé en solution est complexé par H_2O pour former $Mn(OH)_2$. De même, le CO_2 en phase aqueuse est en équilibre avec HCO_3^- et CO_3^{2-} en fonction du pH, et réagit avec $Mn(OH)_2$ pour former $MnCO_3$. Enfin, le solide $MnCO_3$ précipite à la surface du catalyseur comme le montre l'analyse DRX. Cela est en accord avec l'étude de la déméthoxylation du gaïacol sur Ru-MnO_X/C où Mn reprécipite à la surface du catalyseur à partir du moment où les acides phénoliques sont totalement hydrogénés en alcool neutre.[127]

Le Mn sur le solide n'est donc pas chimiquement stable en raison notamment des acides carboxyliques formés au cours de la réaction. Il présente cependant un comportement très intéressant dans la rupture sélective de la liaison C-C du xylitol en glycols. Ce promoteur a permis de s'affranchir de $Ca(OH)_2$ en solution avec des sélectivités cumulées légèrement inférieures (53% et 57%), mais une activité bien plus importante (384 et 223 h^{-1}). C'est pourquoi, la suite de ce chapitre s'est intéressée à MnO comme promoteur en présence de Ru supporté sur charbon en l'absence de base.

IV Evaluation des performances catalytiques en hydrogénolyse direct du xylose

Les aldoses, avec leur groupement aldéhyde, peuvent subir en milieu aqueux des réactions comme la crotonisation ou la condensation aldolique. Ces réactions sont catalysées par une base homogène et conduisent à la polymérisation des aldoses, limitant la production de glycols. C'est pourquoi, la grande majorité des études d'hydrogénolyse se sont orientées vers les alditols en raison de leur stabilité en milieu basique.

Nous avons précédemment vu qu'en présence d'un catalyseur bifonctionnel Ru/MO_X/C, l'hydrogénolyse des alditols, notamment le xylitol, peut avoir lieu en milieu neutre et conduit à une forte production de glycols. Par conséquent, ce type de catalyseur a été étudié pour l'hydrogénolyse du xylose. Cet aldose se solubilise facilement dans l'eau, et se présente majoritairement sous sa forme cyclique α- et β-pyranose à 6 atomes avec un oxygène hémiacétalique, comme développé dans le Chapitre 1 en partie II.3.a). En augmentant la température, Mikkola *et coll*.[141] ont cependant établi que la configuration furanose, cycle à 5 atomes, augmente dans la solution aqueuse (**Figure 64**) mais cette dernière n'est toujours majoritaire à 100°C. Cette configuration furanose est d'ailleurs réputée pour être plus réactive.

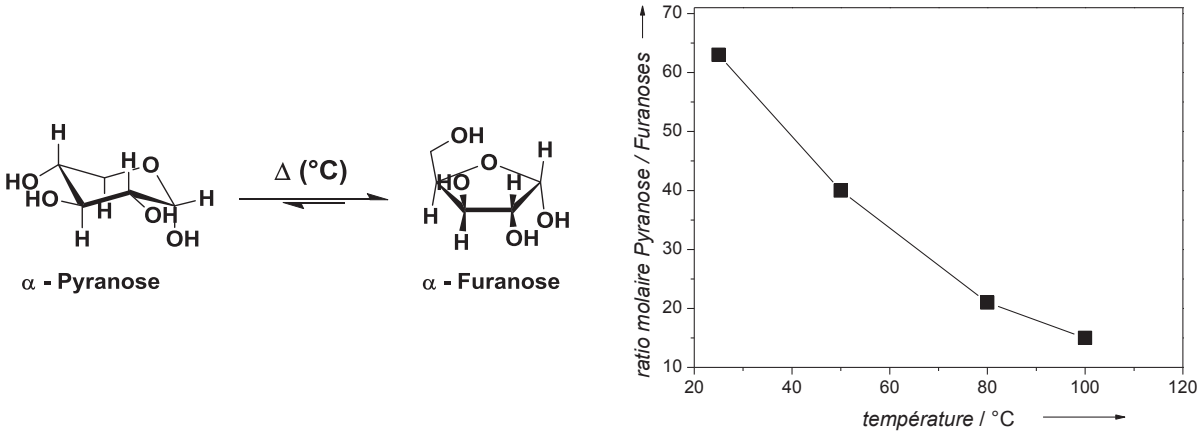


Figure 64 : Equilibre anomérique molaire pyranose/furanose du xylose, adapté de Mikkola *et coll.*[141]

Quelques études se sont intéressées spécifiquement à l'hydrogénolyse des sucres en présence d'un catalyseur hétérogène. Nous pouvons repérer deux familles de catalyseurs. La plus souvent rencontrée est une catalyse bifonctionnelle avec un catalyseur à base de métal de (dés)hydrogénation comportant également des sites acides de Lewis.[87,128,142,143] La seconde utilise des mélanges physiques d'oxydes basiques et de catalyseur de (dés)hydrogénation.[144]

Liu *et coll*.[128] ont préparé un catalyseur 1%Pd-WO_X(5%)/Al_2O_3 comportant des sites acides de Lewis apportés par des espèces dispersées de WO_X. L'hydrogénolyse du glucose a été réalisée dans un réacteur à lit fixe (40 bar d'H_2 ; 180°C ; WHSV 0,48 h^{-1}) où ils obtiennent une conversion de 92% du glucose et une forte sélectivité en PG, jusqu'à 60%, grâce aux sites acides de Lewis qui permettent l'isomérisation du glucose en fructose et une réaction de rétro-aldolisation en milieu acide. En présence d'oxydes basiques, Hirano *et coll*.[144] ont réalisé l'hydrogénolyse du glucose en

réacteur batch (4 bar H_2 ; 180°C) en présence de Ru/C mélangé avec du ZnO. Ils ont observé un rendement de 38% en PG et 5% en EG après 20 h de réaction obtenu par réaction de rétro-aldolisation sur ZnO.

IV.1 Tests à blanc

L'utilisation du sucre C_5 xylose a été privilégiée pour faciliter la compréhension du mécanisme en limitant le nombre de produits formés. Le test à blanc d'une solution aqueuse de 10%pds. en xylose chauffée à 200°C a été réalisé dans l'autoclave sous Ar en l'absence de catalyseur. A la fin de la montée en température, l'échantillon prélevé est plus visqueux que la solution initiale et coloré en brun foncé rappelant la couleur du caramel. L'analyse en CLHP révèle la formation de composés furaniques ainsi que de multiples produits mal séparés mais détectés en UV à 210 nm suggérant la présence d'acides carboxyliques et de cétones, ce qui s'accompagne d'une baisse de pH de 7 à 3. Ce même test, cette fois-ci en présence du catalyseur Ru/MnO/C, entraîne la formation de ces mêmes composés pendant la montée en température. Contrairement au xylitol, le xylose n'est pas stable à 200°C dans l'eau, il se déshydrate et polymérise.

Par conséquent, nous avons été contraints de chauffer sous pression d'H_2 pour limiter la formation de ces co-produits pendant la chauffe. Pour obtenir la pression de 60 bar d'H_2 souhaitée à 200°C, le test est démarré sous 40 bar d'H_2 à 25°C puis la pression est ajustée à 60 bar lorsque le système atteint 200°C. Désormais, le t_0 est défini comme le temps du début du chauffage.

IV.2 Comparaison des substrats xylitol et xylose

La **Figure 65** compare les tests catalytiques d'hydrogénolyse du xylose (**Figure 65.a**) et du xylitol (**Figure 65.b**) en milieu neutre (200°C et 60 bar H_2), en présence de 2,7%Ru/MnO(5,6%)/C.

En utilisant le xylose comme substrat, le profil cinétique est radicalement modifié (**Figure 65.a**). En premier lieu, la conversion du xylose est complète après seulement 45 minutes, lorsque la température atteint à peine 200°C, ce qui correspond à une activité catalytique de 3 400 h^{-1} alors qu'elle n'est que de 200 h^{-1} pour la conversion du xylitol. Ceci s'explique premièrement par le chemin réactionnel établi précédemment qui montre que pour obtenir les glycols, le xylose subit une étape de déshydrogénation en moins comparé au xylitol. De plus, en présence d'H_2 l'équilibre

de (dés)hydrogénation entre le xylose et le xylitol favorise la formation de ce dernier. Et enfin, il a été calculé que l'énergie d'adsorption des aldoses à la surface de Ru (0001) est plus faible que leur alditols respectifs suggérant une meilleure réactivité.[68]

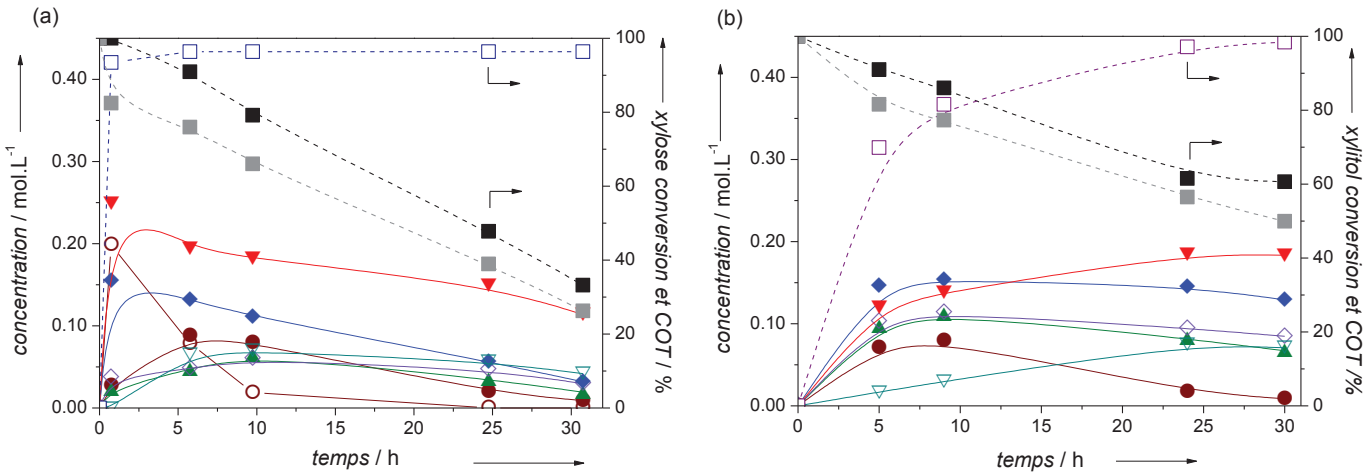


Figure 65 : Conversion du substrat, COT et profil des concentrations en fonction du temps lors de l'hydrogénolyse sur 2,7%Ru/MnO(5,6%)/C a) du xylose et b) du xylitol. (-■-) COT mesuré ; (-■-) COT calculé par CLHP ; (-□-) conversion du xylose ; (-□-) conversion du xylitol ; (○) xylitol ; (●) arabitol ; (▲) alditols C_4 (THR + ERY) ; (▽) BDO ; (◇) GLY ; (▼) PG ; (◆) EG. Conditions : xylose ou xylitol 0,7 mol.L^{-1} (10%pds.) 135 mL H_2O ; 0,5 g 2,7%Ru/MnO(5,6%)/C ; 60 bar H_2 ; 200°C.

A conversion totale du xylose (0,7 mol.L^{-1}), les produits majoritaires sont le PG, le xylitol et l'EG avec respectivement 0,25 mol.L^{-1}, 0,20 mol.L^{-1} et 0,15 mol.L^{-1}. Ensuite la concentration en xylitol diminue rapidement, pendant que les concentrations en PG et en EG diminuent plus lentement. D'autres produits tels que l'arabitol, les alditols C_4 (THR majoritaire), le GLY et le BDO sont formés au cours de la réaction. Leur concentration augmente jusqu'à 6 h pour ensuite diminuer. D'autres produits sont également présents dans la phase liquide, comme l'indique la différence entre le taux de COT mesuré et calculé à partir des produits quantifiés par CLHP. Le bilan carbone total est notamment de 80% en début de réaction. Les produits non-quantifiés sont des composés furaniques, des cétones comme l'hydroxyacétone et la dihydroxyacétone, intermédiaires du PG, des aldéhydes et des pentanediols, notamment le 1,2-pentanediol, ainsi que, dans une moindre mesure, des alcools comme le méthanol ou l'éthanol. Des traces de LA et de 2-HBA sont également détectées. Le faible bilan carbone en phase liquide, de 38% après 30 h de réaction, indique que la plupart des produits se sont transformés en alcanes légers à l'état

gazeux ou en espèces carbonées déposées sur le support, lequel est observé en fin de réaction par analyse thermogravimétrique sous air.

Au cours de la réaction, le pH diminue jusqu'à 3,7 pendant la montée en température en raison de composés carboxyliques et furaniques détectés en début de réaction par CLHP. Ensuite, le pH se maintient à 4,3 tout au long de la réaction. En fin de réaction la lixiviation du Ru est inférieure à 0,15% tandis que celui en Mn est de 67%.

Il en résulte des rendements carbone maximaux de 38% cumulés en glycols et de 35% en xylitol après 45 min. Les rendements en arabitol, en alditol C_4 et en GLY atteignent un maximum après 6 h à respectivement 15%, 10% et 5%.

En hydrogénolyse du xylitol avec ce même catalyseur (**Figure 65.b**), les produits majoritaires sont également l'EG et le PG. Cependant, il faut attendre 5 h pour parvenir à la même concentration en EG (0,20 mol.L^{-1}) et entre 24 et 30 h pour le PG (0,25 mol.L^{-1}).

Le catalyseur Ru/MnO/C est donc actif et sélectif à la fois pour l'hydrogénolyse du xylitol et du xylose. L'utilisation de l'aldose comme substrat est donc très intéressante au regard des vitesses de formation des glycols. Néanmoins, une part importante de xylitol est produite par hydrogénation. Et, étonnamment, le xylitol ainsi formé ne semble pas se transformer en PG et EG mais plutôt en arabitol, un peu en alditols C_4 et surtout en produits à l'état gazeux.

IV.3 Rôle des sites du catalyseur Ru/MnO/C

Le catalyseur Ru/MnO/C présente différentes espèces en surface. Le rôle respectif des espèces à la surface du catalyseur Ru/MnO/C sur la conversion du xylose a été étudié au moyen de tests cinétiques réalisés en présence des espèces individuellement. Le **Tableau 32** présente l'activité et les rendements des catalyseurs modèles (Ru/C, MnO/C et Ru/MnO/C).

En présence du catalyseur Ru/C, la réaction d'hydrogénation du xylose est majoritaire avec un rendement en alditols C_5 de 77% (xylitol majoritaire) après 1 h. Dans la bibliographie, les rendements maximaux en alditols sont supérieurs à 98% en présence de Ru et dans des conditions de température plus douces (100 – 150°C) et des pressions plus élevées (30 – 80 bar H_2).[59,66] Au-delà de ces températures, il a été montré que l'aldose subissait d'autres réactions, telles que la

décarbonylation ou la déshydroxylation.[145] Nos travaux soulignent que les seconds produits sont les alditols C_4 et les pentanediols, ce qui est en accord avec la bibliographie.

Tableau 32 : Activité et rendements des catalyseurs Ru/MnO/C pour l'hydrogénolyse du xylose.[a]

Catalyseur	Conv. [%]	Rendement et sélectivité carbone [%]					Bilan carbone en phase liquide $BC^{liq}_{CLHP,t}$ [%]
		EG	PG	GLY	Alditols C_5 [b]	Autres [c]	
2,9%Ru/C	100	2	8	1	73	7	93
MnO(4,7%)/C [d]	21	traces	traces	3	11	-	14
2,7%Ru/MnO(5,6%)/C	100	7	21	4	28	17	77

[a] Conditions : xylose 10%pds., 135 mL H_2O ; 0,2 g catalyseur, 40 bar H_2, 185°C ; 1 h. [b] xylitol et arabitol ; [c] pentanediol, THR, ERY, et BDO ; [d] sélectivités déterminées à 21% après 1 h.

Après 1 h de réaction, seulement 21% de xylose est converti en présence du solide MnO/C, comme observé en absence de catalyseur. Les produits majoritaires sont également les alditols C_5 avec une sélectivité de 11%. Néanmoins, le faible bilan carbone de la phase liquide obtenu par CLHP démontre qu'une grande partie des produits n'est pas quantifiée. La solution récupérée a une coloration brune, laissant supposer que le xylose est déshydraté. Du coke est aussi formé comme observé en ATG et proposé, entre autres, par Liu *et coll*.[128,143] Ce résultat confirme l'inactivité du MnO seul comme évoqué avec le xylitol.

Conformément aux résultats de l'hydrogénolyse du xylitol, le catalyseur bifonctionnel (Ru/MnO/C) est actif pour l'hydrogénolyse du xylose. Ce dernier se transforme à la fois en xylitol et en glycols. Néanmoins, le xylitol conduit ensuite à la formation d'arabitol puis d'alditol C_4 et d'alcanes légers au lieu de former les glycols (**Figure 65**). Les conditions opératoires de température et de pression sont des paramètres majeurs dans la conversion sélective des aldoses en glycols.[128,142,144,146] L'étude de leur influence a donc été réalisée.

IV.4 Influence des conditions de température et de pression

L'effet de la température sur la transformation du xylose en glycols a été étudié dans la gamme de 150°C à 220°C à 60 bar d'H_2 (40 bar introduit initialement à 25°C). Les rendements à 100% de conversion sont présentés en fonction de la température en **Figure 66.a**. De plus, le profil

des concentrations en produits formés en fonction du temps a été comparé à 150°C et 200°C en **Figure 66.b**.

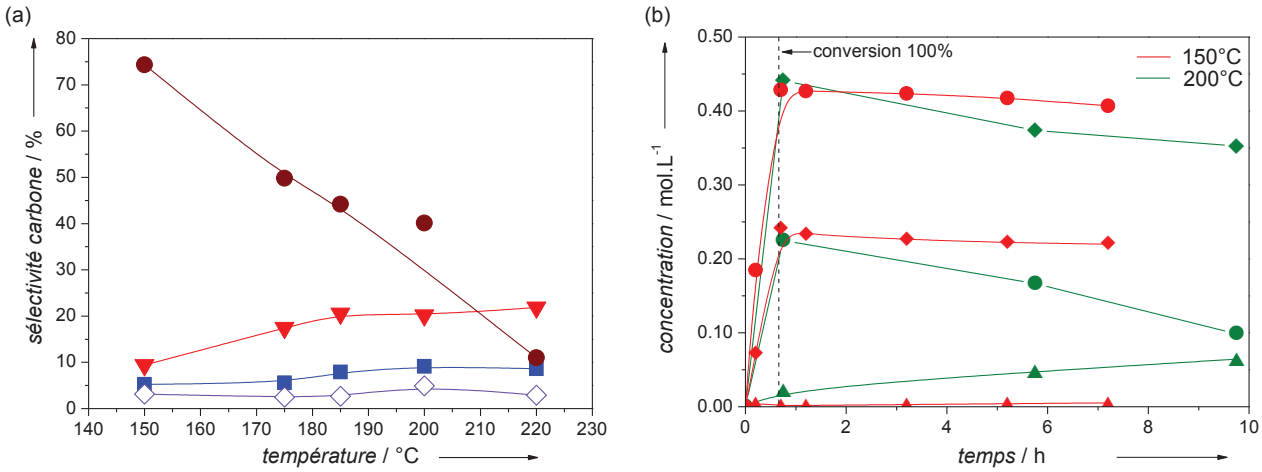


Figure 66 : (a) Rendements en produits formés en fonction de la température après environ 1 h (100% conversion). (●) alditol C_5 (arabitol + xylitol) ; (◇) GLY ; (▼) PG ; (■) EG. **(b) Comparaison des suivis cinétiques des produits de l'hydrogénolyse du xylose à 150°C (rouge) et 200°C (vert).** (●) alditol C_5 ; (◆) glycols + GLY ; (▲) alditols C_4. Conditions : xylose 0,7 mol.L^{-1} (10%pds.) ; 135 mL H_2O ; 0,5 g 2,7%Ru/MnO(5,3%)/C ; 60 bar H_2.

D'après les calculs de solubilité d'H_2 dans l'eau, effectués en **Annexe 2**, l'augmentation de la température de 150°C à 220°C contribue à doubler la concentration en H_2 dans l'eau, passant de 0,07 à 0,13 mol.L^{-1}. Cependant, il est difficile de voir l'effet sur la vitesse de dégradation du xylose qui est déjà élevée.

A 150°C et conversion totale, le rendement en pentitols dépasse 70% alors qu'une faible production de glycols et de GLY est relevée avec des rendements cumulés inférieurs à 20% (**Figure 66.a**). De plus, une partie du xylose s'isomérise en xylulose (détecté en CLHP), lequel s'hydrogène ensuite en arabitol.[147] En augmentant la température, le rendement en alditols C_5 chute, tandis que celle en glycols augmente avec un ratio molaire C_3/C_2 compris entre 1,8 et 2,0. Au-delà de 185°C, les sélectivités en glycols et GLY semblent ne plus évoluer alors que celle en alditols C_5 continue de décliner. Cela suggère que les alditols se transforment rapidement en produits transférés vers la phase gaz sans former des glycols. Une évolution semblable a été observée par Zhao *et coll*. à partir du glucose en présence de Ru/C et d'ammonium métatungstate (AMT).[148]

Le suivi cinétique des produits formés au cours de l'hydrogénolyse du xylose à 150°C et 200°C (**Figure 66.b**) montre que les concentrations en alditols C_5 d'une part et celle en glycols et GLY d'autre part se maintiennent au cours du temps à 150°C, avec respectivement 0,43 mol.L^{-1} et 0,25 mol.L^{-1}. En revanche, à 200°C la concentration en alditols C_5 diminue progressivement au cours du temps, passant de 0,23 à 0,10 mol.L^{-1} après 9 h de réaction, tandis que celle en alditols C_4 augmente. Dans une plus faible mesure, la concentration en glycols et GLY baisse, passant de 0,45 à 0,35 mol.L^{-1}. Ces résultats confirment que l'hydrogénation est la réaction prédominante pour des températures inférieures à 150°C, au-delà, la réaction de rétro-aldolisation devient majoritaire jusqu'à 200°C. Puis les produits deviennent instables et les réactions en chaine de décarbonylation et de déshydroxylation se produisent pour donner des alcanes légers. Des observations similaires ont été rapportées dans la bibliographie.[128,142,144,146] Par exemple, Zhao *et coll*.[142] ont établi qu'en-dessous de 160°C le glucose était principalement hydrogéné en hexitols. Puis la production de glycols issus de la rupture C-C atteignait un optimum entre 195 et 240°C avant que les espèces en phase gaz ne deviennent majoritaires. Par conséquent, afin d'obtenir la plus importante production de glycols, la température optimale est comprise entre 180°C et 200°C.

L'effet de la pression en H_2 a été étudié de 20 à 80 bar d'H_2 (de 10 à 60 bar introduit initialement à 25°C) à 185°C (**Figure 67**). A nouveau selon l'**Annexe 2**, la solubilisation d'H_2 varie linéairement avec l'augmentation de la pression, elle double entre 20 et 80 bar. La conversion du xylose étant déjà complète au bout d'une heure, les vitesses initiales de réaction n'ont pas été mesurées.

Sous 20 bar d'H_2, la solution est brune et émet une forte odeur de sucre brulé. L'analyse de la solution par CLHP avec le détecteur UV (210 – 250 nm) montre de nombreux pics caractéristiques des composés aldéhydes et cétones. Il semble donc que cette pression en H_2 est insuffisante pour que la réaction d'hydrogénation en xylitol se réalise. En conséquence des réactions de déshydratation ont lieu, notamment en composés furaniques, conduisant à la polymérisation en humines et en espèces furyliques.[148,149] A partir de 40 bar d'H_2 le xylose est hydrogéné et hydrogénolysé. Les principaux produits obtenus sont les alditols C_5 avec un rendement de 30% ainsi qu'environ 20% de GLY et 10% de glycols. Les concentrations en alditols C_5 augmentent ensuite avec l'augmentation de pression jusqu'à 60 bar où les sélectivités atteignent un plateau à 45%. Similairement, les rendements en glycols n'évoluent plus à partir de 40 bar d'H_2 avec une valeur cumulée de 35%. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus à partir du glucose en présence du catalyseur Ru/C et de l'AMT qui permettait d'observer un

plateau des rendements pour des pressions au-delà de 30 bar d'H_2 (25°C) à 240°C.[148] Cela explique pourquoi les études en hydrogénolyse des aldoses sont généralement réalisées entre 30 et 50 bar H_2.[146]

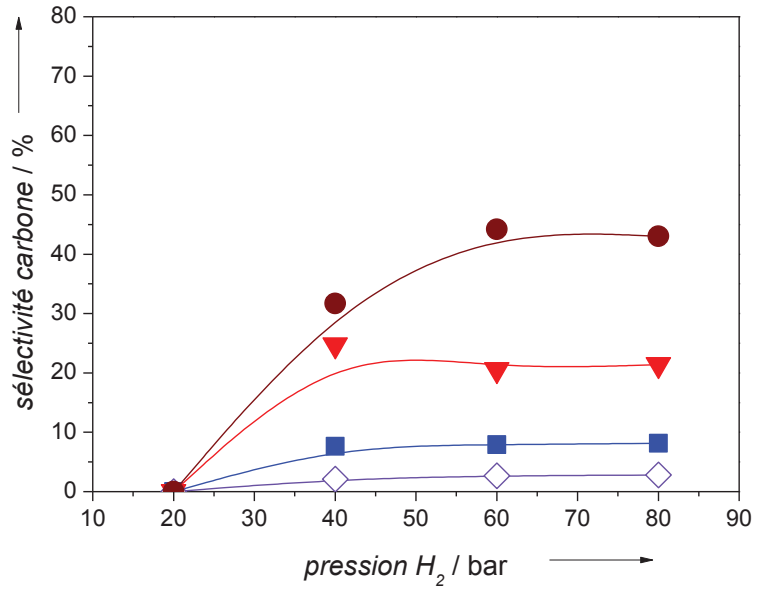


Figure 67 : Sélectivité en produits principaux de l'hydrogénolyse du xylose en présence du catalyseur Ru/MnO/C en fonction de la pression. (●) alditol C_5 (arabitol + xylitol) ; (◇) GLY ; (▼) PG ; (◆) EG. Conditions : xylose 0,7 mol.L^{-1} (10%pds.) ; 135 mL H_2O ; 0,5 g 2,7%Ru/MnO(5,3%)/C ; 1 h (100% conversion du xylose) ; 185°C.

A partir des résultats sur la conversion du xylose en fonction de la température et de la pression en présence du catalyseur Ru/MnO/C, la **Figure 68** propose un résumé des différents chemins réactionnels en fonction des conditions opératoires.

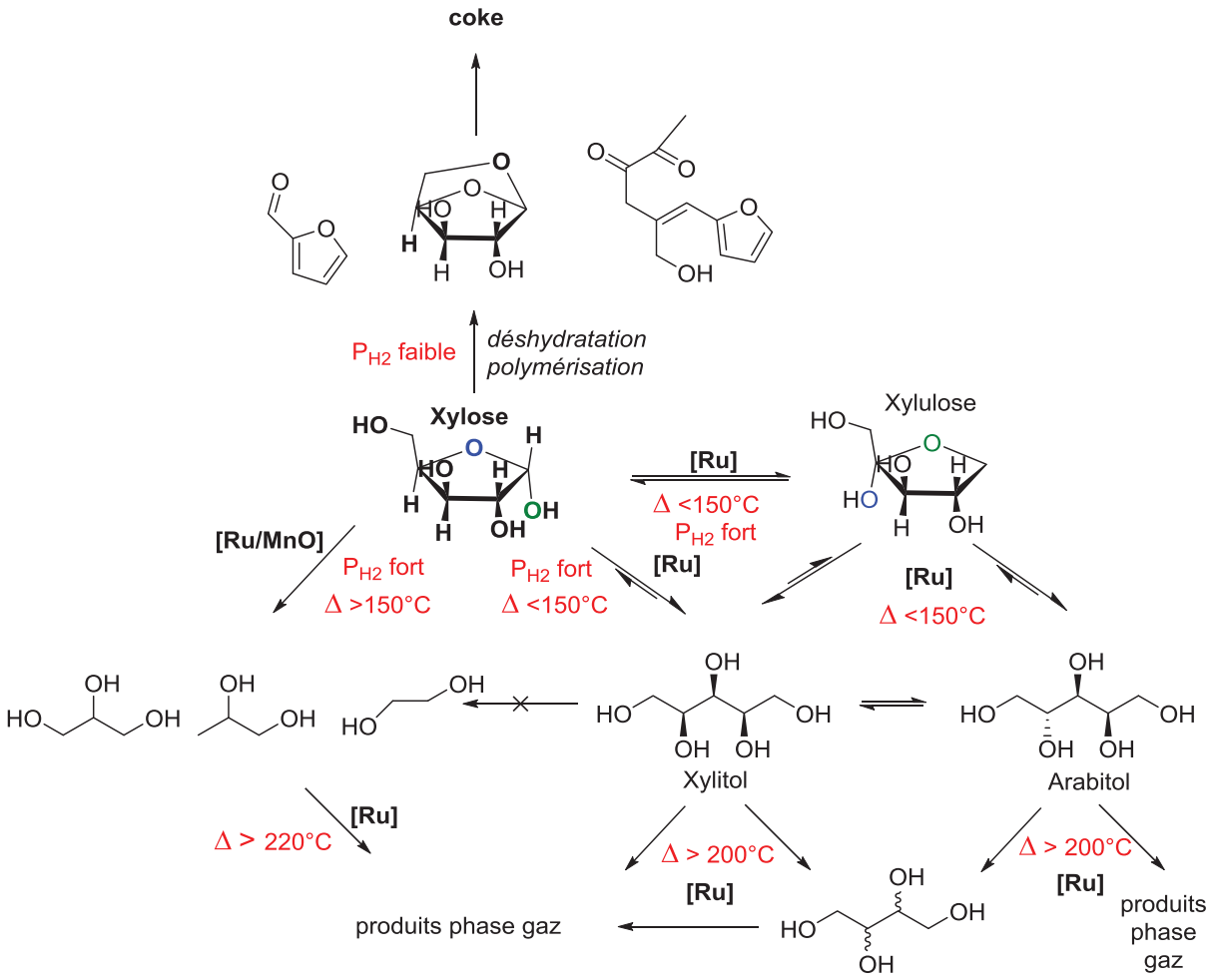


Figure 68 : Les différents chemins réactionnels de l'hydrogénolyse du xylose selon la température et la pression.

Pour conclure, en plus d'être le plus actif et sélectif en hydrogénolyse du xylitol en milieu neutre, le catalyseur Ru/MnO/C est également très efficace dans la conversion du xylose en glycols. La présence simultanée Ru et MnO est nécessaire pour obtenir les glycols. Quelques avantages de l'utilisation de ce substrat sont à noter. Le xylose est converti extrêmement rapidement, notamment pendant la montée en température. Après 1 h la quantité formée de PG est à son maximum tandis qu'il faut 24 h pour obtenir ce même rendement à partir du xylitol. En augmentant la température de réaction de 150°C à 220°C, moins d'alditols C_5 et plus de glycols sont formés jusqu'à 180°C. Au-delà, les produits en phase gaz deviennent majoritaires. A l'inverse, la variation de pression est peu influente sur les rendements, hormis la nécessité d'une pression minimum de 40 bar pour initier la réaction (**Figure 67**). Néanmoins, le xylose présente l'inconvénient d'être instable pendant le chauffage. De plus, le bilan carbone de la réaction est

faible en raison du grand nombre de produits non analysés en phase liquide, notamment en début de réaction, tels que les humines et les espèces furaniques formées par une multitude de réactions secondaires. Des espèces carbonées assimilés à du coke sont formées à partir du xylose qui peut empoisonner les sites actifs à long terme. D'autre part, une partie du xylose est convertie en alditols C_5, particulièrement le xylitol, lesquels se transforment, par la suite, en produits à l'état gazeux plutôt qu'en glycols. Enfin, la stabilité du MnO n'est pas améliorée par l'utilisation du xylose au lieu du xylitol, sachant que la lixiviation en MnO est respectivement de 65% et 70%.

V Conclusion partielle

Les catalyseurs bifonctionnels Ru/MO_X/C, avec M : W ; Zn ; Mn ; Sr et Sn, ont été synthétisés en vue d'effectuer la réaction d'hydrogénolyse du xylitol en milieu neutre. Alors que les propriétés texturales restent relativement inchangées par rapport à Ru/C, les catalyseurs bifonctionnels présentent un nombre de sites basiques différent en fonction du second métal suivant cet ordre : W < Sn < Zn < Sr < Mn. A l'exception de Sn, les catalyseurs sont actifs pour cette réaction le nombre de sites basiques sur leur surface entraîne la rupture sélective de la liaison C-C en glycols. Parmi ces catalyseurs, 3,1%Ru/MnO(4,5%)/C présente la plus forte activité (220 h^{-1}) et de très bonnes sélectivités en glycols (22%). Par conséquent, une étude approfondie s'est portée sur le promoteur Mn. L'activité et la sélectivité en glycols augmentent avec la teneur en Mn supporté sur charbon. Le catalyseur 3%Ru/MnO(19,3%)/C entraîne la meilleure activité (384 h^{-1}) avec une sélectivité cumulée en glycols et GLY de 53%. Cette activité est la plus importante décrite dans la bibliographie en milieu neutre.

Différentes espèces de Mn ont été testées afin d'identifier l'espèce de Mn active. Pour ce faire, un catalyseur Ru/MnO_X a été synthétisé et des espèces MnO, MnO_2 et Mn^{2+} ont été ajoutées dans le milieu réactionnel avec le catalyseur Ru/C. Les résultats ont démontré que Mn^{2+} semble être l'espèce active pour la rupture de la liaison C-C, particulièrement en raison d'une lixiviation du Mn autour de 63% observée dans toutes les réactions notamment lorsque les acides carboxyliques sont formés au cours de la réaction.

Le catalyseur Ru/MnO/C donne également des résultats remarquables en présence du xylose. L'activité est décuplée pour des rendements en glycols équivalents. L'influence de la température et de la pression a permis de montrer que l'hydrogénolyse du xylose en glycols est

favorisée dans une gamme de températures comprises entre 180°C et 200°C et pour une pression minimale de 40 bar d'H_2 afin d'éviter l'hydrogénation en xylitol et la production de composés en phase gaz. Des réactions parallèles ont lieu, notamment pendant la montée en température, qui conduisent à la baisse du pH (3,5) et au dépôt de produits carbonés. Les composés acides formés sont consommés par la suite, ce qui entraîne une remontée du pH en fin de réaction (4,5). Néanmoins, ce pH reste faible, et ces composés acides contribuent à garder un taux de lixiviation du Mn autour de 60 – 70% quelle que soit la pression ou la température employée, limitant de fait la réutilisation du catalyseur. En conclusion, l'utilisation d'un autre procédé, soit en introduisant l'aldose directement à chaud dans le réacteur à l'aide d'une ampoule, soit en opérant la réaction dans un réacteur semi-continu, semblerait être une alternative viable pour limiter ou supprimer ces réactions parallèles et étudier plus précisément les effets de la température. Par ailleurs, Zhao *et coll*. ont révélé que les rendements en glycols, à partir du glucose, étaient meilleurs dans un réacteur semi-continu (60%) que dans un réacteur « batch » (12%).[148]

Pour la suite de notre étude, nous avons décidé de garder le xylitol comme substrat de référence en raison, d'une part de la précision du mécanisme établi dans le Chapitre 3 et d'autre part car sa conversion progressive permet de comparer plus facilement les activités de chaque catalyseur étudié. Et enfin, les bilans carbones à partir du xylitol sont compris entre 85 et 100%, indiquant que nous analysons la grande majorité des espèces formées contrairement aux réactions à partir du xylose.

Chapitre 5

Influence du solvant en présence de Ru/MnO/C

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'influence d'un mélange binaire (solvant organique et eau) sur l'hydrogénolyse du xylitol ainsi que son impact sur la stabilité du catalyseur Ru/MnO/C. Des interactions différentes entre le solvant et le substrat peuvent avoir lieu par modification des liaisons hydrogènes et des moments dipolaires, ce qui peut modifier de façon significative la solubilité et la structure des réactifs, les intermédiaires réactionnels, les énergies d'activation et les produits obtenus.[150,151] L'effet du solvant pour l'hydrogénolyse des alditols a été peu exploré dans la bibliographie contrairement à son impact sur la transformation des sucres.[71,152] Par exemple, l'hydrogénation du xylose a été étudiée en présence d'éthanol et de 2-propanol où des changements d'activité ont été observés et attribués à l'effet donneur de protons de ces solvants.[141] Néanmoins, quelques travaux ont été menés sur l'hydrogénolyse du glycérol avec des solvants alcooliques, ou di-alcooliques comme le 1,2-butanediol qui permet de limiter la désactivation du catalyseur CuO/ZnO.[153,154] A notre connaissance, aucune étude n'a été effectuée à partir du xylitol ou du sorbitol.

I Choix des solvants

Le choix des solvants a été fait selon plusieurs critères. Tout d'abord, puisque les réactifs ainsi que les produits cibles sont tous des molécules polaires hydrosolubles, l'intérêt d'utiliser des systèmes biphasiques déplaçant les produits d'un solvant polaire (ex. : eau) vers un solvant apolaire lipophile (ex. : alcane) est écarté. La solvatation des produits par un solvant polaire a été

privilégiée, ce qui conduit à un mélange binaire (eau ; solvant) homogène. Ensuite, le solvant doit être considéré, autant que possible, comme un solvant « vert » dans le but de minimiser l'impact environnemental par comparaison avec l'eau précédemment utilisé. Pour cela, différents industriels, principalement pharmaceutiques comme Pfizer, GlaxoSmithKline (GSK) ou encore Sanofi ont publié des guides hiérarchisant les solvants selon leur toxicité respective, les restrictions légales, et leur empreinte environnementale.[151]

Nous avons décidé de nous baser sur l'étude de Fischer *et coll*.[155] dans laquelle un solvant est caractérisé par deux indicateurs : l'ESS, Environnement Santé Sécurité (EHS – *Environmental, Health and Safety*) et l'ACV, Analyse du Cycle de Vie (LCA – *Life-cycle assessment*). Un solvant est considéré comme « vert » s'il obtient une faible valeur de ces deux indicateurs. Le coefficient d'environnement santé et sécurité (ESS) consiste à mesurer, pour chacun des solvants, le degré d'explosion/auto-inflammation et de décomposition de la molécule pour l'aspect sécurité, la toxicité chronique et aigüe ainsi que l'irritation pour l'aspect santé, et enfin la persistance dans l'environnement ainsi que le danger dans l'air et l'eau pour établir son impact environnemental. Chaque catégorie est notée entre 0 (pas de danger) et 1 (danger). L'estimation du cycle de vie (ACV) est basée sur la production pétrochimique du composé et le traitement nécessaire en fin de procédé, soit le recyclage par distillation, soit la destruction par incinération. Le calcul est ensuite donné par DCE.kg^{-1}, Demande Cumulée en Energie (CED – *Cumulative Energy Demand*) par kilogramme de solvant. Par conséquent, d'après ce modèle, l'eau a ces deux indicateurs à 0. Le modèle examiné sur 26 solvants purs et mélangés à 10%vol. dans l'eau est donné en **Figure 69**.

Les résultats révèlent que les solvants considérés comme les plus « verts », c'est à dire présentant les plus faibles valeurs des indicateurs ESS et ACV, sont le méthanol et l'éthanol ainsi que l'acétate de méthyle. A l'inverse, le formaldéhyde, les acides formique et acétique, le dioxane et l'acétonitrile sont les molécules les moins recommandées.

Cette estimation a également été effectuée pour quatre mélanges binaires H_2O : ROH avec ROH = MeOH, EtOH, 1-PrOH et 2-PrOH (**Figure 69**). Pour un mélange H_2O : MeOH (90 : 10), l'indicateur ESS est passé de 2,7 à 0,2 et l'ACV de 19 à 7 par rapport au MeOH pur. De même pour un mélange H_2O : EtOH (90 : 10), les indicateurs ESS et ACV ont respectivement chuté de 2,6 à 0,2 et de 18 à 8 DCE.kg^{-1}. Ainsi, le mélange aqueux diminue drastiquement ces indicateurs et permet de considérer que l'ajout d'un solvant alcoolique (10%vol.) dans l'eau n'entraîne pas de fort impact environnemental.[155]

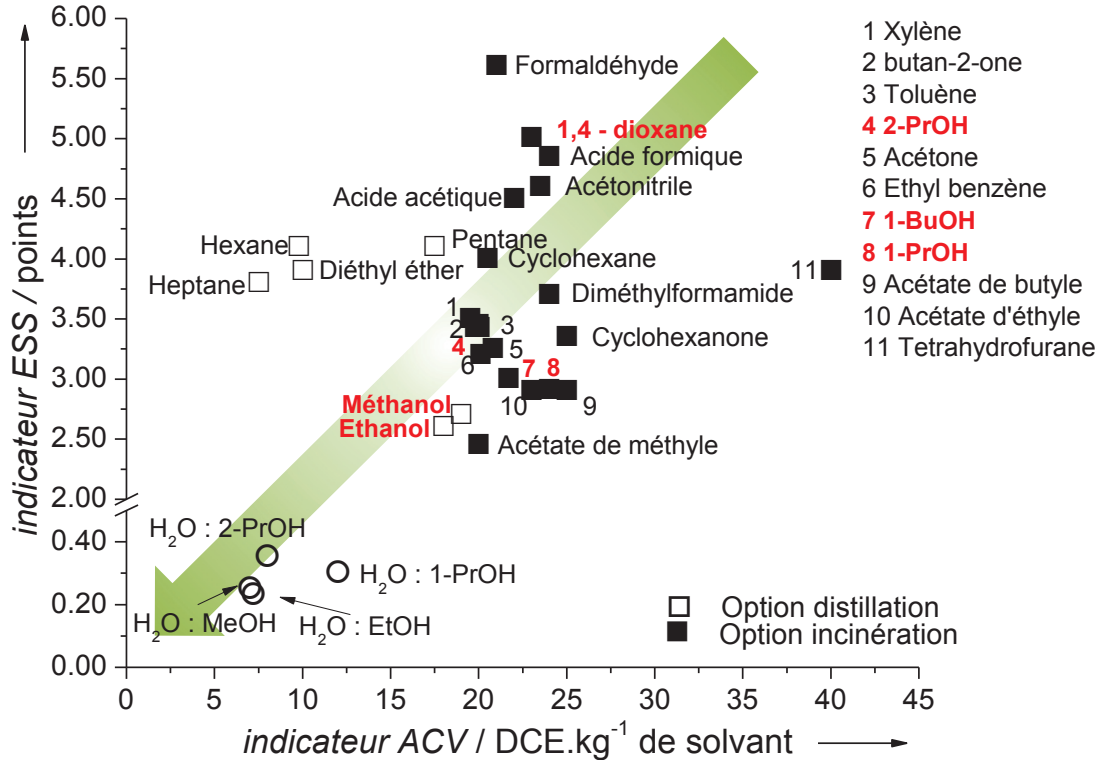


Figure 69 : L'estimation environnementale (ESS) en fonction de l'analyse du cycle de vie (ACV) de 26 composés purs et mélangés à 10%vol. dans l'eau, adapté de Fischer *et coll.*[155] En rouge les composés étudiés dans ce chapitre dans les mélanges aqueux utilisés comme solvants.

L'étude s'est donc portée sur quatre solvants alcooliques primaires (MeOH, EtOH, 1-PrOH et 1-BuOH) et un secondaire (2-PrOH). Bien que son indicateur ESS soit mauvais, le 1,4-dioxane a été également étudié afin de comparer l'effet du moment dipolaire sur la réaction d'hydrogénolyse du xylitol. L'ensemble des données physico-chimiques ainsi que leurs indicateurs ESS et ACV sont exposés dans le **Tableau 33**.

Tableau 33 : Données physico-chimiques des composés étudiés dans ce chapitre dans les mélanges aqueux utilisés comme solvants.[9]

Solvant	Type	ESS / ACV[155]	Volume molaire à 20°C [mL/mol]	Constante diélectrique à 20°C / moment dipolaire [D]	Point ébullition [°C]	H_{vap} [kJ/mol]	Tension de surface [mN/m]	Pression de vapeur à 25°C [kPa]
Eau	protique	0 / 0	18,1	80,1 / 1,85	100	40,65	72,0	3,2
MeOH	protique	2,7 / 19	40,5	33,0 / 1,70	64,5	35,21	22,1	16,0
EtOH	protique	2,6 / 18	58,4	25,3 / 1,69	78,2	38,56	22,0	7,9
1-PrOH	protique	2,9 / 24	74,7	20,8 / 1,55	97,0	41,44	23,3	2,8
2-PrOH	protique	3,4 / 20	76,5	20,2 / 1,58	82,2	39,85	21,0	6,0
1-BuOH	protique	3,0 / 22	91,0	17,8 / 1,66	117,6	43,29	25,0	0,8
1,4-dioxane	aprotique	5,0 / 22	85,2	2,2 / 0	101,2	34,16	32,7	5,0

II Effet de la polarité d'un solvant à 10%vol. dans l'eau

II.1 Solvant aprotique et apolaire : 1,4-dioxane

La réaction d'hydrogénolyse du xylitol (15 g ; 10%pds.) est réalisée dans 135 mL de solvant composé de 10% en volume de 1,4-dioxane (14 mL) et de 90%vol. d'eau (121 mL) en présence du catalyseur 2,6%Ru/MnO(5,4%)/C (0,5 g) préparé par la méthode d'imprégnation successive (Chapitre 2) et avec les mêmes caractéristiques structurales développées dans le Chapitre 4. Les deux solvants sont miscibles. Le protocole et les conditions expérimentales de température et de pression restent identiques (200°C, 60 bar H_2).

La consommation éventuelle du solvant est quantifiée par analyse CLHP. Les résultats obtenus (a) dans l'eau et (b) dans le mélange H_2O : 1,4-dioxane (90 : 10) sont présentées en **Figure 70**.

Pour les deux réactions la conversion du xylitol atteint 80% après 9 h de réaction et elle est totale après 30 h. Le 1,4-dioxane possède une tension de surface et une constante diélectrique plus faible que l'eau ainsi qu'un moment dipolaire nul (**Tableau 33**). Cependant, l'ajout de ce solvant apolaire à 10%vol. dans l'eau n'a pas d'effet sur l'activité catalytique.

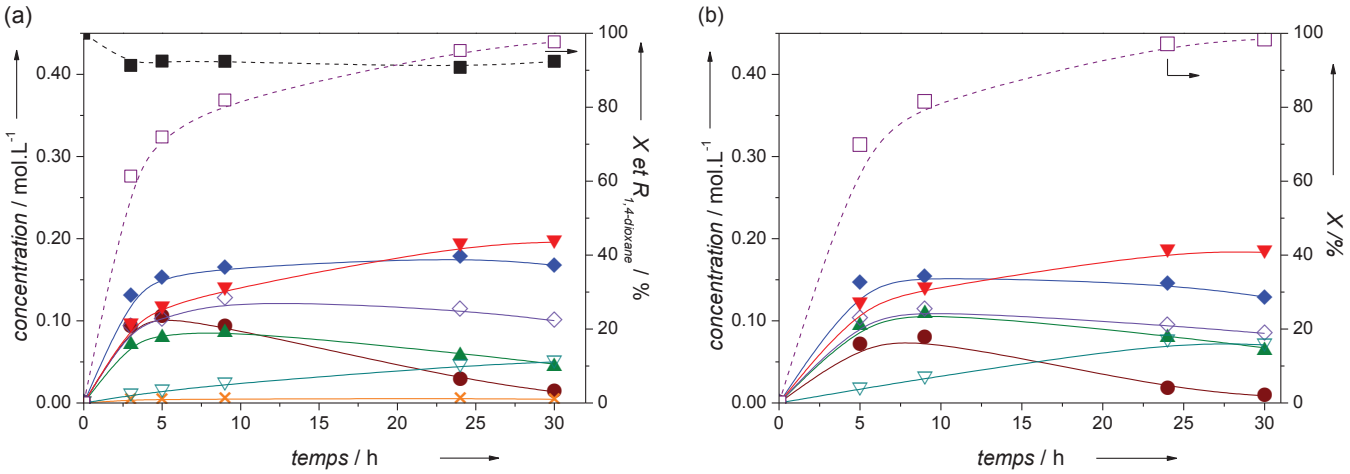


Figure 70 : Hydrogénolyse du xylitol en présence du catalyseur Ru/MnO/C : (a) mélange binaire H_2O : 1,4-dioxane (90 : 10) ; (b) 100% H_2O. X : conversion du xylitol ; $R_{1,4\text{-dioxane}}$: rapport du 1,4-dioxane restant sur initialement introduit dans le mélange ; (-■-) $R_{1,4\text{-dioxane}}$; (-□-) X ; (●) arabitol ; (▲) C_4 alditols (THR + ERY) ; (▽) BDO ; (◇) GLY ; (▼) PG ; (◆) EG ; (✖) LA. Conditions : xylitol 0,7 mol.L^{-1} (10%pds.) ; 135 mL solution ; 0,5 g 2,6%Ru/MnO(5,4%)/C ; 60 bar H_2 ; 200°C.

Le profil des produits formés est également identique. L'ensemble des concentrations en produits augmente jusqu'à 80% de conversion du xylitol. Au-delà, celles en EG, en GLY et en alditols C_4 diminuent légèrement, passant respectivement de 0,16, 0,12 et 0,08 mol.L^{-1} à 0,15, 0,10 et 0,05 mol.L^{-1} après 30 h, tandis que celles en PG et BDO continuent d'augmenter jusqu'à respectivement 0,20 et 0,05 mol.L^{-1}. La teneur en arabitol diminue fortement après 80% de conversion et disparaît à conversion totale. La concentration en LA reste très faible et inchangée (0,0045 mol.L^{-1}).

Le 1,4-dioxane est relativement stable pendant la réaction avec seulement 10% de perte dans la phase liquide après 30 h de réaction (**Figure 70.a**). Une dégradation des liaisons R'-O-R du 1,4-dioxane pour former des alcools R'-OH et R-OH, voire des alcanes R'-H et R-H est pourtant possible mais non détectée dans la phase liquide.

En conséquence, l'ajout de 10% en volume de 1,4-dioxane n'a pas d'effet sur la réaction d'hydrogénolyse du xylitol. L'activité catalytique, mais également la distribution des produits, reste inchangée au cours du temps, suggérant qu'aucune compétition d'adsorption entre l'eau et le 1,4-dioxane ou le solvant et le xylitol ne se produit à la surface du catalyseur. Une faible dégradation du 1,4-dioxane est observée (10% après 30 h). La stabilité chimique du catalyseur reste la même ; la lixiviation du Mn est de 70% en fin de réaction. L'intérêt d'un mélange d'eau

avec 10%vol. d'un solvant apolaire et aprotique possédant une faible tension de surface est donc limité, le 1,4-dioxane ne jouant qu'un rôle de solvant « spectateur » pendant la réaction.

II.2 Solvant protique : alcool R-OH

Des mélanges H_2O : R-OH (90 : 10) avec les alcools primaires ont été testés comme solvant dans les mêmes conditions opératoires (200°C ; 60 bar H_2). Les activités et les sélectivités sont reportées dans l'histogramme en **Figure 71** et comparées avec les résultats obtenus dans l'eau seule.

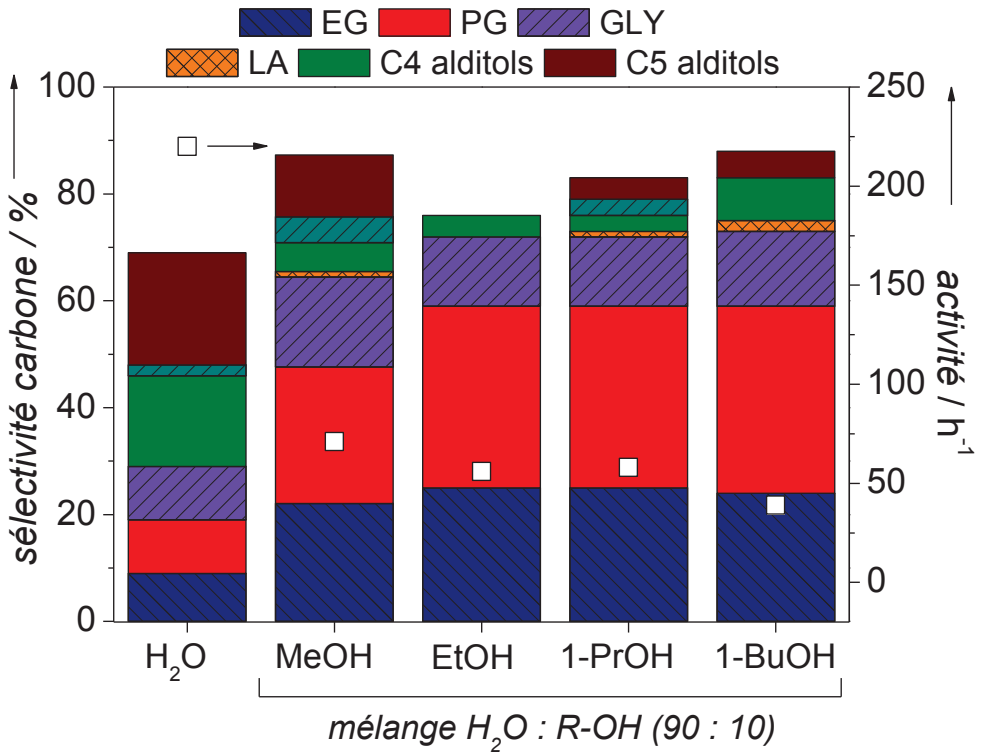


Figure 71 : Hydrogénolyse du xylitol en solvant binaire H_2O : R-OH (90 : 10) en présence du catalyseur Ru/MnO/C. sélectivités déterminées à 60% de conversion (environ 30 h). Conditions : xylitol 0,7 mol.L^{-1} (10%pds.) ; 135 mL solution ; 0,5 g 2,6%Ru/MnO(5,4%)/C ; 60 bar H_2 ; 200°C.

L'activité catalytique de 2,6%Ru/MnO(5,4%)/C est divisée par 3 – 4 dans le solvant H_2O : ROH (90 : 10) par rapport au milieu aqueux seul. Elle passe de 220 h^{-1} dans l'eau à 71 h^{-1} dans le mélange H_2O : MeOH, 56 h^{-1} dans H_2O : EtOH, 57 h^{-1} dans H_2O : 1-PrOH et 39 h^{-1} dans H_2O : 1-

BuOH. L'impact de l'ajout d'un alcool est donc significatif sur la vitesse de réaction qui, cependant, ne varie que faiblement selon l'alcool utilisé. L'activité ne dépend donc surement pas de la polarité du solvant.

Mikkola *et coll*.[141] ont observé au cours de l'hydrogénation d'une solution de xylose (40%pds.) en xylitol en présence d'un catalyseur Ni Raney à 80 – 130°C sous 40 – 80 bar H_2 que l'activité catalytique double dans un mélange H_2O : EtOH (75 : 25) comparée à l'eau seule. Ils ont interprété ce résultat comme l'augmentation de la solubilisation de H_2 dans les solvants alcooliques permettant sa dissociation plus rapide sur les sites actifs de Ni. En effet la solubilisation de H_2 est de 10 à 100 fois plus élevée dans des alcools primaires que dans l'eau (**Annexe 2**). Cependant, dans le cas de notre étude, on travaille à P_{H2} constante, la solubilisation de H_2 dans le solvant n'est pas le facteur limitant. La diminution de l'activité catalytique pourrait être une conséquence de l'adsorption compétitive de l'alcool aliphatique et du xylitol sur les mêmes sites actifs de Ru ou de la formation d'un sous-produit inhibiteur de la réaction.

Alors que l'activité catalytique baisse très fortement, les sélectivités en glycols augmentent dans le mélange eau : R-OH. Pour le mélange H_2O : MeOH, la sélectivité en EG double, passant de 9% à 20%, ainsi que celle en PG qui augmente de 10% à 25%, tandis que les sélectivités en GLY et en BDO se maintiennent respectivement autour de 12% et 5%. A l'inverse, les productions d'alditols C_4 et C_5 chutent avec une sélectivité cumulée de 10% au lieu de 38% dans l'eau seule. Les bilans carbone à partir des analyses CLHP des mélanges eau : ROH montrent également une très faible perte de carbone dans la phase liquide suggérant une faible production de produits en phase gaz. En présence du solvant organique il n'est pas possible de mesurer le COT de la phase liquide et de confirmer le bilan carbone obtenu par CLHP.

L'utilisation des trois autres mélanges H_2O : R-OH (EtOH, PrOH, BuOH) améliore encore les sélectivités en glycols observées avec le MeOH. En effet, des rendements plus importants en glycols et plus faibles en alditols C_4 et C_5 et BDO sont obtenus ; le rendement en GLY est stable. La quantification de l'arabitol du test catalytique en présence du mélange H_2O : EtOH n'a pas pu être faite car l'EtOH et l'arabitol sont co-élués sur la colonne Rezex Ca^{2+}. En revanche, l'EtOH a pu être quantifié avec la colonne Rezex H^+.

En résumé, l'ajout d'un solvant alcool primaire diminue l'activité catalytique, jusqu'à 60 h^{-1} mais favorise considérablement le rendement en glycols et GLY, avec une sélectivité cumulée qui atteint 60 – 80%, tout en évitant la production des co-produits comme les alditols C_4 et C_5 et les

produits en phase gaz issus des réactions d'épimérisation et de décarbonylation en cascade du xylitol. La longueur de chaîne carbonée de l'alcool n'a pas ou très peu d'effet sur l'activité et la distribution des produits, à une légère exception en présence du MeOH. La stabilité du catalyseur est tout aussi faible qu'en présence d'eau seule puisque le passage de Mn en solution en fin de réaction est de 75%, quel que soit le mélange utilisé. Malgré cela, la lixiviation du Ru est toujours en dessous de la limite de détection de l'ICP-OES (< 0,2 mg.L^{-1}).

Les suivis cinétiques des tests catalytiques en présence des quatre différents mélanges binaires ainsi que de la disparition du solvant dans le milieu liquide sont présentés en **Figure 72**.

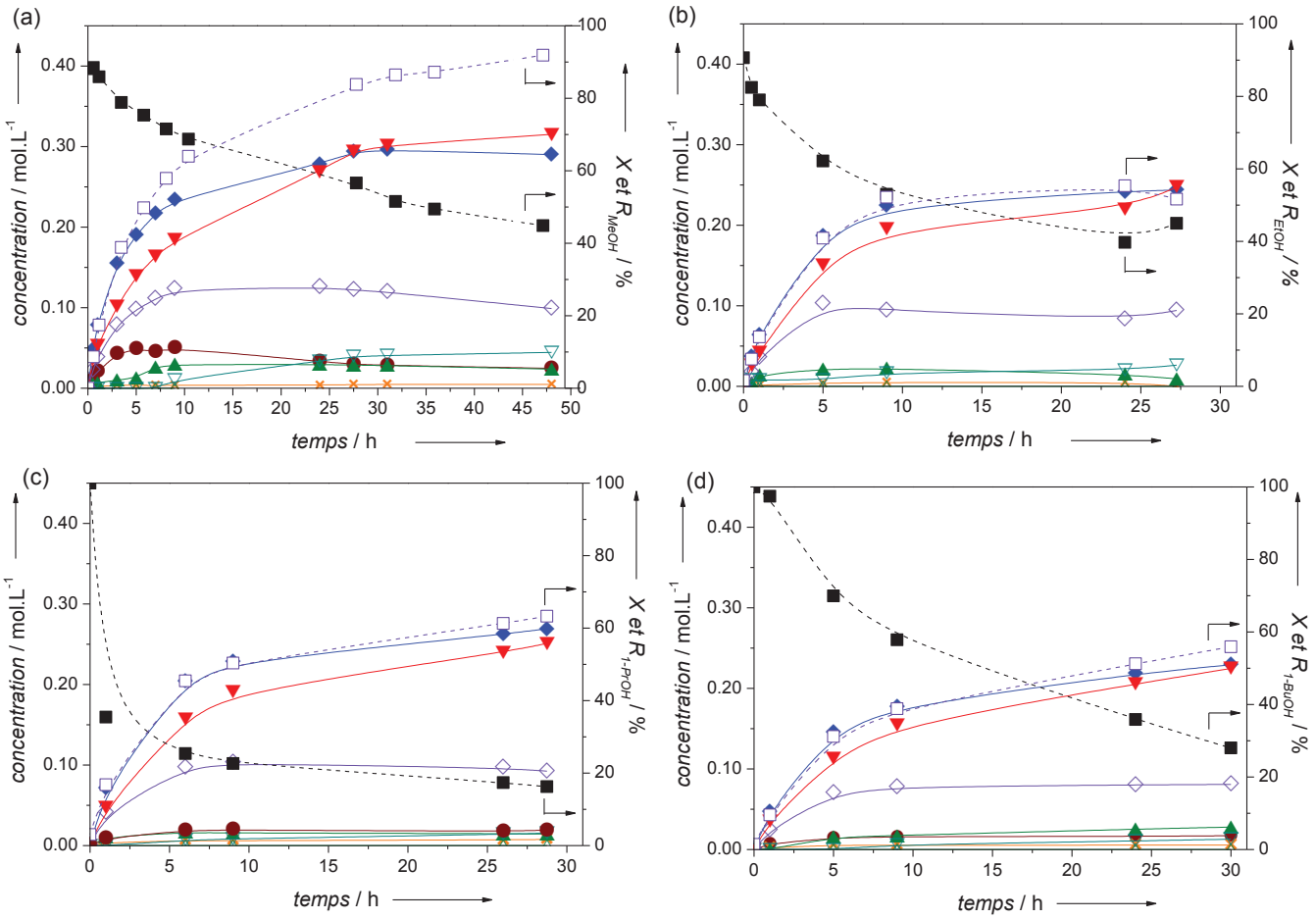


Figure 72 : Suivis cinétiques de l'hydrogénolyse du xylitol dans le solvant H_2O : R-OH (90 :10) en présence du catalyseur Ru/MnO/C avec R-OH : (a) MeOH, (b) EtOH, (c) 1-PrOH, (d) 1-BuOH. X : conversion du xylitol ; $R_{R\text{-}OH}$: rapport du R-OH restant sur initialement introduit dans le mélange ; (-■-) $R_{R\text{-}OH}$; (-□-) X ; (●) arabitol ; (▲) thréitol ; (▽) BDO ; (◇) GLY ; (▼) PG ; (◆) EG ; (✖) LA. Conditions : xylitol 0,7 mol.L^{-1} (10%pds.) ; 135 mL solution ; 0,5 g 2,6%Ru/MnO(5,4%)/C ; 60 bar H_2 ; 200°C.

La production des glycols et du GLY se détache par rapport à celle des autres produits comme l'arabitol et le thréitol. Cependant, deux inconvénients majeurs à l'utilisation des mélanges binaires R-OH : H_2O apparaissent :

i. D'importantes pertes d'alcools sont observées en phase liquide. Déjà, pendant la chauffe, une forte proportion du solvant n'est plus dosée, en grande quantité avec PrOH (60%) et dans une moindre mesure avec MeOH et EtOH (10%). Ceci est certainement dû à une vaporisation de l'alcool en phase gaz au sein du réacteur mais aussi à une évaporation pendant les prélèvements des échantillons. La quantité de solvant continue ensuite de diminuer. En fin de réaction, la perte est de 55% pour MeOH et EtOH, 83% pour PrOH et 72% pour BuOH, qui n'est pas en lien avec leur volatilité. A noter que cette disparition de l'alcool au cours de la réaction peut entraîner une augmentation des concentrations des réactifs et produits analysés en solution, et donc une diminution de la conversion du xylitol et une augmentation des sélectivités. Ces variations peuvent toutefois être négligées, puisque la concentration volumique de l'alcool en solution aqueuse n'est que de 10%vol.
ii. Une désactivation du catalyseur est observée. La conversion du xylitol est fortement ralentie, après 9 h, dans les mélanges avec EtOH, PrOH et BuOH jusqu'à atteindre un pseudo-palier où le xylitol n'est plus consommé. La production des glycols et la perte de solvant suivent les mêmes tendances. Une désactivation catalytique intervient dans le milieu réactionnel. Par conséquent, les sélectivités sont comparées à 60% de conversion au lieu de 80% précédemment. L'activité initiale étant calculée dans les premières heures de la réaction, elle n'est pas impactée par cette désactivation.

La désactivation peut être liée à plusieurs facteurs tels que des modifications texturales ou l'empoisonnement de sites actifs.[156] L'analyse aux rayons-X des catalyseurs usés révèle une légère augmentation de la taille des cristallites de Ru des catalyseurs dans tous les cas. Il est alors probable que l'alcool soit à l'origine de cette désactivation. Comme pour le xylitol, l'alcool (R-H_2C-OH) peut être chimisorbé et déshydrogéné à la surface du Ru pour donner des aldéhydes. Or, les aldéhydes, du formaldéhyde au butanal, n'ont été observés ni dans la phase liquide, ni dans la phase gaz. Une décarbonylation rapide des aldéhydes en alcanes dans la phase gaz n'est pas exclue, mais ceci n'explique pas la désactivation du catalyseur. Par conséquent, deux hypothèses expliquant la désactivation se détachent : (i) un empoisonnement des sites actifs de Ru par les espèces intermédiaires hydroxyalkyle (R-HC*-OH) ou alkoxy (R-H_2C-O*) adsorbées, (ii) la réaction du solvant alcool avec un intermédiaire réactionnel.

Des études théoriques en DFT de déshydrogénation d'un alcool primaire (MeOH, EtOH, 1-PrOH) à la surface de métaux nobles (Pt ; Ru) montrent que l'étape de désorption de l'alkoxy à la surface du site métallique est l'étape limitante.[157–159] Ces composés adsorbés empêcheraient l'accès du xylitol aux sites de Ru. Par ailleurs, sur la surface Ru (0001), les énergies d'adsorption des intermédiaires hydroxyalkyle et alkoxy à partir des aldéhydes C_1-C_4 sont sensiblement similaires[160] expliquant l'observation de l'empoisonnement catalytique quel que soit l'alcool aliphatique utilisé (hypothèse (i)), à l'exception du méthoxy issu de MeOH qui possède une énergie d'adsorption plus élevée, mais qui a tendance à former du CO qui empoisonne la surface de Ru.[157] Or, la désactivation du catalyseur est faible en présence du mélange H_2O : MeOH et aucune présence de CO n'est détectée en phase gazeuse suggérant que CO n'est pas formé. Une forte quantité de CH_4 est observée dans la phase gaz. Dans l'hypothèse où le méthoxy est formé, il est converti par hydrogénolyse C-O en CH_4 qui migre en phase gaz, ce qui expliquerait la plus faible désactivation observée dans le mélange H_2O : MeOH.

En parallèle, l'aldéhyde ou l'alcool peut réagir avec un intermédiaire de la réaction (hypothèse (ii)). Iglesias *et coll*.[161] ont observé pendant la déshydratation du xylose dans le solvant MeOH ou EtOH à 150°C que l'intermédiaire acétal alkyl xyloside est formé rapidement avant d'être transformé bien plus lentement en furfural (**Figure 73**). Dans notre étude, il se pourrait alors que l'éther ainsi formé bloque l'accès du xylitol au Ru même en très faible quantité dans le milieu réactionnel. Notons qu'il n'est pas détecté par les techniques d'analyse utilisées.

Figure 73 : Possible co-produit formé à partir de l'intermédiaire xylose (forme pyranose) en présence d'un solvant (H_2O : R-OH).

Nous nous sommes donc intéressés aux différents facteurs pouvant influencer la désactivation catalytique. Dans un premier temps, l'utilisation du MeOH comme alcool primaire a été privilégiée car sa désactivation est plus faible et plus lente au cours de la réaction. De plus, pour des raisons pratiques, le méthyl-xyloside est disponible commercialement sous l'anomère méthyl β-D-xylopyranoside.

III Impact du solvant ROH et des intermédiaires sur la désactivation catalytique

L'étude de l'influence du MeOH dans la réaction d'hydrogénolyse du xylitol s'est déroulée en plusieurs étapes. Des tests catalytiques avec et sans xylitol, en présence des catalyseurs monométalliques Ru/C et Ru/MnO/C ont été effectués dans un mélange MeOH : H_2O (10 : 90). La teneur en MeOH, dans le mélange MeOH : H_2O, a ensuite été variée afin d'étudier son impact sur l'activité catalytique, et la distribution des produits et sur la désactivation catalytique. Enfin des tests avec des intermédiaires réactionnels ont permis d'identifier l'origine de l'empoisonnement.

III.1 Effet des catalyseurs sur la consommation du MeOH

La **Figure 74** rassemble les résultats de la consommation du MeOH dans un mélange H_2O : MeOH (90 : 10) sur 2,8%Ru/C et 2,6%Ru/MnO(5,4%)/C en présence et en l'absence de xylitol (**Figure 74.a**) et de la conversion du xylitol dans l'eau ou dans un mélange H_2O : MeOH (90 : 10) sur 2,8%Ru/C et 2,6%Ru/MnO(5,4%)/C (**Figure 74.b**). Quel que soit le test, une perte de 10% de MeOH est observée à t_0, après chauffage de 45 min.

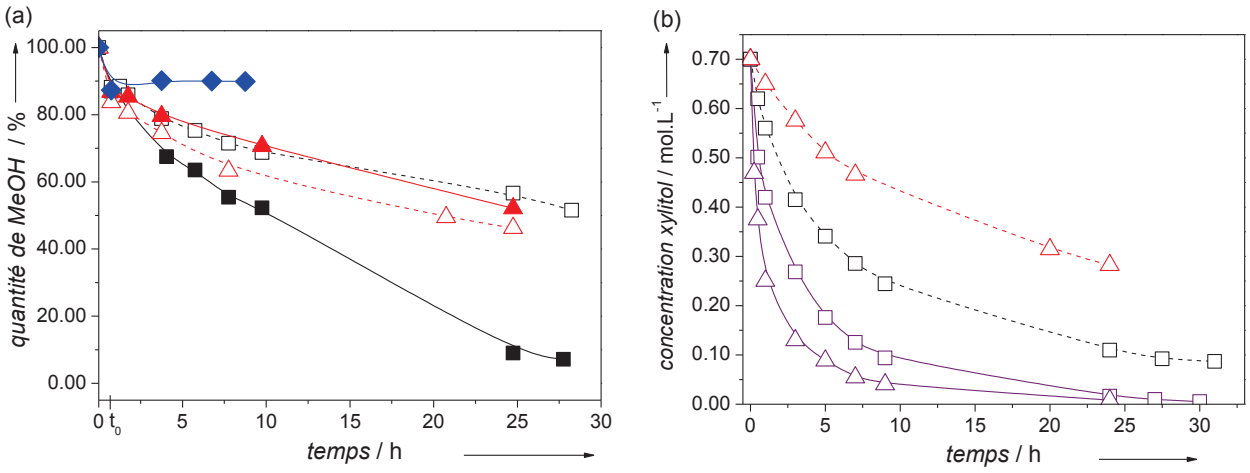


Figure 74 : Effet des catalyseurs sur (a) la consommation du MeOH dans un mélange H_2O : MeOH (90 : 10) en présence et en l'absence de xylitol et (b) la conversion du xylitol dans 100%H_2O ou dans un mélange H_2O : MeOH (90 : 10). (- -△- -) Ru/C + xylitol ; (-▲-) Ru/C ; (- -□- -) Ru/MnO/C + xylitol ; (-■-) Ru/MnO/C ; (-◆-) MnO/C ; (-□-) Ru/MnO/C + xylitol dans H_2O ; (-△-) Ru/C + xylitol dans H_2O. Conditions : xylitol (10%pds.) dans (a) mélange H_2O : MeOH (90 : 10) : MeOH 14 mL et H_2O 121 mL et (b) mélange H_2O : MeOH (90 : 10) ou 135 mL H_2O ; 0,5 g catalyseur ; 60 bar H_2 ; 200°C.

Dans les conditions réactionnelles, MnO/C n'est pas actif pour la transformation du MeOH (**Figure 74.a.**◆) comme observé précédemment avec le xylitol (**Tableau 29**). En revanche, en présence de Ru, et ce quel que soit le système catalytique, le MeOH est converti entre 50 et 90% après 24 h de réaction. Cependant, Ru/C et Ru/MnO/C se comportent différemment en présence ou non de xylitol. Il y a peu de différence pour Ru/C (**Figure 74.a**. ▲ et △). En revanche, pour Ru/MnO/C, la conversion du MeOH est beaucoup plus importante lorsqu'il n'y a pas de xylitol dans le milieu (**Figure 74.a.**■). Par ailleurs, comme déjà mentionné, la vitesse de conversion du xylitol est affectée par la présence ou non de MeOH dans le milieu (**Figure 74.b**). Quel que soit le catalyseur, la vitesse diminue, mais avec une amplitude plus importante en présence de Ru/C (17 fois plus lent) (**Figure 74.b.**△) que de Ru/MnO/C (3 fois plus lent) (**Figure 74.b.**□). Ces différences suggèrent la présence de sites actifs distincts sur les deux systèmes catalytiques avec une affinité variable pour MeOH et le xylitol. L'influence du pourcentage de MeOH a ensuite été étudiée.

L'étude de l'influence du pourcentage de MeOH dans le mélange binaire MeOH : H_2O permettrait d'examiner plus profondément le rôle du solvant sur la réaction d'hydrogénolyse du xylitol en présence de Ru/MnO/C.

III.2 Influence du pourcentage de MeOH dans le mélange MeOH : H_2O

L'hydrogénolyse du xylitol en présence de Ru/MnO/C a été effectuée dans trois mélanges avec des pourcentages volumiques de MeOH différents : 5% ; 10% et 20% (7 ; 14 et 27 mL pour 135 mL de solution). Les résultats sont comparés sur l'histogramme en **Figure 75**.

L'activité du catalyseur Ru/MnO/C chute de 220 h^{-1} à 90 h^{-1} avec l'ajout de 5%vol. de MeOH dans H_2O et diminue ensuite progressivement avec la teneur en MeOH jusqu'à atteindre 43 h^{-1} à 20%vol. de MeOH dans l'eau. Cette baisse de la vitesse de conversion du xylitol et en accord avec les précédents résultats, à savoir une compétition d'adsorption sur les sites actifs entre MeOH et le xylitol.

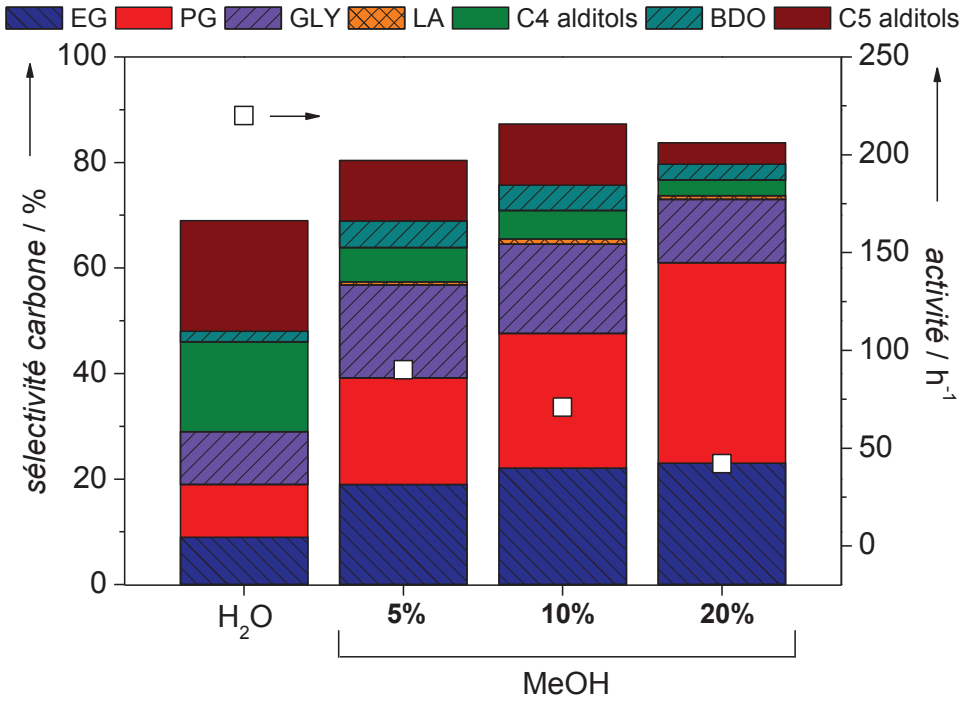


Figure 75 : Hydrogénolyse du xylitol en milieu binaire H_2O : MeOH en présence du catalyseur 3%Ru/MnO(5%)/C. sélectivités déterminées à 60% de conversion. Conditions : xylitol 0,7 mol.L^{-1} (10%pds.) ; 135 mL solution ; 0,5 g 2,6%Ru/MnO(5,4%)/C ; 60 bar H_2 ; 200°C.

Les sélectivités en glycols augmentent avec la teneur en MeOH. Initialement à 19% (EG : 9% et PG : 10%) dans l'eau, elles augmentent à 39% (EG : 19% et PG : 20%) dans 5%vol. de MeOH et continuent de progresser pour atteindre 61% (EG : 23% et PG : 38%) à 20%vol. de MeOH. En parallèle, les sélectivités en alditols C_5 et C_4 diminuent de 21% et 17% à 4% et 3%, et celles en GLY et BDO sont constantes, respectivement à 13% et 5%. La hausse de la teneur en MeOH permet donc de favoriser sensiblement la réaction de rétro-aldolisation, tout en diminuant les réactions concurrentes d'épimérisation et de décarbonylation.

La **Figure 76** représente la consommation du xylitol en fonction du temps pour les trois pourcentages volumiques de MeOH étudiés.

Dans l'eau pure, la conversion du xylitol est totale en 24 h de réaction, tandis que dans les mélanges à 5 et 10%vol. de MeOH, la conversion du xylitol n'est jamais totale. La concentration en xylitol se stabilise après 24 h autour de 0,10 mol.L^{-1} suggérant un début de désactivation du catalyseur. Ce pseudo-palier se produit à plus faible conversion (60%) dans le mélange à 20%vol. de MeOH, pour une concentration en xylitol de 0,30 mol.L^{-1}.

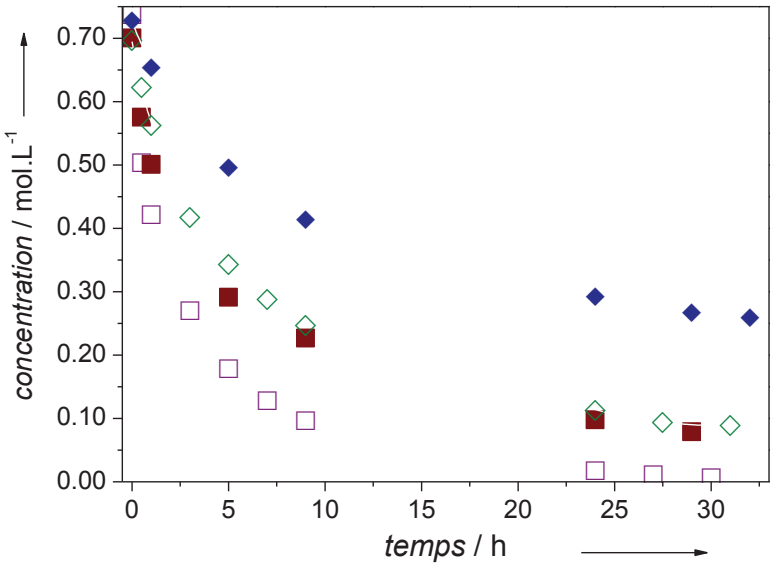


Figure 76 : Comparaison de la consommation du xylitol en présence de 3%Ru/MnO(5%)/C en milieu 100% H_2O (□) ; MeOH : H_2O (5 : 95) (■) ; MeOH : H_2O (10 : 90) (◇) ; MeOH : H_2O (20 : 80) (◆). Conditions : xylitol 0,7 mol.L^{-1} (10%pds.) ; 135 mL solution ; 0,5 g 2,6%Ru/MnO(5,4%)/C ; 60 bar H_2 ; 200°C.

L'analyse ATG sous air du catalyseur usé permet d'observer la perte de carbone chimisorbé.[156,162] Après séchage toute la nuit à 70°C sous flux de N_2, l'analyse thermo-gravimétrique et thermodifférentielle (ATG-ATD) sous air du catalyseur 2,6%Ru/MnO(5,4%)/C usé a été effectuée et les courbes correspondantes après réaction en présence seulement d'eau et en présence du mélange H_2O : MeOH (80 : 20) est exposée en **Figure 77**.

Après réaction dans l'eau seule, le catalyseur Ru/MnO/C subit deux pertes majeures de masses (lignes pleines). L'une de 10% à 80°C accompagnée d'une faible perte de chaleur (courbe ATD), correspond à la désorption des molécules d'eau physisorbées pendant la réaction. La seconde perte de masse majeure (90%) se produit entre 350°C et 425°C et libère une forte quantité de chaleur. Elle correspond à la combustion totale du support en charbon actif composé principalement de carbones poly-aromatiques.[163] En fin d'analyse, seuls Ru et MnO restent, soit environ 7% de la masse initiale.

Après réaction dans le mélange H_2O : MeOH (80 : 20) (pointillés), la perte de masse vers 400°C est toujours présente en raison de la combustion du support de Ru/MnO/C, laquelle libère la même quantité de chaleur. Toutefois, une nouvelle perte de masse de 20% apparaît à 250°C s'accompagnant d'un fort pic de chaleur suggérant une réaction de combustion. Elle peut s'apparenter à la combustion d'oligomères comme proposé par Kozhevnikov *et coll.*[164] lors de la production de coke sur Pd/SiO_2-HPA (*heteropoly acids*) pendant l'oligomérisation du propène en

phase gaz à 200°C pendant 2 h. Par conséquent, du coke dit « mou » composé essentiellement d'oligomères aliphatiques se dépose sur le catalyseur après hydrogénolyse du xylitol en présence du mélange H_2O : MeOH (80 : 20).

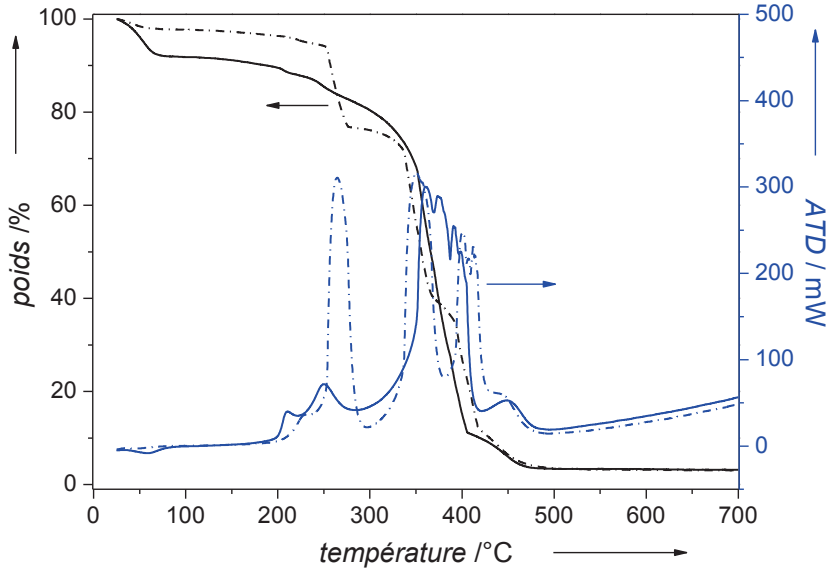


Figure 77 : Courbes ATG-ATD sous air du catalyseur 2,6%Ru/MnO(5,4%)/C après hydrogénolyse du xylitol dans 100%H_2O (lignes) et dans un mélange H_2O : MeOH (80 : 20) (pointillés).

Ce cokage provient donc des espèces intermédiaires issues de l'alcool puisque cette perte de masse n'est pas observée sur ce même catalyseur après usage dans l'eau seule. Une réactivation pourrait donc s'effectuer en calcinant à 300°C le catalyseur. Au-delà, le charbon est partiellement oxydé. L'origine du cokage reste encore à déterminer, puisqu'il peut venir de la déshydrogénation de l'alcool bien que l'aldéhyde ne soit pas détecté dans les conditions réactionnelles ou de la dégradation de l'alkyl xyloside susceptible de se former. Nous avons donc effectué ces réactions en présence d'un aldéhyde et du méthyl xyloside. Le formaldéhyde pur étant gazeux, nous avons préféré étudier l'acétaldéhyde.

III.3 Influence de l'aldéhyde et du méthyl xyloside

Le point d'ébullition de l'acétaldéhyde étant de 20,8°C, le volume de 14 mL a été ajoutée à 10°C à l'eau contenant le xylitol et le catalyseur Ru/MnO/C. Le mélange réactionnel est ensuite

rapidement versé dans l'autoclave qui est ensuite fermé. Malgré ces précautions, une légère perte d'acétaldéhyde a été observée par évaporation. Pour le test en présence de méthyl xyloside (méthyl β-D-xylopyranoside), une faible quantité (1 g) a été ajoutée à la solution aqueuse de xylitol (10%pds.) Le **Tableau 34** montre l'activité et les sélectivités obtenues pour les différents tests.

Tableau 34 : Hydrogénolyse du xylitol dans différents solvants ou en présence de méthyl xyloside en présence du catalyseur Ru/MnO/C.[a]

Milieu [%vol.]	Activité [h^{-1}]	Sélectivité carbone [b] [%]						$R_{composé}$ [d] [%]
		EG	PG	GLY	LA	Produits C_4 [c]	Alditols C_5	
100% H_2O	220	10	12	10	< 1	18	19	-
CH_3-Xylo.[e]	224	12	16	14	< 1	20	18	100
EtOH : H_2O (10 : 90)[f]	56	25	34	13	< 1	4	0	60
CH_3CHO : H_2O (10 : 90)[g]	0	-	-	-	-	-	-	77

[a] Conditions : xylitol 10%pds., 135 mL solution, 0,5 g 2,6%Ru/MnO(5,4%)/C, 60 bar H_2, 200°C ; [b] déterminées à 80% conversion ; [c] THR, ERY, BDO ; [d] $R_{composé}$: rapport du composé restant sur initialement introduit dans le mélange ; [e] CH_3-Xylo. : méthyl xyloside (1 g) dans l'eau ; [f] déterminées à 60% conversion ; [g] CH_3CHO : acétaldéhyde.

L'ajout de méthyl xyloside dans le milieu réactionnel aqueux n'entraîne pas de changement de l'activité catalytique. Elle reste autour de 220 h^{-1} et la conversion du xylitol est totale au bout de 30 h. De même la distribution des produits demeure similaire, avec toutefois une augmentation de la sélectivité cumulée en glycols et GLY qui passe de 32% à 42% et de celle en produits C_4 de 18 à 20%. Ces hausses de sélectivités peuvent s'expliquer par la transformation du méthyl xyloside en glycols également, qui se fait par ailleurs plus rapidement puisque le méthyl xyloside a été totalement consommé après 9 h. Par conséquent, le méthyl xyloside, intermédiaire envisagé dans la désactivation du catalyseur dans le mélange MeOH : H_2O pourrait être formé intermédiairement. Mais étant très réactif, il n'est pas responsable de l'empoisonnement des sites actifs.

Au contraire, en milieu aqueux à 10%vol. d'acétaldéhyde (3 éq. par rapport au xylitol), le catalyseur est devenu totalement inactif pour l'hydrogénolyse. Aucune conversion du xylitol n'est observée au bout de 9 h de réaction. En revanche, 77% de l'acétaldéhyde est consommé après 1 h, la concentration reste ensuite à ce palier. Cette consommation provient (i) de la vaporisation de l'acétaldéhyde en phase gaz, (ii) de la production de coke et (iii) de la production de deux

composés détectés en faibles quantités dans la phase liquide, à savoir l'EtOH obtenu par les réactions d'hydrogénation et de dismutation de type Cannizzaro et l'acide acétique par cette dernière réaction.

Par conséquent, ces résultats montrent que l'empoisonnement catalytique se produit à la fois dans le mélange avec l'alcool primaire et dans celui avec l'aldéhyde suggérant qu'une espèce intermédiaire de ces deux composés est à l'origine du cokage. Par ailleurs, pour des proportions similaires, l'empoisonnement étant amplifié dans le mélange avec l'aldéhyde, il est probable que l'intermédiaire soit préférentiellement formé à partir de l'aldéhyde que de l'alcool. Pour mieux déterminer l'impact de ces composés, il nous a semblé intéressant de comparer l'influence d'un alcool primaire et secondaire dans le mélange binaire sur la réaction.

IV Alcool primaire vs secondaire (1-PrOH et 2-PrOH)

La **Figure 78** présente le suivi de la réaction, ainsi que les sélectivités en fonction de la conversion pour la réaction d'hydrogénolyse du xylitol en présence du catalyseur Ru/MnO/C dans les mélanges 1-PrOH : H_2O (**Figure 78.a**) et 2-PrOH : H_2O (**Figure 78.b**) à (10 : 90).

Le mélange 1-PrOH : H_2O (**Figure 78.a**) conduit à une activité de 58 h^{-1} tandis que le mélange 2-PrOH : H_2O (**Figure 78.b**) conduit à une activité de 148 h^{-1}, proche de l'activité en présence d'eau seule (220 h^{-1}). La distribution des produits est également différente. Déterminées à 60% de conversion, les sélectivités en glycols et GLY atteignent 70% en présence du mélange 1-PrOH : H_2O, tandis qu'elles ne sont que de 45% pour le mélange 2-PrOH : H_2O. Les sélectivités cumulées en co-produits thréitol et arabitol sont de 8% dans 1-PrOH : H_2O, tandis qu'elles sont de 20% dans le mélange 2-PrOH : H_2O. En présence de 1-PrOH, la réaction majoritaire est donc la réaction de rétro-aldolisation avec une faible dégradation d'EG, puisque le ratio molaire des produits C_3/C_2 est de 1,25. A l'inverse, avec 2-PrOH, les sélectivités sont semblables à celles obtenues dans de l'eau seule avec un ratio C_3/C_2 un peu plus élevée (1,45) en raison d'une plus forte compétition entre, d'un côté les réactions de décarbonylation et d'épimérisation, et de l'autre celle de rétro-aldolisation.

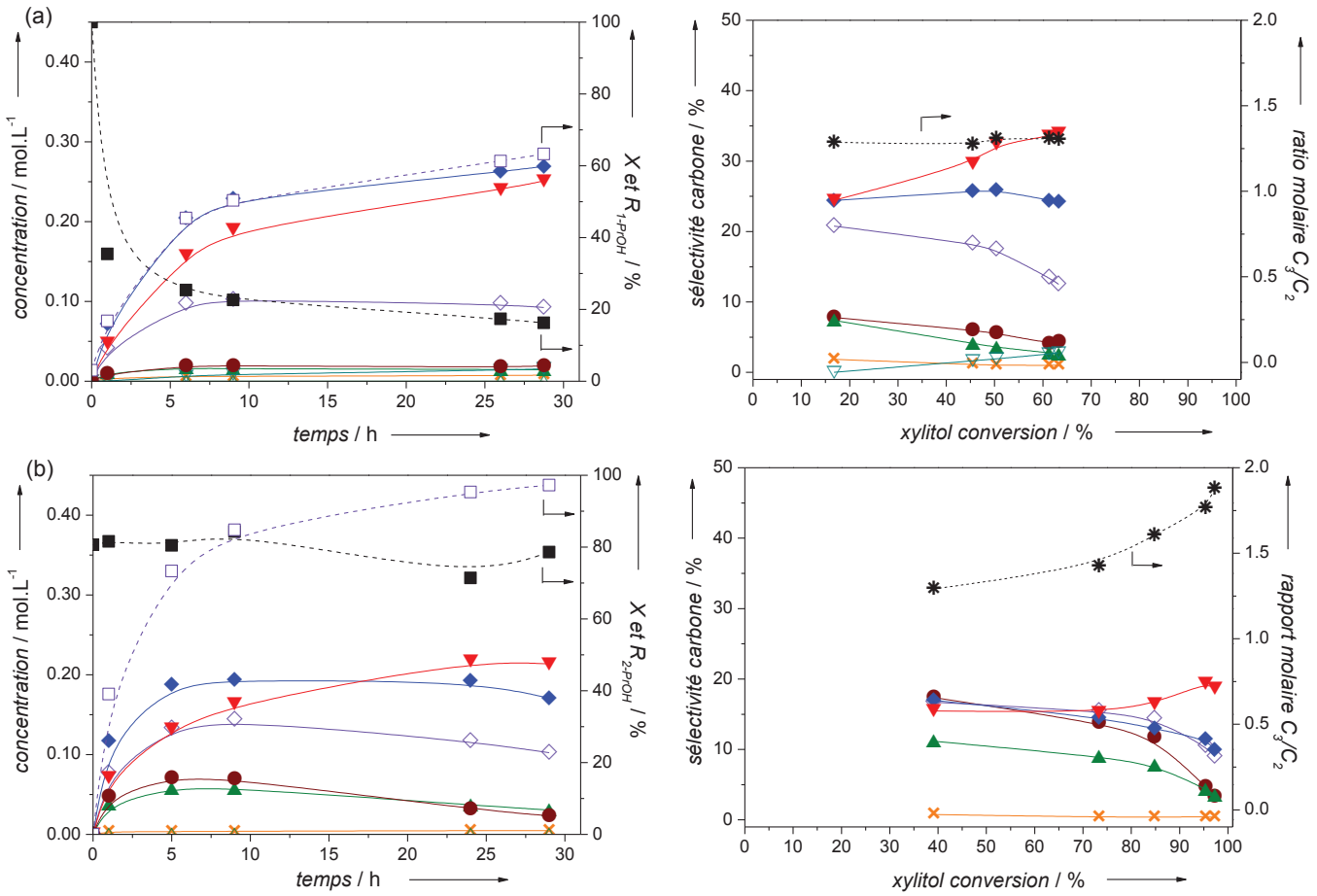


Figure 78 : **Suivis cinétiques de l'hydrogénolyse du xylitol en milieu binaire H_2O : R-OH (90 : 10) en présence du catalyseur 3%Ru/MnO(5%)/C avec R-OH : (a) 1-PrOH, (b) 2-PrOH.** X : conversion du xylitol ; $R_{R\text{-}OH}$: rapport du R-OH restant sur initialement introduit dans le mélange ; (-■-) $R_{R\text{-}OH}$; (-□-) X ; (●) arabitol ; (▲) thréitol ; (▽) BDO ; (◇) GLY ; (▼) PG ; (◆) EG ; (✖) LA ; (✱) rapport molaire des produits C_3/C_2. Conditions : xylitol 0,7 mol.L^{-1} (10%pds.) ; 135 mL solution ; 0,5 g 2,6%Ru/MnO(5,4%)/C ; 60 bar H_2 ; 200°C.

Dans le solvant 2-PrOH : H_2O aucune désactivation du catalyseur n'est observée avec une conversion du xylitol quasi-totale après 30 h, tandis que dans le mélange 1-PrOH : H_2O la conversion du xylitol tend vers un palier autour de 60%. L'analyse ATG sous air de Ru/MnO/C après réaction dans 2-PrOH : H_2O montre l'absence d'espèces carbonées en surface contrairement au catalyseur après réaction dans 1-PrOH-H_2O. La nature de la fonction alcool a donc un fort impact sur le profil de conversion du xylitol. Une faible perte de 2-PrOH (environ 20%) est observée principalement pendant la montée en température. Des traces d'acétone sont également détectées transitoirement dans la phase liquide. Ceci confirme que l'alcool du solvant subit une réaction de (dés)hydrogénation par les sites métalliques. En accord avec la bibliographie, l'acétone est plus rapidement hydrogénée en isopropanol que les aldéhydes en alcools sur les métaux nobles.[165,166]

Par ailleurs, nous avons examiné l'impact de l'acétone dans le milieu aqueux à 10%vol. en présence du xylitol et du catalyseur Ru/MnO/C. L'acétone est rapidement hydrogénée, aucune trace n'est plus détectée après 5 h et du 2-PrOH est formé en solution. De plus, aucune désactivation du catalyseur ne se produit au cours de la réaction. Ceci confirme la capacité de l'acétone à s'hydrogéner en 2-PrOH et à ne pas former d'oligomères en surface du catalyseur. En effet, comme proposé par Alcala *et coll*.[167], nous proposons que la déshydrogénation du α-H lié au carbone du groupe carbonyle des aldéhydes adsorbés conduit à la formation d'un oxamétallacycle avec le Ru, qui serait ensuite le précurseur d'un cokage. Cet α-H n'est pas présent sur l'acétone ; en lieu et place de celui-ci, un carbone portant un méthyle est présent, c'est-à-dire une liaison C-C plus difficile à rompre.

En résumé, l'ajout d'un solvant tel que 1,4-dioxane, 2-PrOH et acétone à hauteur de 10%vol. dans l'eau a peu d'impact aussi bien sur la vitesse d'hydrogénolyse du xylitol que sur la sélectivité en différents produits. En revanche, la présence d'un alcool primaire conduit à une diminution importante de la vitesse initiale, celle-ci étant d'autant plus importante que la longueur de la chaîne augmente (MeOH < EtOH < 1-PrOH < 1-BuOH). Dans les conditions réactionnelles mises en œuvre, la déshydroxylation des alcools primaires peut conduire à la formation d'aldéhyde (voire d'acide). Ceux-ci ne sont jamais analysés, néanmoins ils peuvent se former et être rapidement transformés notamment pour conduire à la production de coke qui pourrait être responsable de la désactivation observée des catalyseurs. La totale inactivité du catalyseur en présence de 10%vol. d'acétaldéhyde, ainsi que l'analyse ATG du catalyseur usé montrant la présence d'un coke oligomérique dans le cas du MeOH, donnent des éléments supplémentaires à cette proposition.

Nous pouvons donc proposer en **Figure 79** un chemin réactionnel de la dégradation des alcools primaire et secondaire ainsi que de l'aldéhyde expliquant l'empoisonnement du Ru seulement en présence des alcools primaires et de l'aldéhyde.

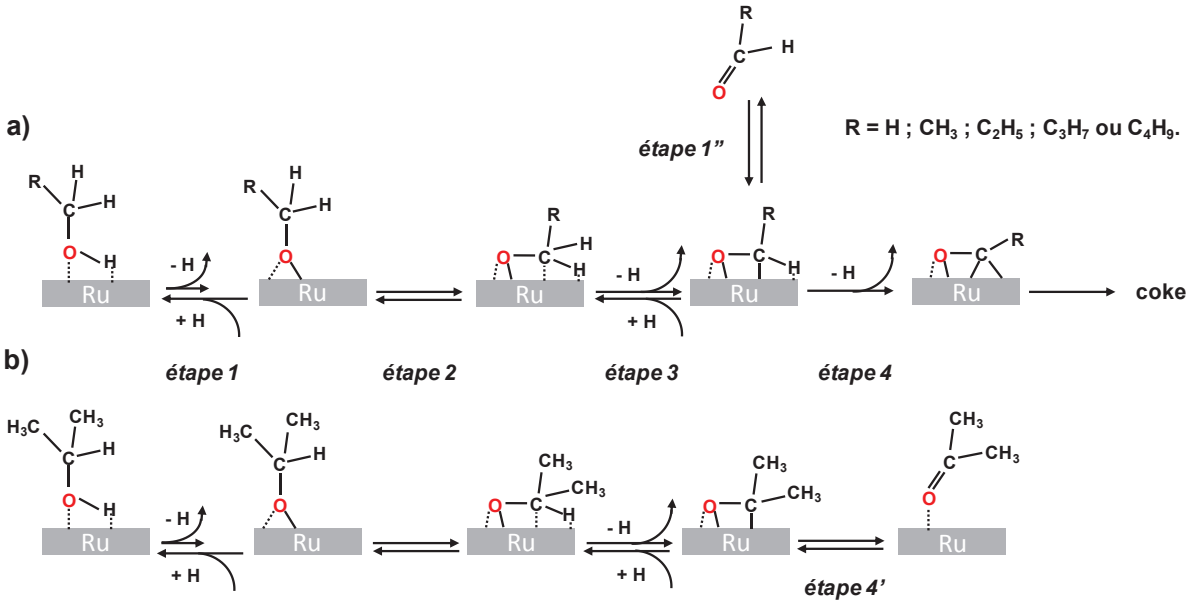


Figure 79 : Chemins réactionnels proposés pour les réactions de (dés)hydrogénation sur Ru des alcools (a) primaires et (b) secondaires provoquant l'empoisonnement du catalyseur. Les molécules de H_2O et de H_2 dissocié ne sont pas affichées par souci de clarté.

Le mode d'adsorption de l'alcool est indépendant de la nature primaire ou secondaire de l'alcool. La formation de l'alkoxy adsorbé est favorisée avec la formation d'une liaison C-O et perte d'un atome d'hydrogène (**étape 1**).[160,168] La molécule d'eau chimisorbée sur Ru n'est pas exposée en **Figure 79** mais il a été montré qu'elle stabilisait l'alkoxy adsorbé en créant des interactions H-O.[168] L'alkoxy adsorbé se positionne en position parallèle (**étape 2**) avec la surface et une liaison σ (C-Ru) est formée en cédant l'un des deux atomes d'hydrogène en position α (**étape 3**). Il se crée alors un oxamétallacycle $\eta^1\eta^2$(C,O). L'énergie d'adsorption de ce composé est similaire pour les composés formés à partir des alcools primaires et secondaires.[160] Cependant, selon le type d'alcool le chemin réactionnel diffère à partir de cette étape. Pour les secondaires, le carbone du carbonyle est désorbé de la surface de Ru pour former une cétone (**étape 4'**) qui, de manière réversible, passe en solution et se transforme à nouveau en alcool secondaire sur Ru (**Figure 79.b**). Pour les primaires, la rupture de la liaison C-H conduit à l'élimination du deuxième hydrogène et à la formation d'un complexe moins labile que la cétone (**étape 4**). Ce dernier peut polymériser ensuite en oligomères aliphatiques, ce qui conduit à l'empoisonnement du Ru.

Ainsi, selon la nature de l'alcool utilisé, le comportement du catalyseur Ru/MnO/C en hydrogénolyse du xylitol est sensiblement modifié. Par rapport à l'eau pure, l'utilisation de l'alcool primaire 1-PrOH à 10%vol. dans H_2O induit une chute de l'activité de 220 à 57 h^{-1}, mais

une plus forte production de glycols et GLY de 30% à 70%. En revanche, l'alcool secondaire 2-PrOH dans les mêmes proportions entraîne une faible baisse de l'activité (comme observé avec le 1,4-dioxane) par rapport à la réaction dans l'eau et une distribution des produits et co-produits identiques. De plus, aucune désactivation en présence de 2-PrOH n'est observée contrairement à la réaction avec 1-PrOH. L'utilisation de 2-PrOH a permis de valider la désactivation du Ru par les intermédiaires alkoxy provenant de l'aldéhyde et de l'alcool primaire.

La différence de sélectivité observée en présence d'alcool primaire pourrait être due à la présence de deux types de sites actifs conduisant à des produits différents. Des **sites A** de Ru purement métalliques très actifs seraient responsables des réactions de (dés)hydrogénation, conduisant à l'épimérisation du xylitol ainsi qu'aux réactions de décarbonylation conduisant aux dérivés en C_4. La présence de MnO conduirait à la formation de **sites B** bifonctionnels, moins actifs, sur lesquels les réactions successives de (dés)hydrogénation et rétro-aldolisation auraient lieu favorisant la production des glycols et GLY. En présence d'alcool primaire utilisé comme solvant, les **sites A** seraient sélectivement empoisonnés par ces derniers en raison de la production d'alkoxy intermédiaires, puis d'oligomères. L'activité catalytique baisse donc et les produits sont essentiellement formés par les **sites B**, ce qui entraîne une forte sélectivité en glycols. Ces derniers sites sont ensuite empoisonnés eux aussi et la désactivation du catalyseur devient totale.

V Conclusion partielle

L'étude de l'utilisation d'un mélange binaire H_2O : R-OH (avec R-OH : MeOH ; EtOH ; 1-PrOH ; 1-BuOH) modifie le comportement du catalyseur Ru/MnO/C dans l'hydrogénolyse du xylitol. Ces solvants ont été comparés avec le 1,4-dioxane qui présente la caractéristique d'être apolaire et aprotique et avec le 2-PrOH qui comporte un alcool secondaire.

Alors que le solvant H_2O : 1,4-dioxane (90 : 10) n'a aucun effet sur l'activité, la distribution des produits et la stabilité du catalyseur, les mélanges H_2O : alcools primaires entraînent une diminution de l'activité qui passe de 220 à 60 h^{-1}. Une désactivation du catalyseur a lieu puisque la conversion du xylitol se stabilise à 60% après 10 h et n'évolue plus. La désactivation est moins marquée avec le MeOH. Cependant, la sélectivité cumulée en glycols et GLY s'accroît fortement pour atteindre environ 70%, l'une des plus hautes sélectivités recensées dans la bibliographie en milieu neutre, tandis que celles en alditols C_4 et C_5 sont faibles (< 10%).

De plus, l'alcool primaire consommé au cours du temps semble responsable de cet empoisonnement. Cette désactivation est observée bien plus rapidement en présence d'acétaldéhyde, suggérant que les espèces responsables de l'empoisonnement du Ru proviennent principalement de ces aldéhydes. L'ajout d'une faible quantité de méthyl xyloside a révélé que cet intermédiaire est potentiellement formé dans les conditions réactionnelles mais ne joue pas de rôle sur la désactivation. La comparaison entre un alcool primaire (1-PrOH) et secondaire (2-PrOH) a permis de mieux comprendre les réactions mises en jeu en surface du Ru. En effet, en présence d'un mélange H_2O : 2-PrOH, aucune désactivation ne survient et la présence de traces d'acétone est observée. De même, la réaction en présence d'acétone n'a pas été modifiée et l'acétone est rapidement hydrogénée en 2-PrOH. Par conséquent, il semble que la désactivation provient d'une des étapes qui intervient dans la (dés)hydrogénation du l'alcool primaire en aldéhyde. Nous proposons que lors de l'adsorption de l'alcool ou de l'aldéhyde par l'intermédiaire alkoxy, la rupture de la liaison C-H du carbonyle entraîne la formation d'un oxamétallacycle en surface de Ru qui reste fortement absorbé et forme des oligomères en surface des sites actifs du Ru. Ce dépôt a par ailleurs été observé par analyse ATG-ATD sous air sur un catalyseur d'oxyde Ru/Mn-Al où une perte de carbone est relevée à 235°C, caractéristique d'un coke « mou » d'oligomères aliphatiques provenant des intermédiaires alkoxy en surface de Ru. Dans le cas de l'alcool secondaire, celui-ci est facilement désorbé ou hydrogéné. Ce cokage génère principalement un empoisonnement des sites actifs liés aux particules de Ru seuls (« type A »). Le xylitol serait quant à lui plus favorablement adsorbé sur les sites « type B ». Ces sites sont liés aux particules de Ru en contact ou à proximité étroite des particules de MnO et favorisent la réaction de rétro-aldolisation. Ceci expliquerait l'augmentation en sélectivités des produits désirés.

Pour conclure, en dépit d'une forte désactivation en fin de réaction, les sélectivités en produits désirés sont très élevées. Ces résultats très encourageants nous laissent penser que la compréhension autour de cette transformation mérite d'être encore approfondie. Parmi les alcools testés dans cette étude, le MeOH conduit aux meilleurs résultats.

Chapitre 6

Les catalyseurs à base d'oxydes mixtes et de Ru

Au regard des deux chapitres précédents, supporter un oxyde basique tel que MnO sur du charbon actif en présence de Ru permet de réaliser l'hydrogénolyse du xylitol en l'absence de base soluble. Déposer directement le métal sur un support oxyde basique permet d'augmenter la rupture sélective de la liaison C-C en glycols tout en évitant la production d'acides carboxyliques. Les derniers travaux de la bibliographie sur l'hydrogénolyse des alditols en milieu neutre s'orientent dans ce sens. Par exemple, le catalyseur Ni-MgO conduit à une sélectivité en glycols de 60% à 68% de conversion du sorbitol.[90] D'autres oxydes d'alcalino-terreux, comme CaO, ont également été utilisés comme support.[107] Toutefois, leur stabilité hydrothermale est faible, particulièrement en raison de leur solubilisation. Pour contourner cet obstacle, certains auteurs se sont orientés vers la synthèse d'oxydes mixtes associant des oxydes basiques avec des oxydes reconnus pour leur relative stabilité. Des oxydes mixtes Mg-Al-O, dérivés d'hydrotalcite préparés par co-précipitation avec du Ni ou du Cu et suivis d'une calcination et réduction, sont décrits comme conservant la conversion et les sélectivités en glycols initiales jusqu'à cinq recyclages.[92,169,170] Un catalyseur à base de nickel supporté sur des cendres issues des incinérateurs (*Fly Ash*), principalement composées de SiO_2, Al_2O_3 et Fe_2O_3, a également été testé quatre fois dans l'hydrogénolyse du sorbitol en milieu neutre sans que son activité (40% de conversion après 6 h) ni sa sélectivité en glycols (38%) ne soient impactées.[94] Des promoteurs, comme ZrO_2, ont également permis d'améliorer la stabilité hydrothermale de MgO dans l'hydrogénolyse du GLY en PG, tout en gardant un grand nombre de sites basiques.[169] Les solides de type pérovskite ($CaZrO_3$, $SrZrO_3$ et $BaZrO_3$) supportant du Pt se démarquent pour être actifs et stables dans la réaction de rétro-aldolisation de la cellulose en solution aqueuse en présence du

sel $CeCl_3.7H_2O$.[171] Les hydroxyapatites, $Ca_{10-Z}(HPO_4)_Z(PO_4)_{6-Z}(OH)_{2-Z}$ avec $0 \leq Z \leq 1$, montrent également des caractéristiques intéressantes puisqu'elles mêlent un caractère à la fois basique et acide qui peut être modulé en variant le ratio Ca/P, et elles ont une bonne stabilité hydrothermale.[114] Ces supports peuvent donc être potentiellement actifs dans l'hydrogénolyse des alditols en glycols. De même, la cérine CeO_2, le plus souvent utilisée comme promoteur supporté, a fait l'objet d'études pour des réactions d'hydrogénolyse en milieu neutre.[88,172]

C'est pourquoi dans ce chapitre nous avons choisi d'étudier différents supports. Le premier groupe de supports comprend ceux possédant des sites basiques et acides tels que les hydroxyapatites (HAP), les pérovskites et la cérine. Le second réunit les oxydes mixtes dérivés d'hydrotalcite contenant du Mn, puisque nous avons précédemment établi que cet élément participait efficacement à l'activité et à la sélectivité dans la conversion du xylitol en glycols. Le métal utilisé dans tous les catalyseurs étudiés est le Ru supporté avec une teneur de 3%pds.

I Caractérisation des catalyseurs

I.1 Catalyseurs Ru/CeO_2, Ru/HAP et Ru/pérovskites

La cérine contient à la fois des sites basiques et acides.[173–175] Le catalyseur $3\%Ru/CeO_2$ a été synthétisé par imprégnation en phase aqueuse du précurseur $Ru(NO)(NO_3)_3$, xH_2O, sur une cérine commerciale (HSA 5, Solvay Rhodia). La synthèse du catalyseur 3%Ru/HAP a été effectuée par imprégnation en phase aqueuse du précurseur $Ru(NO)(NO_3)_3$, xH_2O sur une hydroxyapatite (HAP) obtenue par co-précipitation de $(NH_4)_2HPO_4$ et $Ca(NO_3)_2$. $4H_2O$ à pH 11, comme décrit dans le Chapitre 2 en partie II.2.e). Les solides subissent ensuite une réduction à 450°C sous H_2 ($2°C.min^{-1}$) pendant 3 h et une passivation à température ambiante sous $1\%O_2/N_2$ pendant 30 min, comme décrit dans le Chapitre 2 en partie II.2.a).

Le **Tableau 35** présente les analyses élémentaires et les caractéristiques texturales effectuées sur des catalyseurs supportés sur CeO_2 et HAP.

Tableau 35 : Analyses texturales des catalyseurs supportés sur CeO_2 et HAP

Catalyseur	Théorique		Expérimental [a]		S_{BET} [b]	Nombre de sites [c] [µmol.g^{-1}]	
	Teneur Ru [%pds.]	Ratio molaire Ca/P	Teneur Ru [%pds.]	Ratio molaire Ca/P	[m^2.g^{-1}]	basiques [d]	acides [e]
CeO_2	-	-	-	-	289	n.m.	n.m.
2,7%Ru/CeO_2	3,0	-	2,71	-	207	188 (0,9)	448 (2,2)
HAP	-	0,81	-	1,25	n.m.	n.m.	n.m.
2,8%Ru/HAP	3,0	0,81	2,82	1,25	34	49 (1,4)	91 (2,7)

[a] déterminée par ICP-OES ; [b] avec une erreur relative de ± 5% ; [c] nombre entre parenthèses : densité de sites basiques ou acides (µmol.m^{-2}) ; [d] déterminé par CO_2-TPD ; [e] déterminé par NH_3-TPD ; n.m. : non mesuré.

Semblablement au catalyseur Ru/C, la teneur expérimentale en Ru (2,7%pds.) déposée sur CeO_2 est proche de la teneur théorique (3%pds.). Le dépôt de Ru entraîne une diminution de 30% de la surface spécifique passant de 289 à 207 m^2.g^{-1}. Le catalyseur Ru/CeO_2 possède un nombre important de sites basiques avec 188 µmol.g^{-1}. Par contre, la force des sites basiques reste faible puisque la quasi-totalité de la désorption du CO_2 s'effectue dans une gamme de température inférieure à 250°C (**Annexe 4**, **Figure 96.b**), en accord avec les observations dans la bibliographie.[174,176] D'autre part, avec 448 µmol.g^{-1}, le nombre de sites acides présent en surface de Ru/CeO_2 est 2,3 fois plus important que celui des sites basiques, confirmant le caractère amphotère du catalyseur. La force de ces sites acides est partagée uniformément en forces faibles, modérée et élevée avec trois pics principaux à 150°C, 250°C et 450°C (**Annexe 4**, **Figure 96.a**), conformément à la bibliographie.[172]

La méthode d'imprégnation en phase liquide permet de déposer la quasi-totalité du Ru (2,8%pds.) sur le support HAP et la surface spécifique de 34 m^2.g^{-1} (**Tableau 35**) s'avère être également conforme aux valeurs rencontrées dans la bibliographie.[114]

Sur le support HAP, le ratio du nombre de sites acides et basiques du catalyseur dépend du ratio molaire Ca/P. En accord avec la bibliographie, pour obtenir un ratio final Ca/P > 1 dans le support, la solution initiale doit avoir un ratio théorique de 0,8 pour ensuite être précipité à pH 11.[114,115] Le ratio Ca/P du catalyseur Ru/HAP est de 1,25. Les analyses TPD montrent qu'avec un faible nombre de sites basiques (45 µmol.g^{-1}) pour deux fois plus de sites acides (91 µmol.g^{-1}) (**Tableau 35**), suggérant qu'une quantité plus importante d'espèces phosphorées est présente en

surface.[114] La force de ces sites acides est principalement modérée avec le pic de plus forte intensité à 250°C (**Annexe 4**, **Figure 96.a**). A noter qu'en utilisant la densité de sites basiques ou acides, Ru/HAP possède une densité de sites basiques et acides (1,4 et 2,7 µmol.m^{-2}) plus importante que Ru/CeO_2 (0,9 et 2,2 µmol.m^{-2}).

En raison de leur surface spécifique extrêmement faible (de 6 à 11 m^2.g^{-1}), l'imprégnation du précurseur de Ru sur les pérovskites commerciales a été effectuée par humidité naissante qui a donné des résultats satisfaisants en se basant sur l'homogénéité de la couleur du support après séchage. Les catalyseurs utilisés sont 3%Ru/$CaZrO_3$, 3%Ru/$CaTiO_3$ et 3%Ru/$SrZrO_3$. Néanmoins, la teneur exacte en Ru n'a pu être mesurée en raison de leur faible solubilisation lors du protocole de mise en solution avant analyse ICP-OES. Par conséquent, nous avons considéré leur teneur théorique, soit 3%pds.

La **Figure 80** présente les diffractogrammes des supports CeO_2 et HAP et des catalyseurs Ru/CeO_2, Ru/HAP et Ru/pérovskites avec les fiches des phases cristallographiques observées.

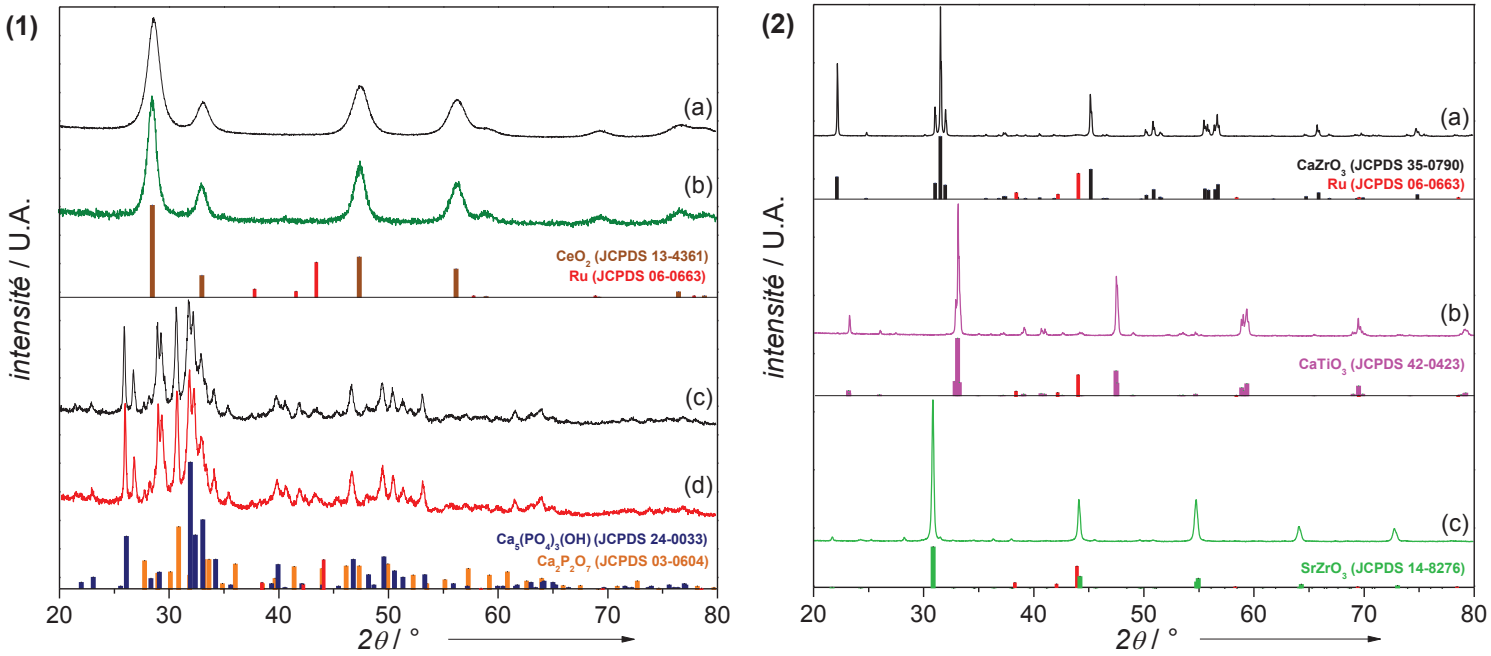


Figure 80 : Diffractogrammes du support CeO_2 (1.a) ; du catalyseur Ru/CeO_2 (1.b) ; du support HAP (1.c) ; du catalyseur Ru/HAP (1.d) ; des catalyseurs Ru/$CaZrO_3$ (2.a), Ru/$CaTiO_3$ (2.b) et Ru/$SrZrO_3$ (2.c). Fiches CeO_2 (JCPDS 13-4361) ; Ru (JCPDS 06-0663) ; $Ca_5(PO_4)_3OH$ (JCPDS 24-0033) ; $Ca_2P_2O_7$ (JCPDS 03-0604) ; $CaZrO_3$ (JCPDS 35-0790) ; $CaTiO_3$ (JCPDS 42-0423) ; $SrZrO_3$ (JCPDS 14-8276).

L'analyse DRX du catalyseur Ru/CeO_2 montre que l'imprégnation du Ru, suivie du traitement thermique de réduction (450°C), ne modifie pas la phase cristalline de la cérine (JCPDS 013-4361). Deux pics d'intensités maximales à 2θ = 28,5° et 47,5° sont observés, correspondant respectivement aux plans (111) et (220) (**Figure 80.1.a**). D'autre part, aucun pic attribuable au Ru (JCPDS 06-0663) n'est détecté, suggérant une taille de cristallite de Ru inférieure à 2 nm (**Figure 80.1.b**). La méthode de synthèse du support HAP produit un mélange d'au moins deux phases distinctes (**Figure 80.1.d**). La première majoritaire est l'hydroxyapatite (JCPDS 024-0033), de formule $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ dont le pic d'intensité maximale se rapportant au plan (211) se situe à 2θ = 31,7°. La deuxième phase est $Ca_2P_2O_7$ (JPCDS 03-0604) avec son pic d'intensité maximale à 2θ = 29,5°.[177] De même, le dépôt de Ru n'a pas impacté les phases cristallines du support HAP et le diffractogramme ne montre pas de pic attribuable au Ru (**Figure 80.1.d**). Au contraire, la méthode d'imprégnation par humidité naissante engendre l'apparition de pics attribués au Ru sur les supports pérovskites. Une taille moyenne des cristallites de Ru de 13 nm a été mesurée à partir du pic d'intensité maximale de Ru (2θ = 44,0°) sur le catalyseur Ru/$CaZrO_3$ (**Figure 80.2.a**), soit une taille relativement élevée pour du Ru. Le pic d'intensité maximale du Ru chevauche les pics à 44,1°, associé aux plans (221) de $CaTiO_3$ (**Figure 80.2.b**) et (004) de $SrZrO_3$ (**Figure 80.2.c**), rendant toute mesure difficile sur ces catalyseurs.

I.2 Catalyseurs d'oxydes mixtes à base de Mn

Les catalyseurs dérivés de précurseurs hydrotalcite ont retenu une plus grande attention dans cette étude. Le terme hydrotalcite est initialement utilisé pour le solide $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3.4H_2O$ qui est formé d'empilement de monocouches de type-brucite $Mg(OH)_2$ de coordination octaèdre. La substitution de Mg^{2+} par Al^{3+} conduit ainsi à des monocouches chargées positivement. Ces feuillets sont intercalés par des molécules d'eau et des contre-ions de carbonates CO_3^{2-} de charge négative.[91,178] Il est possible de changer de cations métalliques M^{2+}, tels que Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, etc., et aussi M^{3+} tels que Al^{3+}, Fe^{3+}, etc. Dans ce cas, la structure en double couche (LDH – *layered double hydroxide*) est dite de type hydrotalcites et se définit par sa formule générale $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{x+}(CO_3^{2-})_{x/2} . nH_2O$. La structure générale est présentée en **Figure 81**.[179]

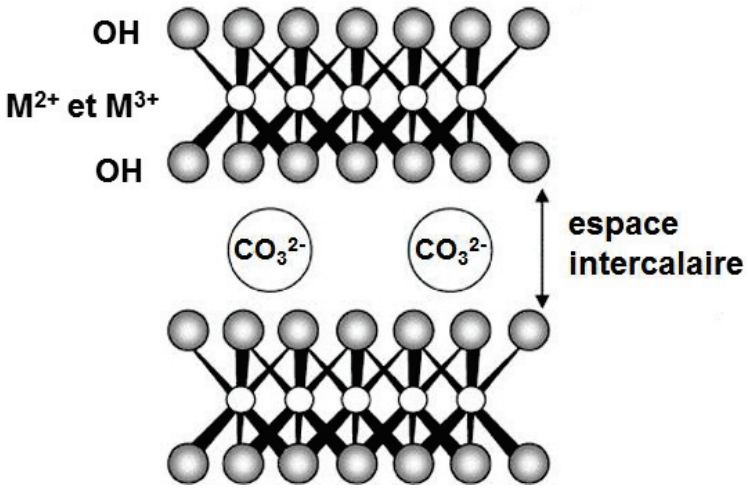


Figure 81 : Structure d'un solide type hydrotalcite montrant les monocouches de type-brucite avec les hydroxydes et l'intercouche en présence du contre ion, ici CO_3^{2-}. Adapté de Cantrell *et coll.*[179]

La calcination sous air détruit la structure des hydrotalcites en trois étapes en fonction de la température. La première est la perte d'eau dans les intercouches (80°C < T < 180°C), puis intervient celle des hydroxyles des monocouches (180°C < T < 400°C) et enfin, la perte des carbonates pour des températures supérieures à 300°C.[116,180,181] Il en résulte un oxyde mixte avec une grande surface spécifique présentant un nombre important de sites basiques.[182] De nombreuses applications des hydrotalcites hydratées ou calcinées sont recensées dans la bibliographie notamment en chimie fine.[54] Par ailleurs, il est possible de déposer un métal sur ces supports sans altérer leurs propriétés texturales.[183]

Ce type de support réunit donc de nombreuses qualités requises dans l'hydrogénolyse des alditols en milieu neutre. Du *et coll.*[92,170] ont synthétisé des catalyseurs dérivés d'hydrotalcite 50%Ni-$Mg_{1,26}$-$Al_{0,06}$-$O_{1,38}$, où le nickel est co-précipité avec le support, suivi d'une calcination et réduction. Ils ont reporté une conversion du sorbitol de 81% après 2 h et des sélectivités en glycols et GLY de 60% (20 bar H_2 ; 180°C). Les chapitres 3 et 4 ayant mis en évidence le caractère très actif et sélectif en glycols du Mn, il nous a semblé intéressant de substituer le cation Mg^{2+} par Mn^{2+}. Des oxydes mixtes à partir de précurseurs d'hydrotalcite Cu-Mn-Al ou Mn-Al ont par ailleurs été synthétisés avec succès.[116,184]

Afin de synthétiser le catalyseur Ru-MnO_X-Al, nous avons donc adapté deux méthodes de synthèse : celle de Du *et coll.*[92] (*méthode A*) utilisée dans la synthèse de Ni-Mg-Al et celle de Neaţu *et coll.*[116] (*méthode B*) pour un catalyseur Cu-Mn-Al. Ces deux méthodes sont décrites dans le

Chapitre 2 en partie II.2.f). Leurs différences notables sont le volume des solutions aqueuses et les concentrations en précurseurs de Mn et Al utilisés pour les synthèses. Après chaque étape (séchage, calcination et réduction), les solides respectivement notés Ru-MnO_X-Al-A^S, Ru-MnO_X-Al-A^C et enfin Ru-MnO_X-Al-*A* sont caractérisés. Un catalyseur a aussi été préparé par imprégnation de Ru sur l'oxyde mixte (Ru/MnO_X-Al-*A*). Enfin, des catalyseurs avec d'autres ions secondaires à savoir Zr^{4+}, Zn^{2+} et Ti^{4+} ont été synthétisés en ne considérant plus leur charge mais leur relative stabilité hydrothermale ou leur basicité à partir des précurseurs Zr(IV)$O(NO_3)_2.2H_2O$, Zn(II)$(NO_3)_2.6H_2O$ et Ti(IV)$(OCH(CH_3)_2)_4$ en utilisant la *méthode B*. Ils sont notés Ru-MnO_X-Zr-*B*, Ru-MnO_X-Zn-*B* et Ru-MnO_X-Ti-*B*.

I.2.a) Comparaison des méthodes de synthèse des catalyseurs

L'ensemble des analyses texturales effectuées sur les catalyseurs d'oxydes mixtes est exposé dans le **Tableau 36**.

Tableau 36 : Caractérisation des catalyseurs d'oxydes mixtes à base de Ru, Mn et Al.

Catalyseur	Teneur théorique [%pds.]			Teneur expérimentale [a] [%pds.]			Δ [b] [%]	S_{BET} [c] [$m^2.g^{-1}$]	Taille de cristallite de Ru [d] [nm]	Nombre de sites [$\mu mol.g^{-1}$]	
	Ru	Mn	Al	Ru	Mn	Al				basiques [e]	acides [f]
Ru/MnO_X-Al-*A*	3	56	13,0	n.m.	66,5	0,5	97	13	5	28 (2,2)	18 (1,3)
Ru-MnO_X-Al-*A*	3	64	7,6	n.m.	71,7	0,3	96	27	14	56 (2,1)	11 (0,4)
Ru-MnO_X-Al-*B*	3	70	3,6	n.m.	68,4	1,4	60	26	17	44 (1,7)	49 (1,8)

[a] déterminée par ICP-OES ; [b] Δ : perte de Al lors de la synthèse ; [c] avec une erreur relative de ± 5% ; [d] calculé par la méthode Rietveld ; [e] déterminée par CO_2-TPD ; [f] déterminée par NH_3-TPD ; nombre entre parenthèses : densité de sites basiques [$\mu mol.m^{-2}$] ; n.m. : non mesurables.

A noter que comme avec les supports pérovskites, la mise en solution du Ru avant l'analyse ICP-OES est extrêmement difficile, aussi bien lorsqu'il est imprégné que co-précipité. Nous avons donc supposé que la totalité du Ru a été imprégnée ou précipitée, en particulier puisque l'analyse ICP-OES du filtrat n'a pas révélé la présence de Ru dans la solution. Deuxièmement, la teneur expérimentale en Al de chaque catalyseur est bien inférieure à celle théorique, alors qu'elles sont quasiment identiques pour Mn. L'analyse élémentaire des solides après les différentes étapes de

la synthèse a permis de démontrer que la perte d'Al se produisait essentiellement au cours de l'étape de filtration. Il en est déduit que le précurseur d'Al n'a pas été totalement précipité, malgré une solution fortement basique (pH 12), le chauffage (80°C) et le temps de mûrissement (20 h). Par ailleurs, le catalyseur Ru/MnO_X-Al-*A* contient 4%pds. de Na qui n'a pas été éliminé lors du rinçage à l'eau distillée chaude.

De manière générale, ces surfaces spécifiques sont plus faibles (13 – 27 $m^2.g^{-1}$) que celles relevées dans la bibliographie où elles varient entre 70 et 200 $m^2.g^{-1}$ après réduction des catalyseurs Cu-Mn-Al[116], Ni-Mg-Al[92] ou Mg-Al.[179] La faible teneur en Al obtenue est probablement en partie responsable de cette faible surface spécifique laissant suggérer que la structure hydrotalcite n'est pas obtenue. L'analyse thermogravimétrique sous air (ATG) des solides séchés Ru-MnO_X-Al-A^S et Ru-MnO_X-Al-B^S a confirmé cette hypothèse puisque les pertes de masse liées à la déshydroxylation (180 – 400°C) et à la décarbonation (> 300°C) du support hydrotalcite n'ont pas été observées. Les analyses DRX des solides après séchage (110°C), calcination (460°C) et réduction (450°C) en **Figure 82** confirment l'absence de structure de type hydrotalcite.

En effet, les solides obtenus après le séchage ne présentent pas les pics caractéristiques des hydrotalcites à 2θ = 12° (non exposés en **Figure 82**) et 23° pour les plans respectifs (003) et (006).[184] A défaut de ces structures, une phase cristalline Mn_3O_4 (JCPDS 06-6593) est obtenue pour tous les catalyseurs après séchage. Par ailleurs, aucun pic de l'alumine Al_2O_3 n'est détecté, ce qui indique soit que la teneur en Al est trop faible, soit qu'elle est amorphe. Dans le solide MnO_X-Al-A^S (**Figure 82.2.a**) une phase supplémentaire de $Na_{0,15}MnO_2.H_2O$ (JPCDS 17-1388) est également observée, liée aux 4%pds. de Na résiduels dans le catalyseur en fin de synthèse. Les calculs des pourcentages de ces deux phases par la méthode de Rietveld mettent en évidence des quantités massiques équivalentes des cristallites de Mn_3O_4 et de $Na_{0,15}MnO_2.H_2O$. L'étape de calcination à 460°C conduit à un mélange de Mn_3O_4 et de Mn_5O_8 (JCPDS 07-1171). Mn_3O_4 est connu pour combiner des sites tétraédraux de Mn(II) et des sites octaédraux de Mn(III), lesquels proviennent de l'oxydation partielle du Mn(II) dans un environnement hydrothermal, comme montré dans le diagramme de Pourbaix en **Figure 61**.[138,185] Mn_5O_8 est dans une phase métastable possédant à la fois du Mn(II) et du Mn(IV).[186] Les deux phases cristallines d'oxydes de manganèse existent en proportion massique égale dans tous les solides analysés. Jeong *et coll*.[187] ont également obtenu ce même mélange d'oxydes après calcination dans une gamme de température de 300°C à 460°C sous air. En effet, la transition de Mn_3O_4 en Mn_2O_3 se produit à partir de 500°C. Aucun pic correspondant à RuO_2, forme oxydée attendue après calcination[117] n'est détecté, ce qui suggère

une phase amorphe ou une taille de cristallites inférieure à 2 nm. De plus, dans le catalyseur MnO_X-Al-*A*^{C} (**Figure 82.2.b**), la phase cristalline $Na_{0,15}MnO_2.H_2O$ disparaît, non pas en raison de l'élimination du Na, mais plutôt à cause d'une probable incorporation des faibles teneurs en Na dans les oxydes Mn_3O_4 et Mn_5O_8.

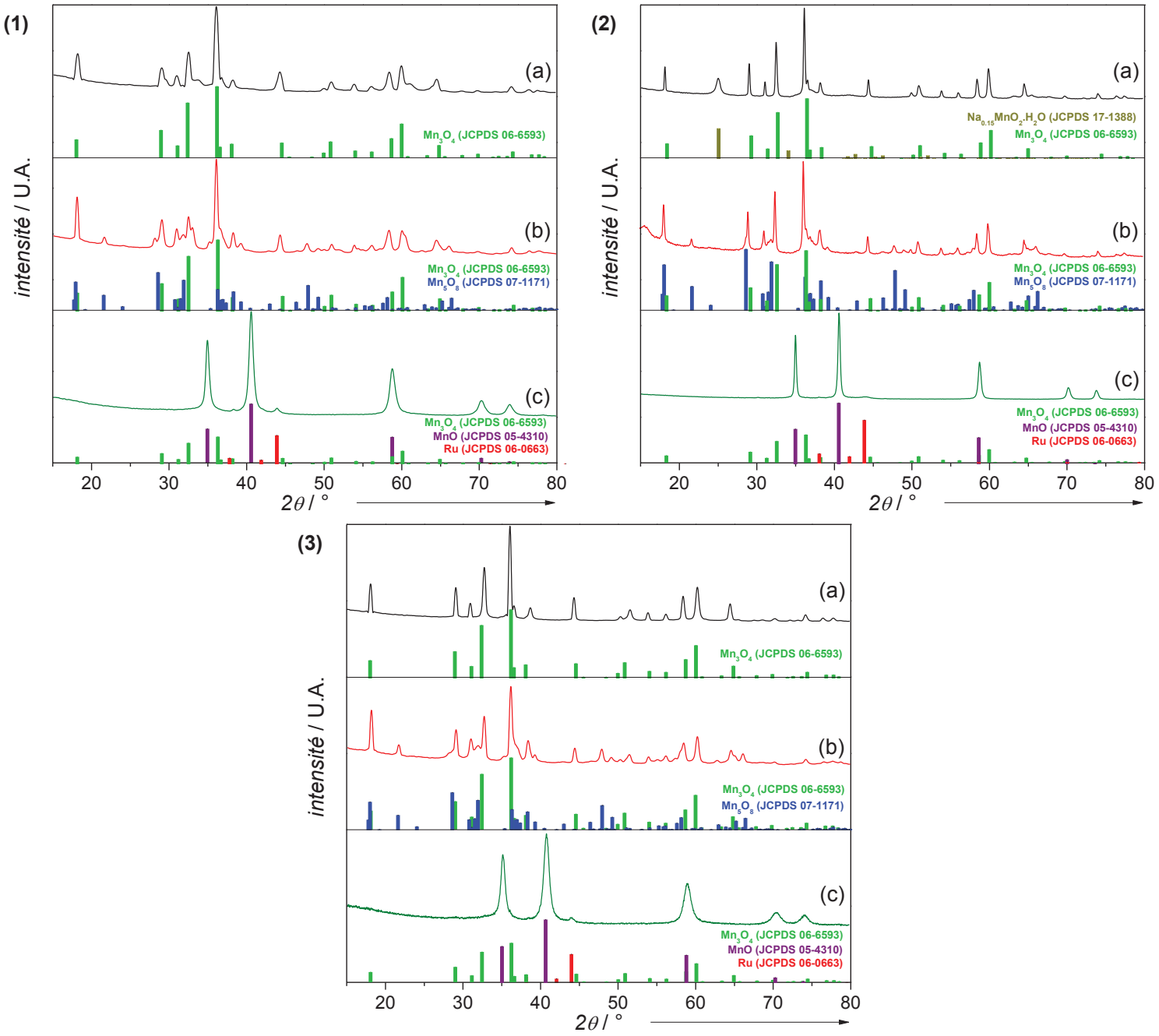


Figure 82 : Diffractogrammes des catalyseurs préparés selon les deux méthodes (1) Ru-MnO_X-Al-*A*, (2) Ru/MnO_X-Al-*A*, (3) Ru-MnO_X-Al-*B* après (a) séchage (110°C), (b) calcination (460°C) et (c) réduction (450°C). Fiches Mn_3O_4 (JCPDS 06-6593) ; Mn_5O_8 (JCPDS 07-1171) ; MnO (JCPDS 05-4310) ; $Na_{0,15}MnO_2.H_2O$ (JCPDS 17-1388) ; Ru (JCPDS 06-0663).

Après réduction et passivation, les phases de Mn des solides correspondent à MnO (majoritaire) et à Mn_3O_4. Ces deux phases sont mieux définies en augmentant le temps par point (x 4) de l'analyse DRX des catalyseurs. Cela a permis d'affiner la précision sur les tailles de cristallites et les pourcentages massiques de chaque phase du catalyseur à l'aide de la simulation de diffractogramme par la méthode de Rietveld. L'exemple est donné en **Annexe 3** pour Ru-MnO_X-Al-*A*. Ainsi, MnO est présent à hauteur de 74%pds. dans le catalyseur tandis que Mn_3O_4 est autour de 25%pds. Les pics correspondant au Ru^0 (JCPDS 06-0663) sont détectés sur tous les catalyseurs, avec une taille moyenne des cristallites qui varie selon la méthode d'introduction du Ru (**Tableau 36**). Elle est élevée (13 – 17 nm) pour les catalyseurs Ru-MnO_X-Al-*A* et Ru-MnO_X-Al-*B* où le Ru est co-précipité avec les autres précurseurs. En revanche, lorsque le précurseur de Ru est imprégné après l'étape de calcination du solide Mn-Al-A^C la taille des cristallites diminue sensiblement, autour de 5 nm. Cette variation s'explique notamment par la calcination des premiers solides qui conduit à la formation de RuO_2 même si celui-ci n'est pas détecté en DRX. La réduction de RuO_2 en Ru^0 provoque un plus fort frittage des particules de Ru comme cela est rapporté par Mazzieri *et coll*.[188] sur un catalyseur 4%Ru/Al_2O_3. Au contraire, la taille moyenne des cristallites de Ru est plus petite pour le catalyseur Ru/MnO_X-Al-*A* qui ne subit pas de calcination.

L'analyse en TEM permet de donner davantage d'information sur la morphologie et la taille des particules de Ru. En raison d'un faible contraste entre le Ru et le MnO, une réplique a été nécessaire. Cela consiste à dissoudre sélectivement le MnO dans une solution d'HF pendant 24 h pour n'observer que les particules métalliques de Ru extraites du catalyseur. On obtient une empreinte représentative de la surface car ces particules restent accrochées à la membrane de carbone qui, elle, n'est pas attaqué par l'acide. La **Figure 83** présente les clichés caractéristiques des particules de Ru au sein du catalyseur pour les catalyseurs Ru-MnO_X-Al-*A*, Ru/MnO_X-Al-*A* et Ru-MnO_X-Al-*B*.

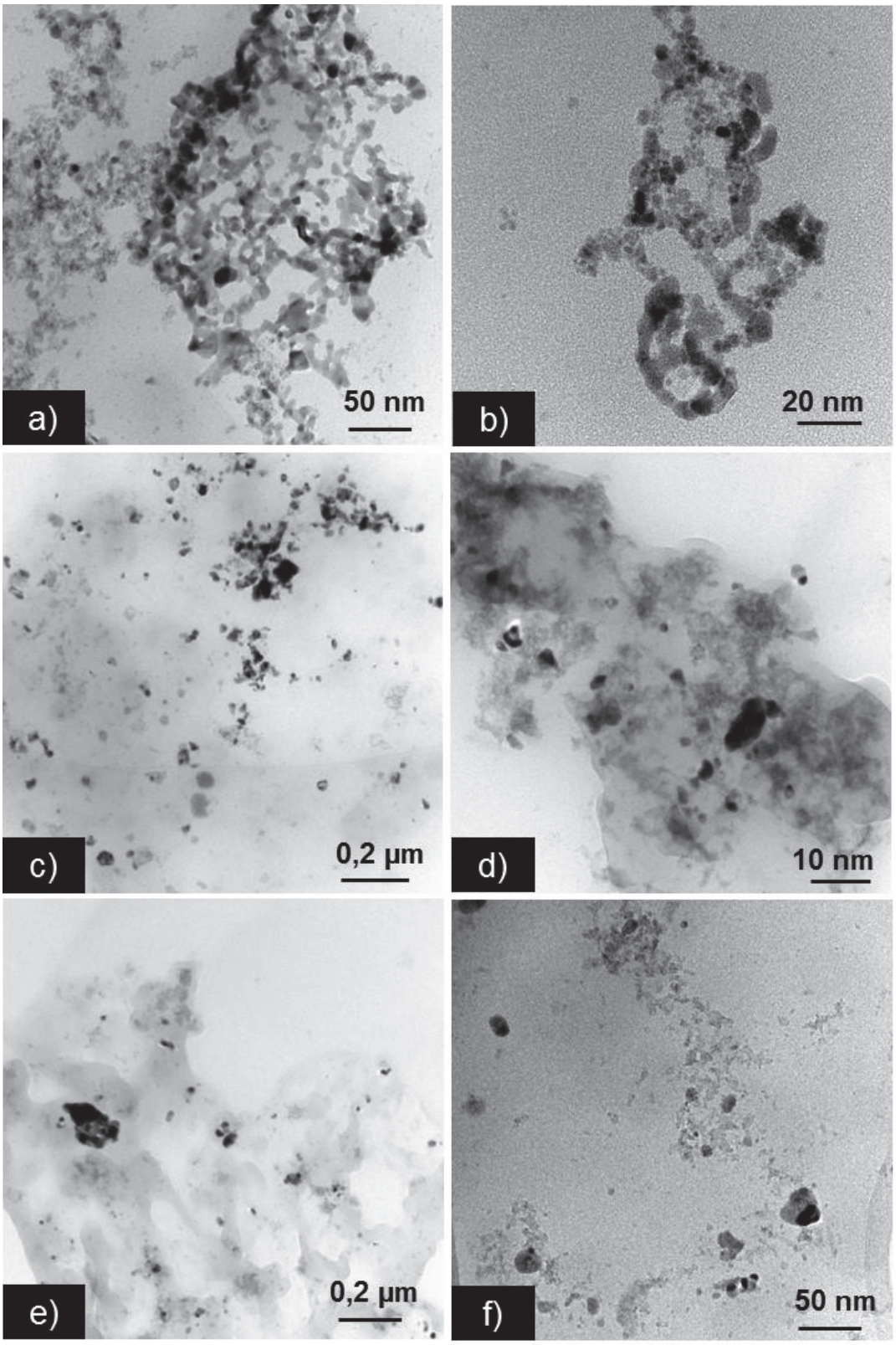


Figure 83 : Clichés TEM représentatifs des répliques des catalyseurs Ru/MnO_X-Al-*A* (a ; b), Ru-MnO_X-Al-*A* (c ; d) et Ru-MnO_X-Al-*B* (e ; f).

Sur les répliques des catalyseurs Ru-MnO_X-Al-*A* et Ru-MnO_X-Al-*B* (**Figure 83.c-f**), les particules de Ru ont une distribution de taille très variée avec des grosses particules (50 – 100 nm) et une majorité de petites tailles (< 5 nm). En revanche, sur la réplique du catalyseur Ru/MnO_X-Al-*A*, les particules de Ru ont plutôt une taille homogène, autour de 3 – 7 nm et sont regroupées entre elles sous l'aspect d'un « chapelet » (**Figure 83.a,b**). De plus, nous devinons assez bien les particules de MnO dissoutes autour desquelles le chapelet de particules s'est déposé.

Ces clichés confirment les observations faites par analyses DRX où une grande taille moyenne de cristallites (14 – 17 nm) est calculée pour Ru-MnO_X-Al-*A* et Ru-MnO_X-Al-*B* alors que pour le catalyseur Ru/MnO_X-Al-*A*, le diffractogramme montrait une taille de cristallite autour de 5,5 nm. Par conséquent, le mode d'introduction de Ru lors de la synthèse du catalyseur a un effet important sur la taille et la distribution des particules de Ru.

Le principal atout de ces catalyseurs est également le nombre de sites basiques en surface, déterminé par l'analyse CO_2-TPD. Les profils de désorption de CO_2 sont exposés en **Figure 84**.

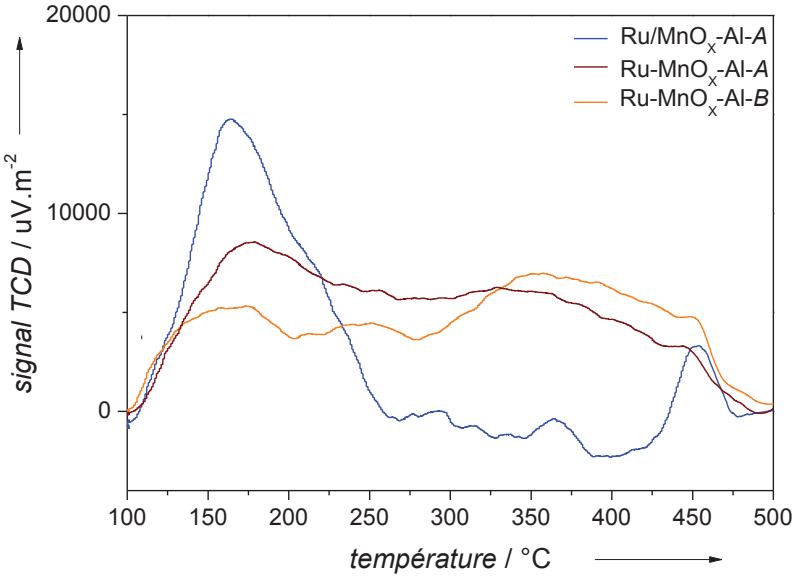


Figure 84 : Profils des désorptions thermoprogrammées de CO_2 (CO_2-TPD) sur des catalyseurs d'oxydes mixtes à base de Ru, Mn et Al.

Trois pics principaux sont détectés (175 ; 250 et 450°C) et correspondent à des sites basiques de forces différentes (faible ; modérée et forte). Lorsque le Ru est co-précipité avec le Mn et l'Al, le catalyseur présente une relative homogénéité des forces de sites basiques. A l'inverse, quand il

est imprégné sur le support (Ru/MnO_X-Al-*A*), la grande majorité des sites basiques est faible ou modérée. Comme évoqué dans le Chapitre 3 en partie I.2, le pic à 450°C correspondrait à la fois à l'adsorption de CO_2 sur des sites basiques forts mais également sur des particules de Ru. Le profil de désorption est légèrement modifié selon la méthode de synthèse employée. La *méthode A* conduit à une population de sites basiques faibles et modérés plus importante que la *méthode B*. Le nombre de sites basiques des catalyseurs sont classés comme suit : Ru/MnO_X-Al-*A* < Ru-MnO_X-Al-*B* < Ru-MnO_X-Al-*A*, avec respectivement 28 ; 44 et 56 µmol.g^{-1} (**Tableau 36**). Le nombre de sites acides est très faible, entre 11 et 18 µmol.g^{-1} pour Ru-MnO_X-Al-*A* et Ru/MnO_X-Al-*A*, où la teneur en Al est inférieure à 1%pds. dans le solide. Pour Ru-MnO_X-Al-*B*, une quantité de sites acides plus important est présente en surface (49 µmol.g^{-1}) en raison d'une teneur en Al plus élevée dans le solide et qui est connu pour conférer des propriétés acides.[107] Le nombre de sites acide sur Ru-MnO_X-Al-*B* est quasi-équivalent au nombre de sites basiques. Par ailleurs, la force de ces sites acides est faible avec une désorption de NH_3 autour de 200°C (**Annexe 4**, **Figure 97.a**). Pour comprendre le rôle des catalyseurs acido-basiques sur la réaction, la densité des sites acides et basiques est tout aussi importante que le nombre de sites[189] et par conséquent la densité de ces sites a également été évaluée (**Tableau 36**). Sur l'ensemble des catalyseurs, la densité des sites basiques est relativement similaire, se situant entre 1,8 et 2,2 µmol.m^{-2} tandis que la densité de sites acides est la plus faible pour Ru-Mn-Al-*A* (0,4 µmol.m^{-2}) où la teneur en Al est la plus faible (0,30%pds.).

En résumé, la méthode de synthèse n'a pas permis de former des hydrotalcites à base de Mn. En lieu et place, Mn_3O_4 est obtenu après séchage qui se transforme en un mélange de MnO (75%pds.) et Mn_3O_4 (25%pds.) après calcination et réduction avec 1 à 2% d'Al présent dans le catalyseur final. La co-précipitation de Ru dans la structure entraîne une taille de particules plus importante et hétérogène mais aussi une surface spécifique du catalyseur deux fois plus grande que celle pour le catalyseur au Ru imprégné. La quantité des sites basiques est plus importante sur les catalyseurs préparés par co-précipitation (Ru-MnO_X-Al-*A*&*B*) et celle des sites acides est plus importantes pour le catalyseur présentant une teneur en Al plus importante (Ru-MnO_X-Al-*B*).

I.2.b) Comparaison des catalyseurs Ru-MnO_X-M_2

Des catalyseurs Ru-MnO_X-M_2 ont été synthétisés avec M_2 = Zr, Zn et Ti pour évaluer l'effet des oxydes mixtes variées. L'utilisation d'isopropoxyde de titane (IV) pour la synthèse du catalyseur Ru-MnO_X-Ti-*B* nous a conduit à utiliser également un précurseur organique pour le Mn, le Mn(II)$(CH_3COO)_2$, afin de conserver le même environnement chimique. Par ailleurs, le précurseur de Ti s'hydrolyse rapidement avec l'eau, quel que soit le pH, pour former des nanoparticules de TiO_2 et du 2-PrOH.[190,191] Il a donc été introduit au dernier moment, avant le mélange des deux solutions. Un catalyseur Ru-MnO_X-Al synthétisé à partir du précurseur Mn(II)$(CH_3COO)_2$ n'a modifié ni les caractéristiques texturales ni les performances du catalyseur par rapport à ceux synthétisés à partir de Mn(II)$(NO_3)_2$. Le **Tableau 37** récapitule l'ensemble des caractérisations effectuées sur les catalyseurs Ru-Mn-M_2-*B* avec M_2 : Zr ; Zn ; Ti.

Tableau 37 : Analyses texturales des catalyseurs à base de Ru, Mn et M_2 : Zr ; Zn ; Ti.

Entrée	Catalyseur	Teneur théo. [%pds.]			Teneur exp. [a] [%pds.]			Δ [b] [%]	S_{BET} [c] [$m^2.g^{-1}$]	Taille de cristallite de Ru [d] [nm]	Nombre de sites [µmol.g^{-1}]	
		Ru	Mn	M_2	Ru	Mn	M_2				basiques [e]	acides [f]
1	Ru-MnO_X-**Al**-*B*	3	70	3	n.m.	68,4	1,42	60	26	18	44 (1,7)	49 (1,8)
2	Ru-MnO_X-**Zr**-*B*	3	60	15	n.m.	56,7	10,0	29	61	27	123 (2,0)	81 (1,3)
3	Ru-MnO_X-**Zn**-*B*	3	60	15	n.m.	54,7	13,4	10	37	13	123 (3,3)	83 (2,2)
4	Ru-MnO_X-**Ti**-*B*	3	64	11	n.m.	55,9	7,6	32	47	13	127 (2,7)	66 (1,4)

[a] déterminée par ICP-OES ; [b] Δ : perte de M_2 lors de la synthèse ; [c] avec une erreur relative de ± 5% ; [d] calculé à partir de la méthode Rietveld ; [e] déterminé par CO_2-TPD ; [f] déterminé par NH_3-TPD ; nombre entre parenthèses : densité de sites basiques [µmol.m^{-2}] ; n.m. : non mesurable.

L'analyse élémentaire révèle qu'une plus grande quantité du second oxyde M_2 a été introduite dans le solide (entrées 2 – 4) par rapport à Al (entrée 1). Cela engendre de plus grandes surfaces spécifiques que pour le catalyseur Ru-MnO_X-Al-*B* avec respectivement 61, 37 et 47 $m^2.g^{-1}$ pour les catalyseurs Ru-MnO_X-Zr-*B*, Ru-MnO_X-Zn-*B* et Ru-MnO_X-Ti-*B*. La **Figure 85** présente les diffractogrammes de ces catalyseurs réduits.

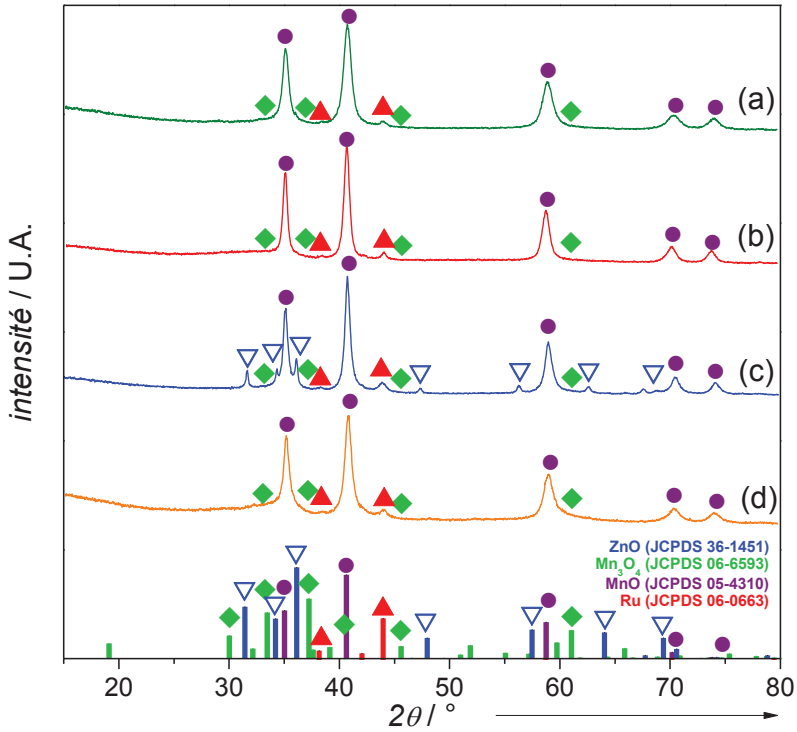


Figure 85 : Diffractogrammes des catalyseurs (a) Ru-MnO_X-Al-*B*, (b) Ru-MnO_X-Zr-*B* (c) Ru-MnO_X-Zn-*B* et (d) Ru-MnO_X-Ti-*B*$_1$. Fiches ZnO (▽) (JCPDS 36-1451) ; MnO (●) (JCPDS 05-4310) ; Mn_3O_4 (◆) (JCPDS 06-6593) ; Ru (▲) (JCPDS 06-0663).

Il existe peu de différence entre les diffractogrammes des catalyseurs. Les pics majoritaires sont attribués à MnO (JCPDS 05-4310) et Mn_3O_4 (JCPDS 06-6593) aux paramètres de maille inchangés. Etonnamment, malgré la forte teneur en second métal, seuls les pics attribués à ZnO (JCPDS 36-1451) sont détectés alors que la présence de pics de TiO_2 anatase ou rutile était attendue ainsi que de ZrO_2 comme cela est observé sur un catalyseur réduit Cu-10%ZrO_2-MgO préparé selon une méthode et une teneur analogues.[169] Les cristallites de Ru détectées sur l'ensemble des catalyseurs ont une taille moyenne semblable à celle des précédents catalyseurs, autour de 13 – 17 nm, excepté pour le catalyseur Ru-MnO_X-Zr-*B* qui possède une taille bien plus élevée avec 28 nm. Les nombres de sites basiques et acides varient également selon le promoteur incorporé dans le support. Les profils de désorption de CO_2 sur les différents catalyseurs sont présentés en **Figure 86**.

Comme vu précédemment, Ru-MnO_X-Al-*B* présente davantage de sites basiques forts que de sites faibles ou modérés. Au contraire, les autres catalyseurs possèdent des sites basiques majoritairement faibles et modérés. Leur nombre de sites basiques est aussi relativement

identique avec 123, 123 et 127 µmol.g^{-1} pour respectivement Ru-MnO_X-Zr-*B*, Ru-MnO_X-Zn-*B*, et Ru-MnO_X-Ti-*B* qui conduisent à des densités de sites basiques (2,0 – 3,3 µmol.m^{-2}) légèrement plus élevées que pour Ru-MnO_X-Al-*B* (1,7 µmol.m^{-2}).

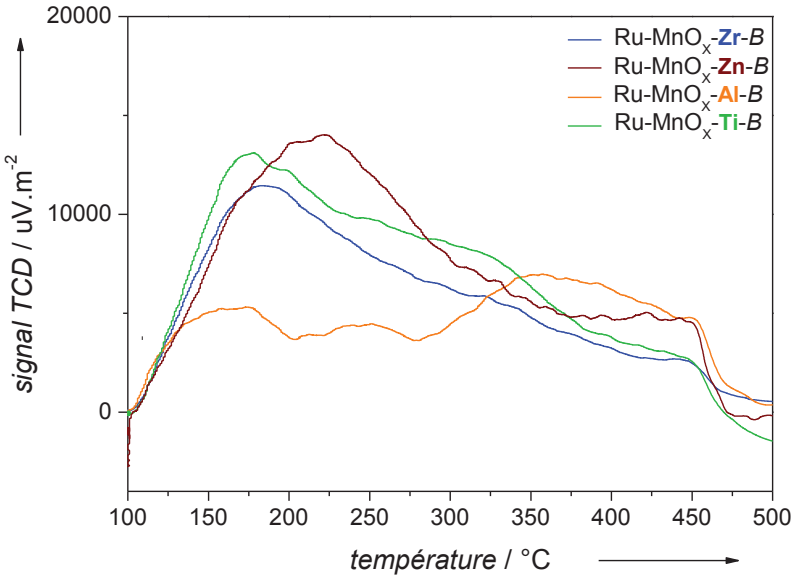


Figure 86 : Profils des désorptions thermoprogrammées de CO_2 (CO_2-TPD) sur des catalyseurs d'oxydes mixtes à base de Ru, Mn et M_2 = Zr ; Zn ; Al ; Ti.

La teneur en Mn est plus élevée dans Ru-MnO_X-Al-*B*, contribuant à la plus forte densité de sites basiques forts. La teneur plus importante de Zr, Zn et Ti par rapport à Al entraîne la présence de sites basiques faibles et modérés plus importante causée par les phases ZrO_2[192], ZnO[175] et TiO_2.[192] Des sites acides sont également observés sur ces catalyseurs de 66 – 81 µmol.g^{-1} (**Tableau 37**) et conduisent à des densités de sites acides de 1,3, 1,4 et 2,2 µmol.m^{-2} pour respectivement Ru-MnO_X-Zr-*B*, Ru-MnO_X-Ti-*B*, et Ru-MnO_X-Zn-*B* analogues au Ru-MnO_X-Al-*B* (1,7 µmol.m^{-2}). Ces sites acides proviennent également de l'ajout de ces dopants par leur oxydes respectifs (ZrO_2, ZnO et TiO_2) connus pour être amphotères.[175,189,192,193] Les forces de ces sites acides sont uniquement faibles pour Ru-MnO_X-Zr-*B* et Ru-MnO_X-Ti-*B* tandis qu'elles sont majoritairement faibles et légèrement modérées pour Ru-MnO_X-Zn-*B* et Ru-MnO_X-Al-*B* (**Annexe 4**, **Figure 97.b**), en accord avec la bibliographie.[175,192]

En résumé, des catalyseurs Ru-MnO_X dopés à Al, Ti, Zr et Zn ont été préparés. Compte tenu des comportements différents des sels, des taux de dopage différents ont été observés, ce qui a

modifié les caractéristiques texturales (surface spécifique, taille des cristallites de Ru ou nombre de sites acides/basiques). Ces catalyseurs ont par la suite été évalués en hydrogénolyse du xylitol.

II Criblage des différents supports Ru/oxydes en hydrogénolyse du xylitol

II.1 Evaluation des performances catalytiques

Les catalyseurs préparés par imprégnation de Ru sur support oxydes ont été testés en hydrogénolyse du xylitol à 200°C et 60 bar H_2 en milieu neutre. Ils ont également été comparés au catalyseur 2,8%Ru/MnO_X préparé dans le Chapitre 4. Le **Tableau 38** présente l'activité et la distribution des produits.

Tableau 38 : Criblage des catalyseurs à base d'oxyde en hydrogénolyse du xylitol.[a]

Catalyseur	Activité [h^{-1}]	Sélectivité carbone [b] [%]							BC_T[b] [%]
		EG	PG	GLY	LA	Produits C_4 [c]	Arabitol	Produits phase gaz	
2,8%Ru/HAP	140	3	6	0	0	32	29	10	80
3%Ru/MnO_X[d]	300	12	15	10	3	13	7	36	96
3%Ru/MnO_X-Al-*A*	111	12	17	8	4	11	6	32	90
2,7%Ru/CeO_2	51	11	17	9	2	8	3	47	97
3%Ru/$CaZrO_3$[e]	24	6	12	6	0	18	33	33	108
3%Ru/$CaTiO_3$[e]	14	6	14	4	0	16	18	30	87
3%Ru/$SrZrO_3$[e]	19	10	13	9	0	12	13	32	90

[a] Conditions : xylitol 10%pds., 135 mL H_2O, 0,5 g catalyseur, 60 bar H_2, 200°C ; [b] à 80% conversion ; [c] THR, ERY, BDO ; [d] introduction de 0,3 g cata. ; [e] sélectivités déterminées à 30% de conversion.

Le catalyseur Ru/MnO_X est le plus actif avec 300 h^{-1} suivi de Ru/HAP (140 h^{-1}), Ru/MnO_X-Al-*A* (111 h^{-1}) ,Ru/CeO_2 (51 h^{-1}). La faible surface spécifique des supports pérovskites (< 11 $m^2.g^{-1}$) et la taille moyenne importante des cristallites de Ru (autour de 13 nm) conduisent à une faible

activité catalytique, entre 14 et 24 h^{-1}. La conversion avoisine alors seulement 30% après 24 h de réaction.

Ru/HAP, qui possède une majorité de sites acides modérés avec une faible quantité de sites basiques, conduit à favoriser la formation d'arabitol (29%) et de produits C_4 (32%) par les réactions d'épimérisation et de décarbonylation qui sont plus rapides que la réaction de rétro-aldol. Il faut noter que 20% du bilan carbone n'est pas mesuré. Cela est dû à la présence de composés non quantifiés issus des réactions de déshydratation et de déshydroxylation sur les sites acides. A l'inverse, Ru/MnO_X-Al-*A* et Ru/MnO_X possèdent des sites basiques et aucun site acide, ce qui favorise la réaction de rétro-aldolisation avec une sélectivité cumulée en produits C_2 et C_3 de 41%. Néanmoins, le support à base de Mn a la particularité d'être très actif dans la réaction de rétro-aldol, comme développé dans les précédents chapitres, expliquant les fortes activités (111 et 300 h^{-1}). Ru/CeO_2 possède un grand nombre de sites basiques et acides de forces faibles à fortes, ce qui conduit à une forte sélectivité cumulée en produits C_2 et C_3 (39%) par les sites basiques qui entraîne une faible activité catalytique (51 h^{-1}). Une forte sélectivité en produits dans la phase gazeuse (47%) est également observée, due aux sites acides et au métal qui peuvent favoriser les réactions de déshydroxylation et de décarbonylation successives comme révélé par Shabaker *et coll*. à partir d'une solution aqueuse de EG (225°C ; 30 bar H_2) en présence de 0,5%Pt/CeO_2.[122]

Les catalyseurs Ru/pérovskites promeuvent aussi majoritairement des réactions d'épimérisation et de décarbonylation avec une sélectivité cumulée de 51% pour le catalyseur Ru/$CaZrO_3$ et 25% pour Ru/$SrZrO_3$. Néanmoins, ils génèrent aussi la rupture de la liaison C-C avec des sélectivités cumulées en glycols et GLY variant de 24% pour Ru/$CaZrO_3$ à 32% pour Ru/$SrZrO_3$. Toutefois, il faut souligner que les sélectivités ont été calculées à faible conversion de l'ordre de 30%, ce qui conduit à des bilans carbones éloignés de 100%. Les sélectivités obtenues sont donc à nuancer.

II.2 Stabilité des catalyseurs

La stabilité chimique des catalyseurs a été examinée. Le **Tableau 39** regroupe l'ensemble des analyses réalisées après réaction, à savoir la mesure du pH, le taux de lixiviation et l'analyse DRX des catalyseurs usés avec les phases identifiées.

Tableau 39 : Analyses après réaction des catalyseurs et des solutions finales.

Catalyseur	pH_0	pH_f	Taux de lixiviation [a] [%]			Phases cristallines après réaction [c]
			Ru	M_1 [b]	M_2 [b]	
2,8%Ru/HAP	7,5	3,4	n.d.	18	8	$Ca_5(PO_4)_3(OH)$
3%Ru/MnO_X-Al-*A*	10,3	4,9	n.d.	42	13	$MnCO_3$
2,7%Ru/CeO_2	6,2	4,0	n.d.	35	-	$Ce_2O(CO_3)_2$, H_2O $Ce(CO_3)OH$
3%Ru/$CaZrO_3$	6,6	4,5	n.d.	6	-	$CaZrO_3$

[a] déterminé par ICP-OES ; [b] M_1 = Ca, Mn, Ce ; M_2 = P, Al ; [c] déterminées par analyse DRX ; n.d. : non détectable.

Le pH de la solution initiale varie entre 6 et 7, excepté en présence du catalyseur Ru/MnO_X-Al-*A* où il est de 10 en raison de la présence de NaO résiduel du support qui passe rapidement en solution pour former NaOH. Ceci est d'ailleurs confirmé par l'analyse élémentaire en fin de réaction qui montre que 100% de Na présent initialement dans le catalyseur est lixivié. Le pH final de la réaction en présence du catalyseur Ru/HAP est le plus acide avec 3,4 tandis que pour les autres catalyseurs, il est autour de 4 - 5. La diminution du pH au cours de la réaction est liée à la fois à la production des carboxylates ($RCOO^-$) en équilibre avec leur acide conjugué respectif et également à la nature des espèces lixiviées comme les phosphates.

Le taux de lixiviation du Ru des catalyseurs est inférieur à la limite de détection (< 0,15%). En revanche, la solubilisation des éléments constitutifs des supports varie selon la nature de ces derniers. Elle est plus importante pour les catalyseurs présentant les plus hautes sélectivités en glycols et en LA et donc les plus grandes densités de sites basiques. Ceci concerne le catalyseur Ru/MnO_X-Al-*A* où 42% du Mn et 13% de Al présents initialement dans le support sont passés en solution et Ru/CeO_2 pour lequel 35% du Ce est lixivié. La lixiviation du Ca et du P du Ru/HAP est respectivement de 18% et 8% alors que très peu de glycols et de $RCOO^-$ sont formés. Les espèces phosphorées lixiviées apportent de l'acidité au milieu aqueux qui probablement entraîne la lixiviation du Ca. Enfin, le catalyseur Ru/$CaZrO_3$ subit une lixiviation de seulement 6% du Ca, ce qui s'explique notamment par sa faible activité en hydrogénolyse du xylitol.

En supposant que le degré d'oxydation des métaux des catalyseurs usés est semblable à celui des métaux passés en solution, l'étude des phases cristallines des catalyseurs usés est

appropriée pour obtenir des informations sur le degré d'oxydation du Ce ou du Mn en solution. Leurs diffractogrammes sont présentés **Figure 87**.

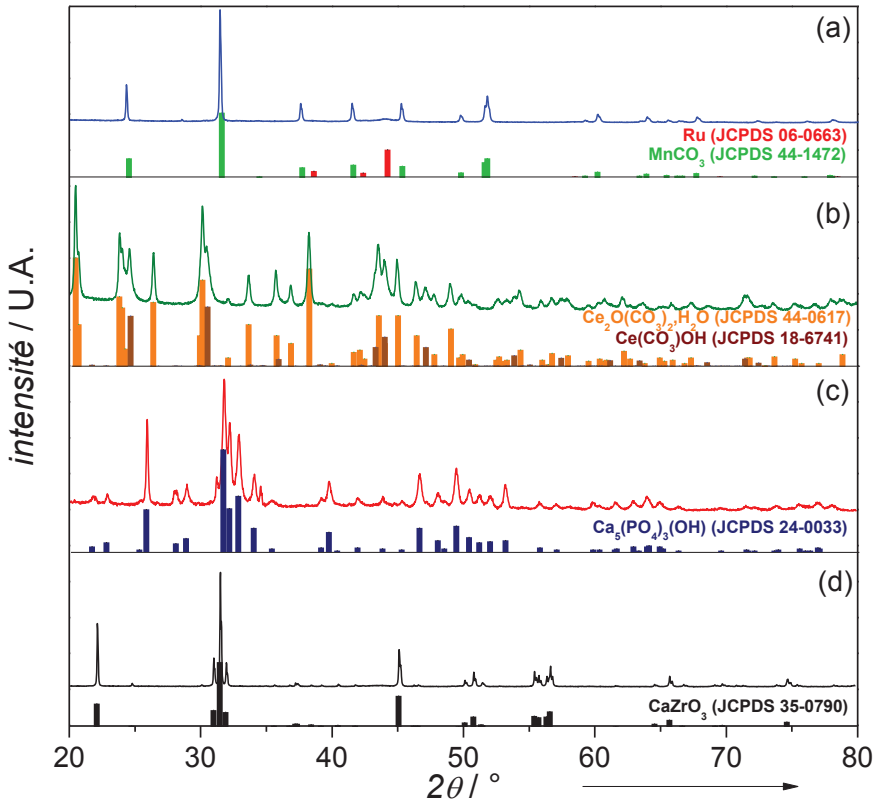


Figure 87 : Diffractogrammes des catalyseurs après usage. a) Ru/MnO-Al-*A*, b) Ru/CeO_2, c) Ru/HAP et d) Ru/$CaZrO_3$. Fiches $MnCO_3$ (JCPDS 44-1472) ; $Ce_2O(CO_3)_2$, H_2O (JCPDS 44-0617) ; $Ce(CO_3)OH$ (JCPDS 18-6741) ; $Ca_5(PO_4)_3OH$ (JCPDS 24-0033) ; $CaZrO_3$ (JCPDS 35-0790).

Après la réaction, le diffractogramme de Ru/$CaZrO_3$ est inchangé, tandis que le catalyseur Ru/HAP ne contient désormais plus qu'une seule phase. $Ca_2P_2O_7$ a disparu pour ne laisser que la phase d'hydroxyapatite $Ca_5(PO_4)_3OH$. Quant aux diffractogrammes des catalyseurs Ru/CeO_2 et Ru/MnO_X-Al-*A*, ils changent radicalement d'aspect ; la phase majoritaire MnO de Ru/MnO_X-Al-*A* s'est transformé en $MnCO_3$, tout en conservant l'état d'oxydation du Mn (Mn(II)). La taille moyenne des cristallites de Ru double de 7 à 15 nm. Ces observations sont similaires à celles faites, dans le Chapitre 4 en partie III.3, pour le catalyseur Ru/MnO/C lors de la précipitation du Mn sur le catalyseur au cours de la conversion du LA. De même, pour Ru/CeO_2, la phase CeO_2 s'est carbonatée en $Ce_2O(CO_3)_2$, H_2O (JCPDS 44-0617) et $Ce(CO_3)OH$ (JCPDS 18-6741), avec une réduction du Ce(IV) en Ce(III). Nelson *et coll.*[194] ont observé ces mêmes phases de Ce sur le

catalyseur Pd/CeO_2 après réaction d'hydrogénation à 130°C du phénol par un alcool (MeOH ; EtOH ; 1-PrOH) en solution aqueuse. Ils ont montré que les alcools primaires subissent une décarbonylation sur CeO_2 par l'intermédiaire alkoxy générant du CO, qui s'oxyde en CO_2 par l'oxygène du support issus de la réduction du cérium (Ce^{4+}/Ce^{3+}). Ce est sous la forme carbonates en surface de Ce. Il peut également provenir de la décarboxylation des carboxylates qui se forment dans le milieu. L'analyse DRX montre donc qu'un complexe Ce avec $RCOO^-$ se forme, ce qui entraîne la formation de carbonates de cérium et la lixiviation d'une partie du Ce (35%).

Pour conclure, quatre types de support pour le Ru ont été étudiés en hydrogénolyse du xylitol. Alors que le catalyseur Ru/HAP montre une forte activité (140 h^{-1}), il est très peu sélectif en glycols et GLY, et conduit essentiellement à des produits issus de l'isomérisation et de la décarbonylation avec une lixiviation relativement faible en Ca et P. Malgré leur stabilité hydrothermale, les catalyseurs Ru/pérovskites sont très peu actifs avec seulement 30% de conversion après 24 h de réaction. Les catalyseurs Ru/MnO_X-Al-*A* et Ru/CeO_2 ont une activité moyenne avec respectivement 111 h^{-1} et 51 h^{-1}. Ils donnent surtout la plus grande sélectivité cumulée en glycols et GLY avec 32%, ce qui est probablement lié à leur forte densité de sites basiques. En revanche, ces supports présentent une stabilité hydrothermale insuffisante avec un taux de lixiviation de Mn et de Ce respectivement de 42% et 38%, et un changement de phase cristallographique des oxydes de Mn, ainsi qu'une réduction de cérium en cours de réaction.

III Evaluation des performances catalytiques des oxydes mixtes à base de Mn en hydrogénolyse du xylitol

Comme pour les catalyseurs bifonctionnels examinés en Chapitre 4, le solide à base de Mn est le plus efficace pour l'hydrogénolyse des alditols en termes d'activité et de sélectivités en glycols. Les influences des méthodes de synthèse et du dopage d'un second oxyde ont donc été étudiées sur ces catalyseurs à base de Mn. En fin de partie, nous observerons également l'influence des conditions expérimentales sur la réactivité et la stabilité du catalyseur.

III.1 Influence des méthodes de synthèses

Deux modes d'introduction du Ru au sein du catalyseur ont été examinés : par imprégnation en phase liquide (noté Ru/MnO_X-Al-*A*) ou par co-précipitation lors de la synthèse des oxydes (noté Ru-MnO_X-Al-*A*). Ensuite, deux méthodes ont été comparées, les *méthodes A et B*, qui diffèrent par les concentrations et les volumes des solutions en précurseurs lors de la co-précipitation et leur teneur expérimentale en Al au sein de la structure avec respectivement 0,33% et 1,42%.

III.1.a) Tests catalytiques

Les tests catalytiques en hydrogénolyse du xylitol ont été réalisés selon le même protocole expérimental, à savoir en phase aqueuse à 200°C et 60 bar H_2. Les résultats de l'activité et des sélectivités en produits formés de ces catalyseurs sont rassemblés dans l'histogramme en **Figure 88**.

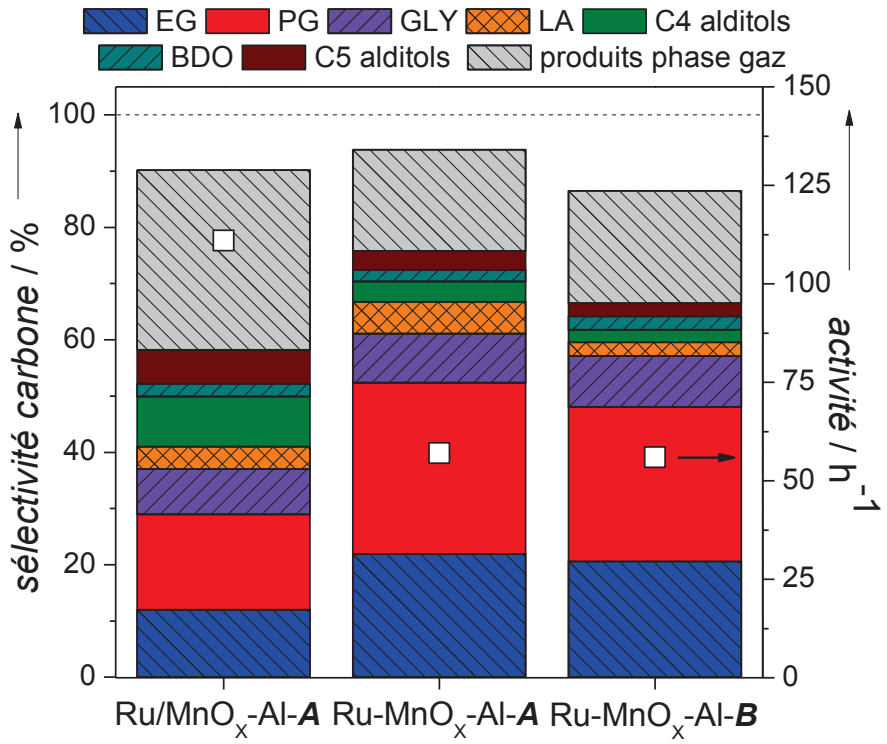


Figure 88 : Influence de la méthode de synthèse du catalyseur à base de Ru, Mn et Al sur l'activité et les sélectivités en produits formés en hydrogénolyse du xylitol. Conditions : xylitol 10%pds. ; 135 mL H_2O ; 0,5 g catalyseur ; 60 bar H_2 ; 200°C.

La co-précipitation de Ru, Mn et Al ou le dépôt du Ru sur MnO_X-Al-*A* modifie fortement l'activité et les sélectivités en produits. L'activité catalytique de Ru-MnO_X-Al-*A* est divisée par deux par rapport à Ru/MnO_X-Al-*A*, passant de 111 h^{-1} à 57 h^{-1}. Ceci s'explique principalement par une taille de particules moyenne plus importante du catalyseur Ru-MnO_X-Al-*A*, comme observé en MET et DRX. Les sélectivités en glycols sont, quant à elles, nettement améliorées en présence de Ru-MnO_X-Al-*A* avec 22% et 31% pour respectivement l'EG et le PG, tandis qu'elles ne sont que de 12% et 17% en présence de Ru/MnO_X-Al-*A*. A l'inverse, les sélectivités cumulées en alditols C_4 et C_5 diminuent de 17% à 7% alors que celles en GLY et BDO restent constantes avec respectivement 8 – 9% et 3%. Cette distribution des produits indique une réaction de rétro-aldolisation favorisée en présence de Ru-MnO_X-Al-*A*. Aussi, la plus faible sélectivité en produits gazeux en présence de ce catalyseur souligne que les glycols, notamment l'EG, sont moins dégradés et donc que les réactions secondaires de décarbonylation et d'épimérisation sont minoritaires. A 80% de conversion du xylitol en présence de Ru-MnO_X-Al-*A*, le ratio molaire des produits C_3/C_2 de 1,3 est très proche du ratio théorique d'une réaction entièrement de rétro-aldolisation du xylitol. A l'inverse, pour Ru/MnO_X-Al-*A*, il n'est que de 1,9 indiquant que l'EG est dégradé au cours de la réaction et qu'une partie des produits C_3 est obtenue par des réactions en chaîne de décarbonylation. Il est fortement probable que la plus faible dispersion métallique de Ru-MnO_X-Al-*A* minimise ces réactions secondaires qui s'effectuent sur Ru. D'autre part, la densité des sites basiques modérés et forts est plus importante sur Ru-MnO_X-Al-*A* que sur Ru/MnO_X-Al-*A*, où la majorité des sites basiques sont faibles, ce qui peut favoriser la réaction de rétro-aldolisation.

Nous avons vu en partie I.2.a) de ce Chapitre que les méthodes de synthèse *A* et *B* modifiaient très peu les caractéristiques physico-chimiques, hormis une légère augmentation de la densité de sites basiques avec la *méthode A* et une perte de Al plus faible en utilisant la *méthode B*. Les performances catalytiques de ces deux catalyseurs, Ru-MnO_X-Al-*A* et Ru-MnO_X-Al-*B* sont également fortement similaires. En effet, l'activité est de 57 h^{-1} pour les deux catalyseurs et les sélectivités cumulées en glycols ne diminuent que faiblement entre la méthode *A* et *B*, elles sont de 61% et 57%. Par conséquent, la présence de l'Al trois fois plus importante dans le catalyseur Ru-MnO_X-Al-*B* n'a pas d'effet notable sur la réaction d'hydrogénolyse, probablement en raison de la faible teneur dans les catalyseurs (< 1,5%pds.).

En l'absence de base, ces catalyseurs témoignent donc d'une bonne activité en hydrogénolyse du xylitol mais aussi et surtout d'une forte sélectivité cumulée en glycols et GLY

avec 60%. Le **Tableau 40** compare le catalyseur Ru-MnO_X-Al-*A* avec les catalyseurs à base de Ni, Cu ou Ru de la bibliographie dans l'hydrogénolyse des alditols en milieu neutre.

Tableau 40 : Comparaison du catalyseur Ru-MnO_X-Al-*A* avec ceux de la bibliographie dans l'hydrogénolyse des alditols en milieu neutre.

Catalyseur	Conditions	Activité [h^{-1}]	Sélectivité carbone [%]					Réf.
			EG	PG	GLY	LA	Autres	
Ru-MnO_X-Al-*A*	10%pds. xyli. ; 135 mL ; 0,5 g cata. ; 60 bar H_2 ; 200°C.	57	22	31	9	6	9	Cette étude
Ru/MnO/C	10%pds. xyli. ; 135 mL ; 0,5 g cata. ; 60 bar H_2 ; 200°C.	220	10	12	10	-	40	Chap.4 [a]
Ru/$Ca(OH)_2$	20%pds. sorbi. ; 30 mL ; 0,3 g cata. ; 40 bar H_2 ; 220°C ; 4 h.	28	10	23	8	-	14	[106]
Ni-Mg-Al-O	5%pds. sorbi. ; 10 mL ; 100 mg cata. ; 20 bar H_2 ; 180°C ; 2 h.	0,4	10	19	31	-	-	[92]
Ni/FA[b]	15%pds. sorbi. ; 40 mL ; 200 mg cata. ; 60 bar H_2 ; 200°C ; 6 h.	127	10	28	20	-	4	[94]
Ni-CaO/C	10%pds. xyli. ; 40 g ; 0,1 g cata. ; 4,0 bar H_2 ; 200°C.	6	28	26	15	-	15	[88]
Cu/CaO-Al_2O_3	3%pds. sorbi. ; 9,8 g/L cata ; 70 bar H_2 ; 230°C ; 6 h.	0,4	15	46	12	2	7	[102]

[a] étude du Chapitre 4 ; [b] FA : cendres (*Fly Ash*).

Parmi les catalyseurs au Ru le catalyseur Ru-MnO_X-Al-*A* figure comme le plus sélectif en glycols et GLY avec 62%. Il dépasse le catalyseur Ru-$Ca(OH)_2$[106] (41% à partir du sorbitol) et le catalyseur bifonctionnel Ru/MnO/C[195] (32% à partir du xylitol) étudié dans le Chapitre 4. Ru-MnO_X-Al-*A* donne également des sélectivités en glycols et GLY au même niveau que certains catalyseurs au Ni, comme Ni-Mg-Al-O[92] et Ni/FA (*Fly Ash*).[94] Et enfin, les sélectivités sont proches de celles des catalyseurs bifonctionnels Ni-CaO/C[88] et Cu/CaO-Al_2O_3[102] qui conduisent aux meilleurs sélectivités de 69% et 73% mais ces derniers sont nettement moins actifs (20 et 0,4 h^{-1}). Toutefois, il est nécessaire d'étudier la stabilité de ces systèmes.

III.1.b) Stabilité des catalyseurs

Le Ru, Mn et Al ont été analysés dans les solutions réactionnelles finales et les catalyseurs usés ont été caractérisés par DRX. Les résultats sont présentés dans le **Tableau 41**.

Tableau 41 : Analyses des catalyseurs usés à base de Mn et Al et de la solution finale.

Catalyseur	pH_0	pH_f	Taux de lixiviation [a] [%]			Phases cristallines après réaction [b]
			Ru	Mn	Al	
Ru/MnO_X-Al-*A*	10,3	4,9	n.d.	42	13	$MnCO_3$
Ru-MnO_X-Al-*A*	7,6	7,3	n.d.	38	15	$MnCO_3$
Ru-MnO_X-Al-*B*	7,5	5,5	n.d.	48	16	$MnCO_3$

[a] déterminé par ICP-OES ; [b] déterminé par analyse DRX.

En présence de Ru/MnO_X-Al-*A*, le pH initial est de 10,3 en raison du passage en solution de Na présent en quantité importante dans le solide. Pour les trois tests, le pH diminue légèrement au cours de la réaction à des valeurs comprises entre 5 et 7. Cette baisse est plus faible qu'en présence des catalyseurs bifonctionnels Ru/MO_X/C étudiés dans les précédents chapitres où le pH baissait à 4 - 4,5. Pourtant, une plus grande production d'acides carboxyliques est notée avec ces catalyseurs à base d'oxydes mixtes. La plus faible baisse du pH est due à la transformation d'une partie de MnO (celle qui n'est pas passée en solution) en $MnCO_3$, ce qui augmente légèrement le pH de la solution. Par ailleurs, une analyse ATG du catalyseur usé confirme la présence de carbonate sur le catalyseur qui est éliminé au-delà de 450°C. Le taux de lixiviation du Mn en fin de réaction varie entre 38% et 48% selon le catalyseur. Ce taux élevé reste tout de même inférieur à celui des catalyseurs Ru/MnO/C où il atteignait jusqu'à 70%. Le dopant Al est également lixivié, entre 13% et 16%.

D'autres dopants ont été testés dans les conditions opératoires d'hydrogénolyse du xylitol sur des catalyseurs à base de Mn.

III.2 Influence des dopants Al ; Zn ; Ti ; Zr

L'utilisation de différents dopants (Al^{3+}, Ti^{4+}, Zn^{2+} ou Zr^{4+}) permet de modifier les propriétés texturales du catalyseur, comme la surface spécifique et la taille des particules de Ru, mais aussi la densité des sites basiques et acides, ce qui peut permettre d'améliorer la stabilité du catalyseur. Les performances catalytiques ont été analysées en hydrogénolyse du xylitol en milieu neutre et les résultats sont regroupés dans le **Tableau 42**.

Tableau 42 : Influence de la nature du cation sur l'activité et les sélectivités en produits formés en hydrogénolyse du xylitol.[a]

Catalyseur	Activité [h^{-1}]	Sélectivité carbone [b] [%]							BC_T[b] [%]
		EG	PG	GLY	LA	Produits C_4 [c]	Alditols C_5	Produits phase gaz	
Ru-MnO_X-Al-*B*	57	21	28	9	3	5	2	20	87
Ru-MnO_X-Zr-*B*	33	21	29	9	2	5	3	23	92
Ru-MnO_X-Ti-*B*	33	22	29	8	2	7	3	26	99
Ru-MnO_X-Zn-*B* [d]	0	-	-	-	-	-	-	-	100

[a] Conditions : xylitol 10%pds., 135 mL H_2O, 0,5 g catalyseur, 60 bar H_2, 200°C ; [b] déterminés à 80% conversion ; [c] THR, ERY, BDO ; [d] aucune conversion après 30 h de réaction.

Le catalyseur Ru-MnO_X-Zn-*B* est totalement inactif en hydrogénolyse du xylitol (aucune conversion après 30 h de réaction). Ces résultats sont à rapprocher de ceux observés en présence du catalyseur bifonctionnel 2,6%Ru/ZnO(4,1%)/C dans le Chapitre 4, où la présence de Zn en surface a fait chuter l'activité catalytique à 13 h^{-1}. Alors qu'aucune étude n'est reportée sur l'association Ru et Zn dans l'hydrogénolyse des alditols en glycols, nombre d'entre elles ont révélé que l'association Cu et Zn était active et sélective dans cette même réaction, ce qui nous avait convaincu à l'utiliser comme promoteur.[95,97,102,144] Cette activité nulle serait principalement due à la capacité du Zn à empoisonner les sites actifs de Ru. Il est par ailleurs utilisé comme poison de catalyseurs à base de Ru pour désactiver partiellement le catalyseur afin d'effectuer la réaction d'hydrogénation partielle du benzène en cyclohexène, en limitant l'hydrogénation complète en cyclohexane.[196]

Les catalyseurs Ru-MnO_X-Zr-*B* et Ru-MnO_X-Ti-*B* donnent une activité de 33 h^{-1}, plus faible que celle de Ru-MnO_X-Al-*B* (57 h^{-1}). Le nombre de sites basiques importants sur Ru-MnO_X-Zr-*B* et Ru-MnO_X-Ti-*B* a un effet sur la diminution de l'activité catalytique comme observé en présence de Ru/CeO_2. De plus, il a été montré précédemment que l'augmentation de la teneur en MnO conduisait à une augmentation de l'activité (Chapitre 4 et 5). La teneur en Mn de Ru-MnO_X-Al-*B* est de 68%pds. alors qu'elle est environ de 56% pour Ru-MnO_X-Zr-*B* et Ru-MnO_X-Ti-*B*. Il est donc probable que la teneur plus élevée en Mn sur le catalyseur Ru-MnO_X-Al-*B* soit en partie responsable de l'amélioration de l'activité.

La distribution des produits est la même en présence des promoteurs Zr ou Ti par rapport à celle en présence de Al. A 80% de conversion, les sélectivités en glycols et GLY sont toujours

élevées avec 59% que ce soit en présence de Ru-MnO_X-Zr-*B*, Ru-MnO_X-Ti-*B* ou de Ru-MnO_X-Al-*B*, et celles en alditols C_4 et BDO se maintiennent à 5% et celle en alditols C_5 à 3%. Une plus forte sélectivité en produits de la phase gazeuse est également observée en présence de Ru-MnO_X-Zr-*B*, Ru-MnO_X-Ti-*B* avec 23% et 26%. Les promoteurs, même à haute teneur dans le support (10%pds. Zr et 7%pds. Ti), ne montrent donc pas spécialement d'effet sur la distribution des produits par rapport à Ru-MnO_X-Al-*B*, alors qu'un nombre de sites basiques et acides est plus important sur ces catalyseurs. Ceci reste en accord avec les résultats en présence de Ru/CeO_2 où la sélectivité en produits C_2 et C_3 est identique à celle en présence de Ru/Mn-Al-*A* alors que Ru/CeO_2 présente un nombre plus important de sites basiques (188 par rapport à 28 $\mu mol.g^{-1}$). Il semble donc qu'un faible nombre de sites basiques suffise pour réaliser la réaction rétro-aldol. Néanmoins, le nombre de sites acides ne doit pas être élevé puisqu'ils favorisent les réactions de décarbonylation pour obtenir des produits légers qui vont en phase gazeuse.

Alors que la lixiviation du Mn est de 45% après chaque test, les lixiviations de Zr et Ti sont très faibles, inférieures à 1%, tandis que 15% d'Al étaient lixiviés. Ces résultats corroborent les études sur la tenue du support en conditions hydrothermales sous pression H_2 de (*cf.* Chapitre 1, partie III.4.c) qui ont montré que TiO_2 et ZrO_2 sont stables par rapport à Al_2O_3 dans des conditions opératoires de température et de pression similaires.[101,105,169]

En conclusion, les oxydes à base de Zr et de Ti sont plus stables au cours de la réaction que ceux à base de Al. Cependant ni les sélectivités en glycols, ni la stabilité du Mn ne sont modifiées. D'autres paramètres sont susceptibles d'influencer la stabilité du Mn, comme la variation de la pression ou de la température, ainsi que la variation du ratio substrat/catalyseur.

III.3 Influence des conditions opératoires

Les conditions opératoires influent fortement la distribution des produits, comme développé dans l'étude bibliographique du Chapitre 1 en partie III.5. En hydrogénolyse du xylitol en présence du Ru/C à 200°C en milieu basique, il a été montré par Sun et Liu[79] que (i) l'augmentation de la pression d'H_2 de 60 à 100 bar augmente à la fois l'activité et la production de GLY au détriment de celle de LA, tandis que celles de PG et EG diminuent lentement (**Figure 24**) et que (ii) l'augmentation de température diminue la production de GLY progressivement de

160°C à 220°C, pendant que celles de PG et EG atteignent un maximum à 200°C, alors que celle de LA est stable avant d'augmenter au-delà de 200°C (**Figure 26**).

Puisque la lixiviation du Mn est semble-t-il liée à la quantité d'acides carboxyliques produite, il est plus probable que les conditions opératoires agissent sur le taux de lixiviation en exerçant un rôle sur la production de LA. L'impact de la température sur la sélectivité en LA étant faible,[79] il est intéressant d'étudier l'effet de la pression. L'importance du ratio xylitol/catalyseur sera également examinée.

III.3.a) Variation de la pression

L'étude de la variation de la pression a été effectuée en présence du catalyseur 3%Ru-63%Mn-2,2%Al-*A* à 200°C en milieu neutre. L'activité catalytique et les sélectivités en produits principaux en fonction de la pression sont données en **Figure 89**.

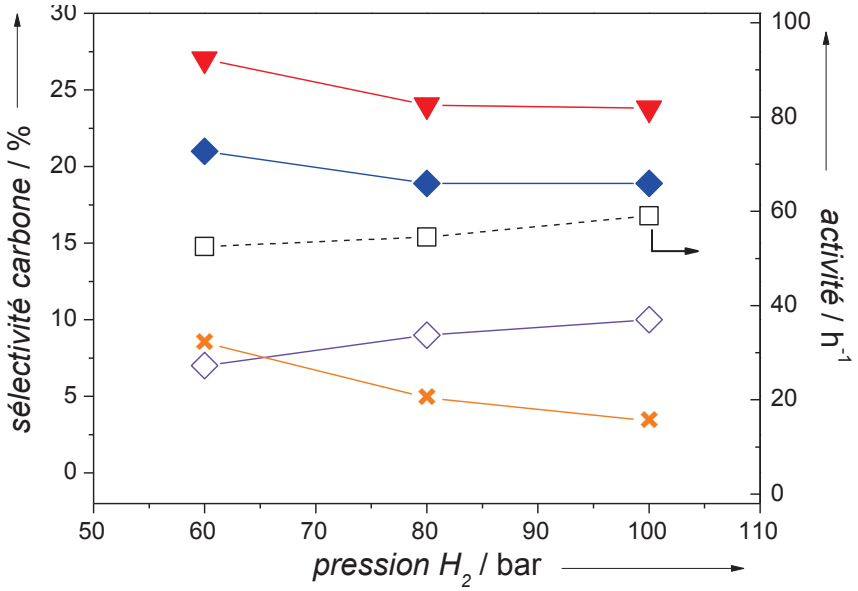


Figure 89 : Activité et sélectivité en produits principaux en hydrogénolyse du xylitol en présence du catalyseur Ru-MnO-Al-*A* en fonction de la pression. (◇) GLY ; (✖) LA + 2-HBA ; (▼) PG ; (◆) EG. Conditions : xylitol 0,7 mol.L^{-1} (10%pds.) ; 135 mL H_2O ; 0,5 g Ru-MnO-Al-*A* ; 80% conversion ; 200°C.

L'augmentation de pression d'H_2 de 60 bar à 100 bar augmente la quantité de H_2 soluble dans l'eau d'environ 50% (**Annexe 2**). Néanmoins, l'activité catalytique ne varie que faiblement

de 52 h^{-1} à 59 h^{-1}. Cette amplitude de 13% est du même ordre de grandeur que dans l'étude de Sun et Liu[79] et montre que la solubilisation de H_2 n'est pas l'étape limitante de la réaction.

La distribution des produits suit celles décrites dans la bibliographie. La sélectivité cumulée en glycols diminue légèrement de 48% à 43%, celle en GLY augmente progressivement de 7 à 10% et celles en carboxylates (LA + 2-HBA) diminuent de 8,5% (7,5% en LA et 1% en 2-HBA) à 3,4% (2,7% en LA et 0,7% en 2-HBA). D'un point de vue mécanistique, GLY et LA proviennent du même intermédiaire, le glycéraldéhyde (GOA), soit par hydrogénation du carbonyle terminal soit par déshydratation puis réaction de type Cannizzaro. Par conséquent, une augmentation de la pression en H_2 favorise la formation de GLY par hydrogénation au détriment de la production de LA.

Malgré la diminution de la production de carboxylates, le pH final n'est pas différent selon la pression utilisée dans une gamme de 4,8 et 5,8. De même, la phase cristalline majoritaire reste la phase $MnCO_3$ probablement issue de la décarboxylation. Ainsi, la variation de la pression implique une légère baisse de la lixiviation sans amélioration notable de la stabilité. Une autre façon d'apporter une plus grande stabilité du catalyseur est de modifier le rapport massique substrat/catalyseur.

III.3.b) Variation du rapport massique substrat / catalyseur

Sauf mentionné, l'ensemble des tests catalyseurs a été effectué en présence de 0,5 g de catalyseur et 15 g de xylitol, ce qui représente un ratio massique xylitol/catalyseur de 30 ou ratio molaire xylitol/Ru autour de 764. Ces rapports sont parmi les plus élevés utilisés en hydrogénolyse des alditols (*cf.* Tableaux récapitulatifs dans le Chapitre 1). L'influence du rapport massique a été étudiée pour Ru-MnO_X-Al-*B* en augmentant la masse du catalyseur tout en gardant la masse de xylitol et le volume constant, ce qui conduit à un ratio molaire dans une gamme de 764 à 255. Puis, la masse du xylitol a été divisée par 10 à masse de catalyseur constante, afin de diminuer sensiblement le ratio molaire à 77. Les activités, la distribution des produits, ainsi que le taux de lixiviation du Mn sont représentés dans l'histogramme de la **Figure 90**.

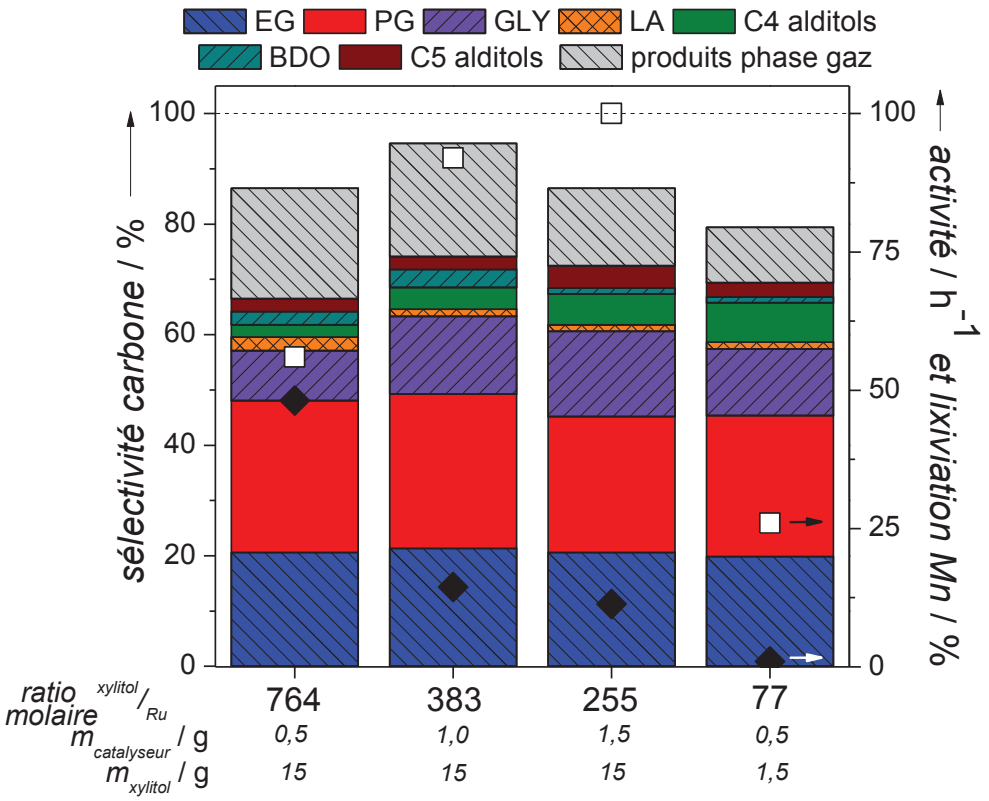


Figure 90 : Influence de la masse du catalyseur sur l'activité et les sélectivités en produits formés et la lixiviation du Mn en hydrogénolyse du xylitol. Conditions : xylitol 1,0 – 10%pds., 135 mL H_2O, 0,5 – 1,5 g Ru-MnO_X-Al-*B*, 60 bar H_2, 200°C.

L'activité catalytique normalisée par moles de Ru de Ru-MnO_X-Al-*B* augmente avec la masse du catalyseur. Elle double, passant de 57 h^{-1} à 101 h^{-1}, en présence de 0,5 g à 1,5 g de catalyseur. Alors qu'une stabilité ou une baisse de l'activité est attendue en raison de limites diffusionnelles possibles, cette progression de l'activité peut provenir du fait que le support est essentiellement composé de MnO. Dans le Chapitre 4, en partie III.1., nous avons déjà vu que l'augmentation de la teneur en MnO du catalyseur bifonctionnel améliorait l'activité du catalyseur Ru/MnO/C, pour une même teneur en Ru. De même ici, la masse de MnO augmente avec la masse de catalyseur. L'activité catalytique normalisée par moles de Mn et de Ru introduit initialement varie entre 1,1 et 2,0 $mol_{xyl}.mol_{Ru}^{-1}.mol_{Mn}^{-1}.h^{-1}$. Nous proposons donc que l'écart provient directement des principales réactions compétitives mises en jeu en hydrogénolyse du xylitol, à savoir la réaction de (dés)hydrogénation en surface du Ru et la réaction de rétro-aldolisation initiée par Mn. Alors que la réaction de (dés)hydrogénation est d'ordre 1 sur Ru, le pseudo-ordre de la réaction de rétro-aldolisation varie entre 1 et 1,7 avec la base homogène.[142,197,198] Au vu de la différence des activités, même normalisées par Mn et Ru, nous

pouvons supposer que la réaction de rétro-aldolisation est supérieure à 1 sur le MnO. Il est malheureusement difficile d'en tirer plus d'informations.

Aucune modification notable n'est relevée sur la distribution des produits avec la variation de la masse de catalyseur. La sélectivité cumulée en glycols et GLY est constante dans la gamme 57%-60%, tandis que les sélectivités en alditols C_4 et C_5, ainsi qu'en BDO restent à 10%.

Le plus intéressant est la stabilité des catalyseurs qui résulte de l'augmentation de la masse catalytique introduite en maintenant la masse de xylitol constante (**Figure 90**). En doublant cette masse de 0,5 à 1,0 g, la lixiviation du Mn chute de 48% à 14% ; puis de 1,0 à 1,5 g, elle diminue encore à 10%. La concentration en Mn lixiviée dans la solution finale varie entre 1,4 et 0,9 $g.L^{-1}$, ce qui peut correspondre à une limite de solubilisation. De même, la lixiviation en Al diminue de 15% pour 0,5 g introduit à <1% pour 1,5 g.

C'est pourquoi, la quantité de xylitol a été divisée par 10 (1,5 g) en gardant la masse du catalyseur à 0,5 g, ce qui correspond à un ratio molaire xylitol/catalyseur de 77. On supprime ainsi la limite possible de solubilisation du Mn (**Figure 90**). Cela entraîne plusieurs modifications comme l'activité et la stabilité catalytique. La conversion est totale après 7 h de réaction avec une activité initiale de 25 h^{-1} inférieure à celle des autres tests catalytiques comparés. Cela laisse envisager un manque d'apport de substrat par rapport à la quantité de sites actifs disponibles. Toutefois, les sélectivités en glycols et GLY restent similaires à celles des autres tests avec 60%. C'est principalement la stabilité du catalyseur qui est modifiée avec ce faible ratio, la lixiviation en Mn chute à 1%, soit 45 $mg.L^{-1}$ dans la solution finale tandis qu'aucune lixiviation de Al n'est observée.

L'analyse aux rayons X des catalyseurs après réaction contribue à mieux comprendre l'effet du ratio xylitol/catalyseur sur la lixiviation du catalyseur (**Figure 91**, ci-après). Lorsque le ratio molaire xylitol/Ru est élevé, entre 764 et 255, la phase majoritaire est $MnCO_3$ avec une lixiviation du Mn variant de 45% à 10% (**Figure 91.a**). Ceci reste en accord avec tous les précédents résultats. Comme expliqué dans le Chapitre 4 en partie III.3 sur la stabilité du Mn, le carbonate de Mn est formé par la décarboxylation du carboxylate en CO_2 qui est déposé sur le solide. A l'inverse, avec un ratio bien plus faible, à 77, la phase MnO n'est pas transformée en carbonate mais est hydratée en $Mn(OH)_2$ qui donne de larges pics comme observé en DRX, où elle est partiellement oxydée pour former Mn_3O_4, fréquemment rencontré en conditions hydrothermales[138] (**Figure 91.b**). La présence de cet oxyde a également été observée sur le catalyseur bifonctionnel Ru/MnO/C

chauffé en milieu aqueux en l'absence de xylitol. Par conséquent, en diminuant fortement le ratio molaire xylitol/Ru, la stabilité du catalyseur est accrue et ceci permet d'effectuer un test de recyclage.

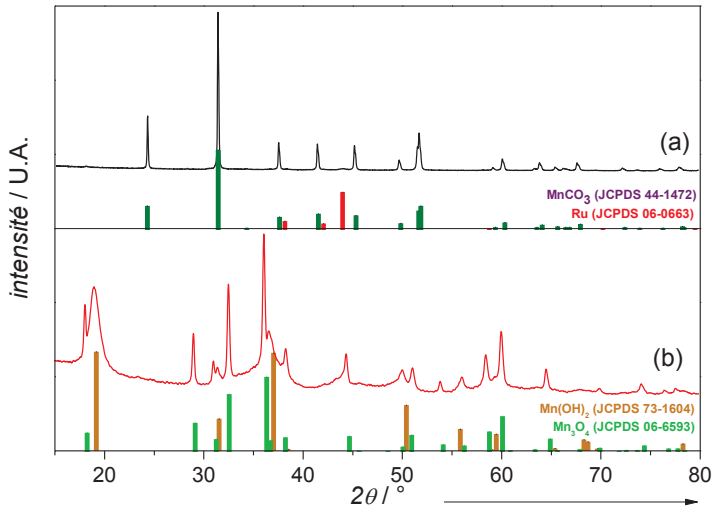


Figure 91 : Diffractogrammes du catalyseur Ru-MnO_X-Al-*B* après réaction (a) avec un ratio molaire xylitol / Ru variant de 764 à 255 et (b) avec un ratio molaire de 77. Fiches $MnCO_3$ (JCPDS 44-1472) ; $Mn(OH)_2$ (JCPDS 73-1604) ; Mn_3O_4 (JCPDS 06-6593) ; Ru (JCPDS 06-0663).

III.3.c) Tests de recyclage

Au préalable, une réduction à 450°C du catalyseur usé est requise pour éliminer les hydroxyles et réactiver les particules de Ru. Après réduction, la phase est majoritairement sous la forme de MnO avec également Mn_3O_4. La taille moyenne des cristallites de Ru est passée de 17 à 7 nm (**Figure 92**).

La proportion de la phase Mn_3O_4 est plus importante dans le catalyseur réactivé que dans le catalyseur avant réaction, passant de 25%pds. à 40%pds. de la phase cristalline. Néanmoins, les pics de Mn_3O_4 sont très larges et d'une faible intensité, suggérant une amorphisation du support après réactivation. La surface spécifique de Ru-MnO_X-Al-*B* réactivé augmente de 28 à 60 $m^2.g^{-1}$ par rapport au catalyseur avant réaction. Il est connu que les oxydes MnO_X amorphes et Mn_3O_4 conduisent à une augmentation de la surface spécifique du support.[199]

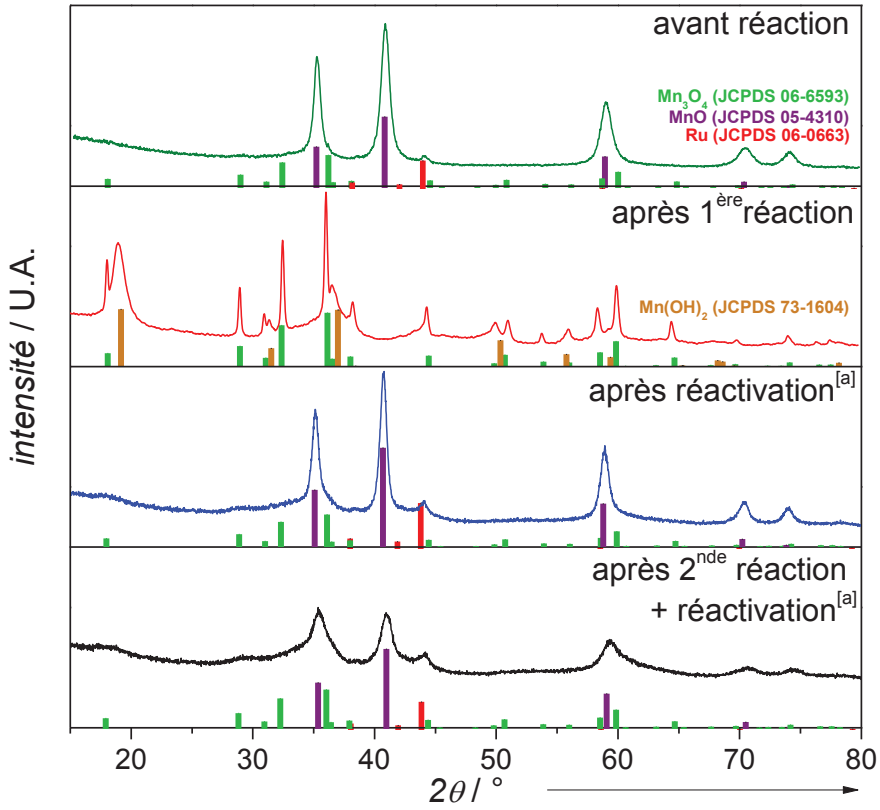


Figure 92 : Diffractogrammes du catalyseur Ru-MnO_X-Al-*B* avant réaction, après réaction, après réactivation et après seconde réaction + réactivation. [a] réduction à 450°C sous H_2. Fiches MnO (JCPDS 05-4310) ; $Mn(OH)_2$ (JCPDS 73-1604) ; Mn_3O_4 (JCPDS 06-6593) ; Ru (JCPDS 06-0663).

Cette recombinaison peut s'accompagner également d'une meilleure dispersion des particules de Ru en surface pendant le traitement thermique, avec une réduction de la taille moyenne des cristallites observée de 17 à 7 nm. L'impact de ces modifications morphologiques a été examiné en hydrogénolyse d'une solution aqueuse à 1,0%pds. de xylitol. Les tests de recyclage sont présentés dans le **Tableau 43**.

L'activité et les sélectivités restent relativement stables après deux cycles catalytiques. L'activité baisse de 26 à 17 h^{-1}, tandis que les sélectivités cumulées en glycols et GLY passent de 57% à 50%. A l'inverse, les sélectivités cumulées en alditols C_4 et C_5 augmentent légèrement de 11% à 17%. Par conséquent, la réutilisation du catalyseur favorise préférentiellement les réactions de décarbonylation et d'épimérisation au détriment de celle de rétro-aldol. Ceci peut s'expliquer par la taille de cristallites de Ru plus petite qui promeut ces réactions comme pour le catalyseur Ru/MnO_X-Al-*A* ou une basicité plus faible du catalyseur usé.

Tableau 43 : Tests de recyclage du catalyseur Ru-MnO_X-Al-*B* dans l'hydrogénolyse du xylitol. [a]

Catalyseur	Activité [h^{-1}]	Sélectivité carbone [b] [%]							BC_T[b] [%]
		EG	PG	GLY	LA	Produits C_4 [c]	Alditols C_5	Produits phase gaz	
Ru-MnO_X-Al-*B* 1ère utilisation	26	20	25	12	1	8	3	10	85
Ru-MnO_X-Al-*B* 2nde utilisation	17	16	24	10	1	12	5	15	83

[a] Conditions : xylitol 1,0%pds., 135 mL H_2O, 0,5 g catalyseur, 60 bar H_2, 200°C ; [b] à 80% conversion ; [c] THR, ERY, BDO.

La réutilisation du catalyseur est donc possible avec un rendement en glycols et GLY toujours aussi important et une lixiviation en Mn inférieure à 2% (55 $mg.L^{-1}$ dans solution finale). L'analyse DRX du catalyseur après la seconde réutilisation suivie d'une réactivation montre une taille moyenne de cristallites de Ru identique de 7 nm (**Figure 92**). Néanmoins, une augmentation de la proportion de Mn_3O_4 dans la structure cristalline est observée, passant de 25% avant réaction à 40% après la première utilisation et à 65% après la seconde. Par ailleurs, la taille des cristallites de MnO diminue à 8 nm après la seconde utilisation alors qu'elle était de 14 nm avant la réaction. Cette diminution de la taille de cristallite peut être le témoignage d'une amorphisation du support que nous devinons également par un épaulement des pics du diffractogramme. C'est pourquoi, l'augmentation de la proportion de Mn_3O_4 provient probablement de l'amorphisation de MnO plutôt que de l'augmentation de la cristallinité de Mn_3O_4. Cependant, le manque de catalyseur disponible ne nous a pas permis de réaliser de troisième recyclage.

IV Conclusion partielle

Les catalyseurs à base de Ru ont été synthétisés en utilisant différents supports à base d'oxydes basiques et amphotères. Parmi les supports (CeO_2 ; pérovskites ; HAP ; MnO_X-Al) testés en hydrogénolyse du xylitol en milieu neutre, ce sont les supports les plus basiques, à savoir CeO_2 et MnO_X-Al, qui conduisent à la meilleure sélectivité cumulée en glycols et GLY avec 37%. La vitesse de conversion du xylitol est plus importante en présence de Ru/MnO_X-Al (111 h^{-1}) que de Ru/CeO_2 (51 h^{-1}) tandis que la lixiviation du support est similaire pour les deux supports avec 42% et 35% pour respectivement Mn et Ce.

Sur le catalyseur à base de MnO_X comme support, le mode d'introduction du Ru a un impact non négligeable sur la morphologie et la taille moyenne des particules de Ru ainsi que sur la nature des sites basiques. Ru/MnO_X-Al entraîne une taille homogène de particules de Ru autour de 7 nm et des sites basiques de force principalement faible. Au contraire, Ru-MnO_X-Al possède des tailles de particules du Ru hétérogènes dans une gamme de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de nanomètres et des sites basiques de force principalement modérée et forte. Ces changements ont une influence sur l'hydrogénolyse du xylitol. Ru-MnO_X-Al diminue l'activité catalytique à 57 h^{-1} mais augmente sensiblement les sélectivités cumulées en glycols et GLY de 37% à 60%par rapport à Ru/MnO_X-Al. Après réaction, la phase $MnCO_3$ apparaît dans la structure cristalline de Ru-MnO_X-Al. De plus, la lixiviation de Mn et Al atteint respectivement 38% et 15%.

Plusieurs cations secondaires ont donc été étudiés en remplacement de Al^{3+}, à savoir Ti^{4+}, Zn^{2+} et Zr^{4+}, dans le catalyseur à base de Ru et Mn. Par rapport aux catalyseurs promus avec Al, l'ajout de ces métaux modifie la nature acido-basique en surface. Sauf pour Ru-MnO_X-Zn qui n'est pas actif, ces modifications conduisent uniquement à une baisse de l'activité catalytique alors que la distribution des produits reste la même. Cela a également permis de montrer qu'il fallait un équilibre entre les sites acides et basiques présents sur le support afin de réaliser les réactions de rétro-aldolisations. De plus, contrairement au promoteur Al, les promoteurs Zr et Ti du catalyseur ne passent pas en solution au cours de la réaction. Néanmoins, la lixiviation de Mn reste de 45%.

Afin de diminuer la lixiviation de Mn, deux stratégies ont été étudiées : varier la pression de H_2 ou varier le ratio massique xylitol/catalyseur donc le ratio molaire xylitol/Ru. Alors que la variation de la pression ne diminue pas sensiblement la lixiviation de Mn, le ratio molaire xylitol/Ru a un fort impact. En diminuant ce ratio jusqu'à 255, la lixiviation de Mn diminue à 10% et la phase majoritaire dans le catalyseur usé est $MnCO_3$. En abaissant plus significativement ce ratio (jusqu'à 77) par diminution de la masse introduite de xylitol, la lixiviation devient quasi-nulle et les phases cristallines majoritaires du catalyseur usé deviennent $Mn(OH)_2$ et Mn_3O_4. La réactivation de ce catalyseur par réduction a permis d'obtenir de nouveau du MnO, du Mn_3O_4, du MnO_X amorphe et une taille de cristallites de Ru plus faible (7 nm). Une seconde utilisation a entraîné une activité et une sélectivité en glycols et GLY légèrement plus faibles.

Conclusion générale

L'éthylène glycol et le propylène glycol sont des composés et des intermédiaires importants de l'industrie pétrochimique. Ils sont utilisés dans un grand nombre d'applications (antigel, résines, etc.) et sont produits en grand volume (30 Mt/an) à partir de ressources principalement fossiles. L'intérêt de produire ces composés à partir de ressources renouvelables est manifeste afin de garantir leur production croissante et de répondre à la demande des consommateurs et des pouvoirs publics d'une proportion de molécules biosourcées dans leurs produits. Les alditols issus de la biomasse lignocellulosique, comme le xylitol et le sorbitol, peuvent être utilisés comme matières premières dans la production des glycols en raison de leur abondance et de leur coût de production raisonnables.

A cet effet, l'hydrogénolyse C-C est la principale réaction intervenant dans cette transformation. Elle s'effectue en milieu aqueux, généralement basique, en présence d'un catalyseur hétérogène à base de Cu, Ni ou Ru et sous hautes pression d'H_2 (40 - 100 bar) et température (180 - 250°C). Ces dernières décennies, de nombreuses études ont donc été menées sur cette réaction et il en ressort une sélectivité maximale en glycols entre 50% et 70% avec la présence de nombreux co-produits tels que les alditols C_5 et C_4 ou le lactate.

L'objectif de cette thèse fut d'améliorer la compréhension des mécanismes à l'œuvre dans la valorisation des alditols pour ensuite développer des systèmes catalytiques novateurs et performants. Pour cela, différentes techniques d'analyse et de caractérisation du solide ont été mises à disposition au sein de l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON).

Il apparaît que l'hydrogénolyse en milieu aqueux des alditols (10%pds.) en glycols (200°C ; 60 bar H_2) en présence de 3%Ru/C est une réaction complexe impliquant une multitude de réactions compétitives qui tiennent compte du pH de la solution. En milieu neutre, les réactions d'épimérisation et de décarbonylation sont majoritaires et sont amorcées par une déshydrogénation initiale du polyol sur le métal Ru. Nous avons montré que la position de déshydrogénation de l'hydroxyle détermine la distribution des produits. L'hydroxyle en 1-

position se déshydrogène le plus rapidement suivi de celui en 2-position et 3-position. A terme, ces réactions engendrent des produits en phase gaz par décarbonylation en cascade. Il suffit d'ajouter une faible quantité de base homogène, comme $Ca(OH)_2$, dans le milieu pour favoriser la réaction de rétro-aldolisation et commencer à produire des glycols. Un ratio molaire $R_{mol}(^{OH^-}/_{alditol})$ optimal de 0,13 a été trouvé pour obtenir une forte sélectivité en glycols (55%) et en glycérol (15%) avec une activité de 93 h^{-1} tout en limitant les réactions parallèles. Au-delà de ce ratio, bien que l'activité augmente, la dismutation de type Cannizzaro devient la réaction majoritaire et génère du lactate aux dépens du propylène glycol et du glycérol.

En conséquence, des catalyseurs comportant des sites basiques en surface ont été synthétisés et testés en hydrogénolyse du xylitol en milieu neutre. Différentes stratégies de synthèse ont été employées comme l'imprégnation successive d'oxydes basiques et de Ru sur charbon actif ($Ru/MO_X/C$), l'imprégnation de Ru sur support oxyde basique (Ru/MO_X) et la co-précipitation de Ru et d'oxyde ($Ru\text{-}MO_X$).

Parmi les catalyseurs testés en hydrogénolyse du xylitol en milieu neutre, ceux à base de Mn ont été les plus actifs et sélectifs. 3%Ru/MnO(4,5%)/C et 3%Ru/MnO_X-Al ont montré des activités atteignant respectivement 220 et 111 h^{-1}, pour des sélectivités cumulées en glycols et en glycérol respectivement de 32% et 37%, et cela, en ne produisant que de très faibles quantités de lactate. Leur activité catalytique dépasse celle du Ru/C en présence de base $Ca(OH)_2$ mais les sélectivités en produits désirés n'atteignent pas celles de ce système catalytique en raison des réactions compétitives de décarbonylation et d'épimérisation encore trop importantes. Les catalyseurs préparés par co-imprégnation de Ru avec des précurseurs d'oxyde de Mn ont permis d'améliorer fortement les sélectivités en glycols et glycérol avec respectivement 53% et 9% pour une activité catalytique de 57 h^{-1}.

Néanmoins, la réutilisation de ces différents catalyseurs est limitée par l'instabilité de l'oxyde basique qui se dissout sous l'action des faibles quantités de carboxylates produites. Cela nous a conduit à modifier différents paramètres réactionnels. Le changement du xylitol par le xylose a permis d'accélérer l'activité de Ru/MnO/C sans modifier les sélectivités en glycols. La conversion est totale après seulement 1 h de réaction, mais la lixiviation du Mn est encore élevée.

Un autre système catalytique a été exploré mettant en jeu l'ajout d'un solvant organique dans le milieu réactionnel. Un alcool primaire tel que MeOH ; EtOH ; 1-PrOH et 1-BuOH a été mélangé à 10%vol. à la solution aqueuse de xylitol en présence du catalyseur Ru/MnO/C. Si l'activité catalytique a chuté à 60 h^{-1} par rapport à l'eau seule (220 h^{-1}), les sélectivités en glycols

ont triplé, passant de 22% à 60% et celles en glycérol ont augmenté de 10% à 15%. Ce système catalytique figure parmi les plus sélectifs en milieu neutre dans la bibliographie. Ceci s'explique par l'empoisonnement sélectif des sites de Ru qui sont particulièrement actifs dans les réactions de décarbonylation et d'épimérisation. Néanmoins, le catalyseur se désactive au cours de la réaction par le dépôt d'espèces carbonées pouvant s'apparenter à du coke provenant de l'alcool primaire.

La variation de la pression d'H_2 ou du ratio xylitol/Ru-MnO_X-Al en hydrogénolyse du xylitol en milieu aqueux et neutre a également permis d'améliorer la stabilité du catalyseur. Une baisse de 10% de la lixiviation en Mn a été observé avec l'augmentation de la pression d'H_2 jusqu'à 100 bar en raison de la plus faible production de carboxylates. De plus, en diminuant le ratio xylitol/Ru-MnO_X-Al, nous avons réussi à améliorer la stabilité du catalyseur avec une lixiviation en Mn inférieure à 1%. Cela nous a permis de mener à des tests de réutilisation satisfaisants.

Pour conclure, cette thèse a contribué à développer des catalyseurs capables d'effectuer l'hydrogénolyse du xylitol en glycols en l'absence de base avec des activités et des sélectivités parmi les plus élevées de la bibliographie. De notre point de vue, les sélectivités ont atteint un maximum qui sera difficile de dépasser. Néanmoins, nous pouvons envisager d'améliorer d'autres points clefs du système catalytique comme les conditions opératoires ou la stabilité du catalyseur à base de Mn. Sans ces améliorations, la production de glycols à partir des alditols semble être peu concurrentielle par rapport à la voie pétrochimique. A cette fin, certaines études ont révélé que recouvrir de carbone le support à base d'oxyde permettait d'améliorer la stabilité hydrothermale de l'oxyde tout en gardant des performances catalytiques similaires.[200] Ce nouveau type de catalyseur fait par ailleurs l'objet de futurs travaux au sein d'un partenariat entre l'IRCELYON et l'IFP Energies nouvelles.

Liste des publications et communications internationales

Publication :

Xylitol hydrogenolysis over Ru-based catalysts: effect of alkaline promoter and basic oxide modified catalysts. Maxime Rivière, Noémie Perret, Amandine Cabiac, Damien Delcroix, Catherine Pinel, Michèle Besson, ChemCatChem **2017**, 9, 2145–2159.

Communications orales :

High-selective hydrogenolysis of xylitol on Ru-based catalyst in absence of base. Maxime Rivière, Noémie Perret, Amandine Cabiac, Damien Delcroix, Catherine Pinel, Michèle Besson. EuropaCat 2017, Florence, Italie, 27 – 31 Août 2017.

Hydrogenolysis over Ru-based catalysts: neutral or alkaline conditions and basic oxide promoted catalysts. Maxime Rivière, Noémie Perret, Amandine Cabiac, Damien Delcroix, Catherine Pinel, Michèle Besson. International Symposium of Green Chemistry (ISGC), La Rochelle, France, 15 – 19 Mai 2017.

Hydrogenolysis of sugar polyols to short-chain C_2-C_3 polyols over Ru/C and Ru-basic oxide/C catalysts in the absence or presence of $Ca(OH)_2$. Maxime Rivière, Noémie Perret, Amandine Cabiac, Damien Delcroix, Catherine Pinel, Michèle Besson. 1st French Conference of Catalysis (FCCats), Fréjus, France, 23 – 27 Mai 2016.

Posters :

Selective C-C and C-O hydrogenolysis of sugar polyols to C_2-C_3 polyols or partially dehydroxylated products, Catherine Pinel, Maxime Rivière, Achraf Said, Noémie Perret, Denilson Da Silva Perez, Amandine Cabiac, Damien Delcroix, Michèle Besson. 16th International Catalysis Conference (ICC), Pékin, 3 – 8 Juillet 2016.

Hydrogenolysis of sugar polyols to short chain C_2-C_3 polyols over Ru/C and Ru basic oxide/C catalysts in the presence or not of base, Maxime Rivière, Noémie Perret, Amandine Cabiac, Damien Delcroix, Catherine Pinel, Michèle Besson. French-Chinese Conference on green Chemistry (FC2G), Lyon, France, 9 – 13 Mai 2016.

Hydrogenolysis of sugar polyols to short chain C_2-C_3 polyols over Ru/C and Ru basic oxide/C catalysts in the presence or not of base, Maxime Rivière, Noémie Perret, Amandine Cabiac, Damien Delcroix, Catherine Pinel, Michèle Besson. Journée de l'Ecole Doctorale de Chimie de Lyon, Lyon, France, 12 Avril 2016.

Annexe 1 : Chromatogrammes obtenus en µ-GC

L'analyse de la phase gaz a été réalisée en fin de réaction sur certains tests catalytiques. La **Figure 93** présente un exemple des chromatogrammes obtenus lors de l'analyse en µ-GC SRA équipée des trois colonnes nécessaires pour séparer l'ensemble des gaz, comme développé dans le Chapitre 2 en partie V.3.

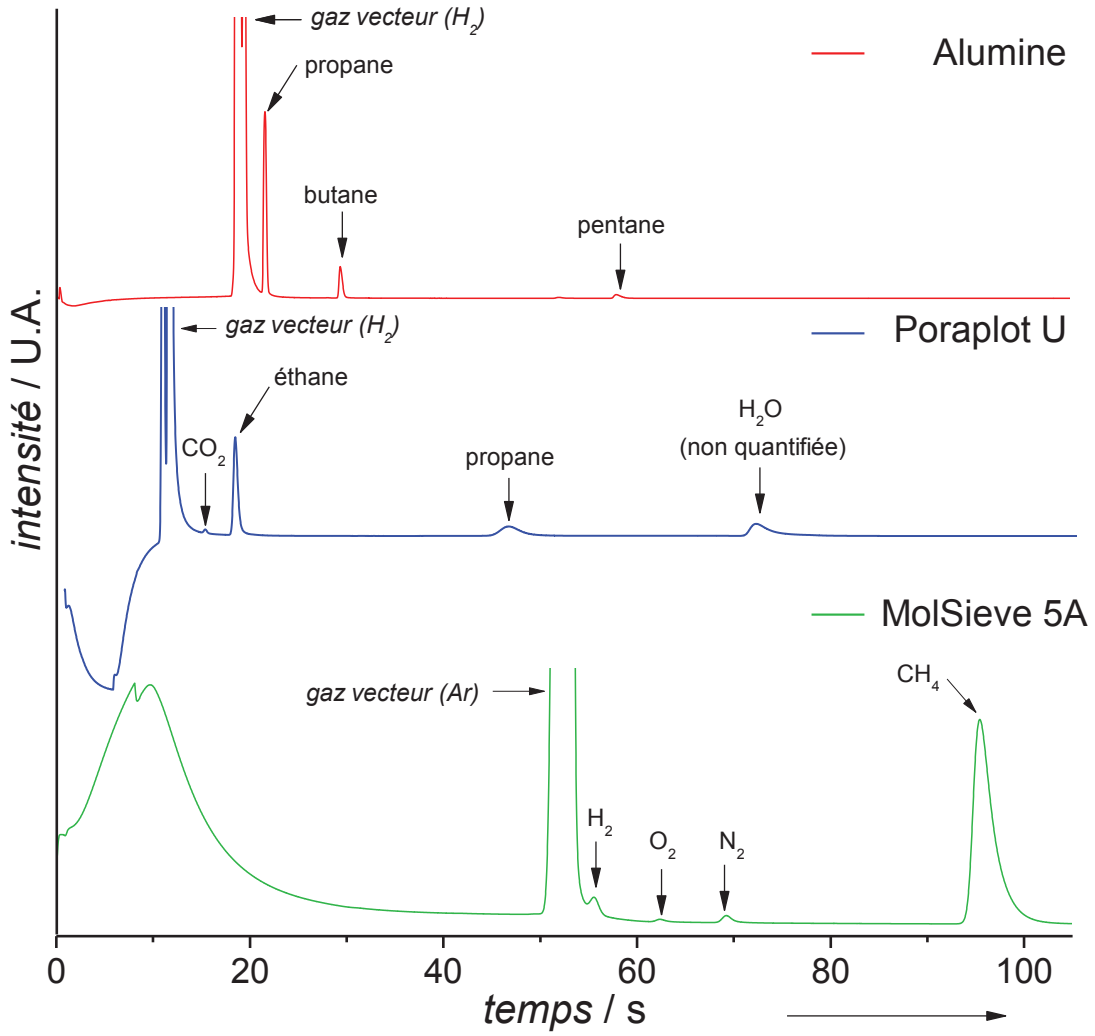


Figure 93 : Exemple des chromatogrammes obtenus en présence des trois différentes colonnes lors de l'analyse en µ-GC.

Annexe 2 : Solubilité de l'hydrogène dans des solvants en fonction de la pression et de la température

Les calculs des concentrations en hydrogène dans les différents solvants utilisés durant cette thèse sont basés sur la loi de Henry définissant la fraction molaire x_{H2} d'H_2 dans le liquide comme le rapport entre la pression partielle de H_2 en Pa, $P_{H2,}$ et la constante de Henry (H_{H2}) comme donnée dans l'**Equation 19** :

$$x_{H2} = \frac{P_{H2}}{H_{H2}} \qquad \textbf{Equation 19}$$

Sachant que la constante de Henry dépend de la température du système, il est nécessaire de modéliser la constante de Henry par l'utilisation de l'équation de Harvey, laquelle a été perfectionnée par J-C. de Hemptinne *et coll*.[120] (**Equation 20**) comme suivant :

$$T_r \ln \frac{H_{H2}}{P_S^\sigma} = a' + b'(1 - T_r)^{0,355} + cT_r \left(\frac{1}{T_r} - 1\right)^{1,5} \qquad \textbf{Equation 20}$$

Avec :

- $\boldsymbol{T_r}$: T/T_c, le rapport entre la température du milieu (T) et la température critique du solvant (T_c) (en K) ;
- $\boldsymbol{P_s^\sigma}$: la pression de saturation du solvant (en Pa) ;
- $\boldsymbol{a', b', c}$: les trois paramètres de l'équation dépendant du solvant pur.

De plus la pression de saturation du solvant varie également en fonction de la température, selon l'**Equation 21** :

$$P_S^\sigma = exp\left(A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT^E\right) \qquad \textbf{Equation 21}$$

Avec, pour l'eau :

- ***A*= 73,649**
- ***B*= -7258,2**
- ***C*= -7,3037**
- ***D*= 4,1653 x 10^{-6}**
- ***E*= 2**

L'ensemble des données nécessaires pour les calculs ainsi que les résultats des fractions molaires d'H_2 pour des solvants purs est résumé dans le **Tableau 44** suivant :

Tableau 44 : Liste des données permettant le calcul de la solubilité d'H_2 dans les différents solvants purs.[120]

Solvant	T_c [K]	P_s^σ à 200°C [MPa]	paramètres			H_{H2} à 200°C [MPa]	x_{H2} [x10^{-3} $mol_{H2}.mol_{solvant}^{-1}$] à 60 bar H_2 et 200°C	C_{H2} dans solvant à 60 bar et 200°C [mol.L^{-1}]
			a'	*b'*	*c*			
Eau	647,1	1,55	0,3612	8,7155	-1,0836	3532	1,70	**0,09**
MeOH	512,5	4,01	0,7503	6,2275	2,1136	144	41,6	**1,03**
EtOH	514,0	2,94	0,6391	6,6996	2,3668	122	49,3	**0,84**
1-PrOH	536,8	1,72	0,8389	6,0231	3,1903	160	37,5	**0,50**
1-BuOH	563,1	0,98	-0,0510	7,1544	3,2506	108	55,5	**0,61**

Il est à noter que pour des mélanges binaires, les paramètres de T_c, P_s^σ ainsi que *a'*, *b'* et *c* peuvent changer. Nous faisons l'hypothèse que pour un même rapport volumique H_2O : R-OH, la variation des paramètres reste identique.

Grâce à ces calculs, il est également possible de tracer les courbes de la concentration en H_2 dans l'eau en fonction de la température et de la pression comme présenté **Figure 94** où l'échelle de la concentration en H_2 en fonction de la température a été mis en logarithme pour une meilleure visibilité (**Figure 94.a**).

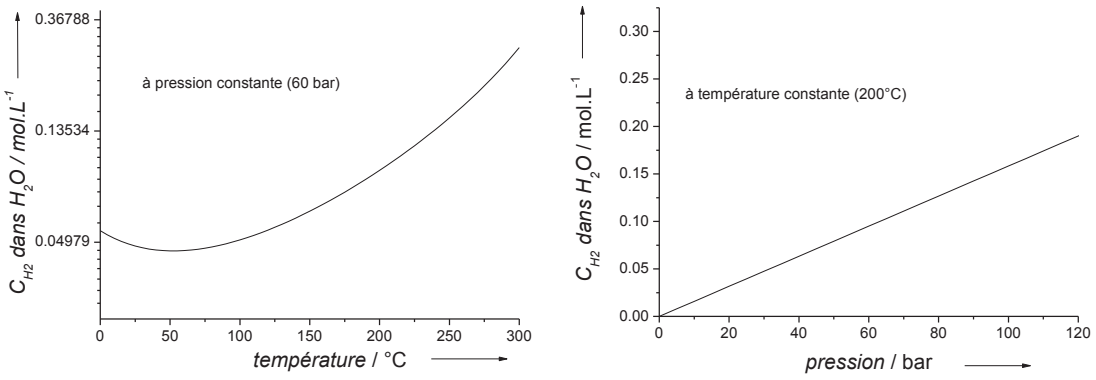


Figure 94 : Concentration en H_2 dans l'eau en fonction de la température (à 60 bar H_2) et de la pression (à 200°C) selon l'équation donnée par J-C. de Hemptinne *et coll.* [120]

Annexe 3 : Comparaison de deux méthodes d'analyses DRX sur Ru-MnO_X-Al-A

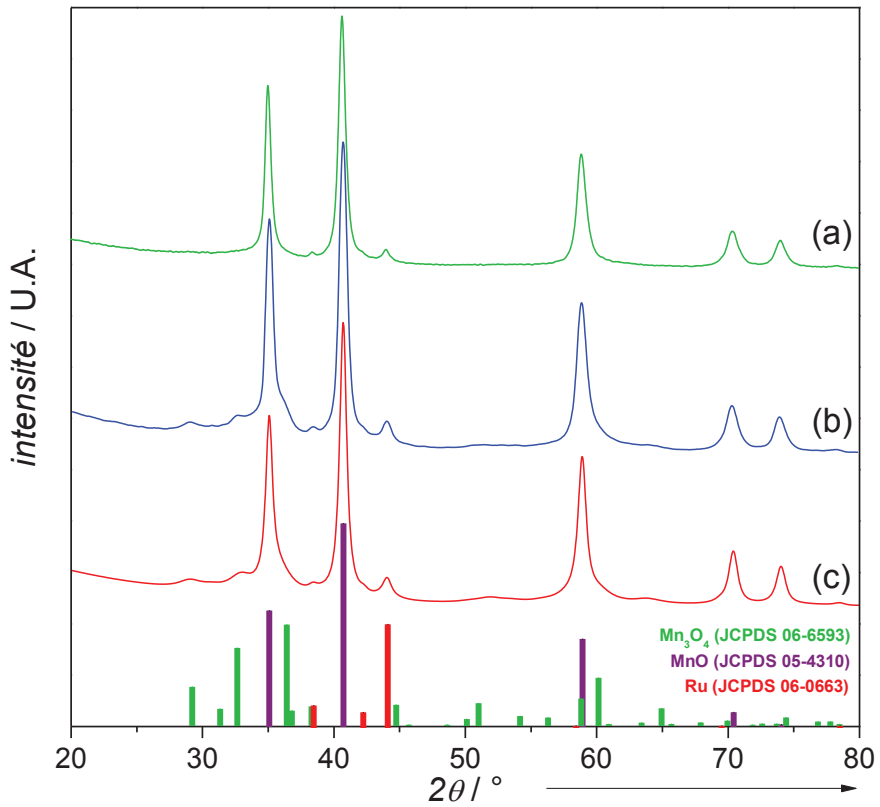


Figure 95 : Diffractogrammes de Ru-MnO_X-Al-*A* à (a) 768 sec./ point (4,0 sec./pas de 0,02°), (b) 3176 sec./point (16,0 sec./pas de 0,04° et (c) simulation du diffractogramme effectuée par le logiciel TOPAS.

En multipliant par quatre le temps par point de l'analyse DRX, la phase Mn_3O_4 est mieux définie, ce qui a permis de simuler très précisément le diffractogramme par le logiciel TOPAS et de définir les proportions massiques de chaque phase du solide ainsi que les tailles de cristallites de Ru par la méthode de Rietveld.

Annexe 4 : Profils des désorptions thermoprogrammées de CO_2 et NH_3 sur des catalyseurs d'oxydes mixtes

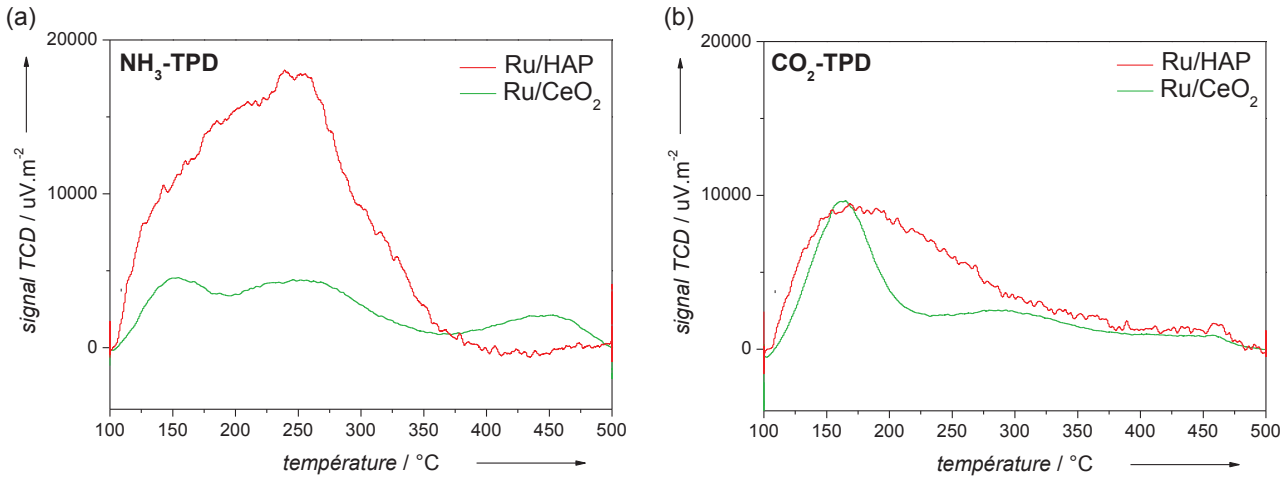


Figure 96 : Profils des désorptions thermoprogrammées de (a) NH_3 et (b) CO_2 sur les catalyseurs Ru/HAP (rouge) et Ru/CeO_2 (vert).

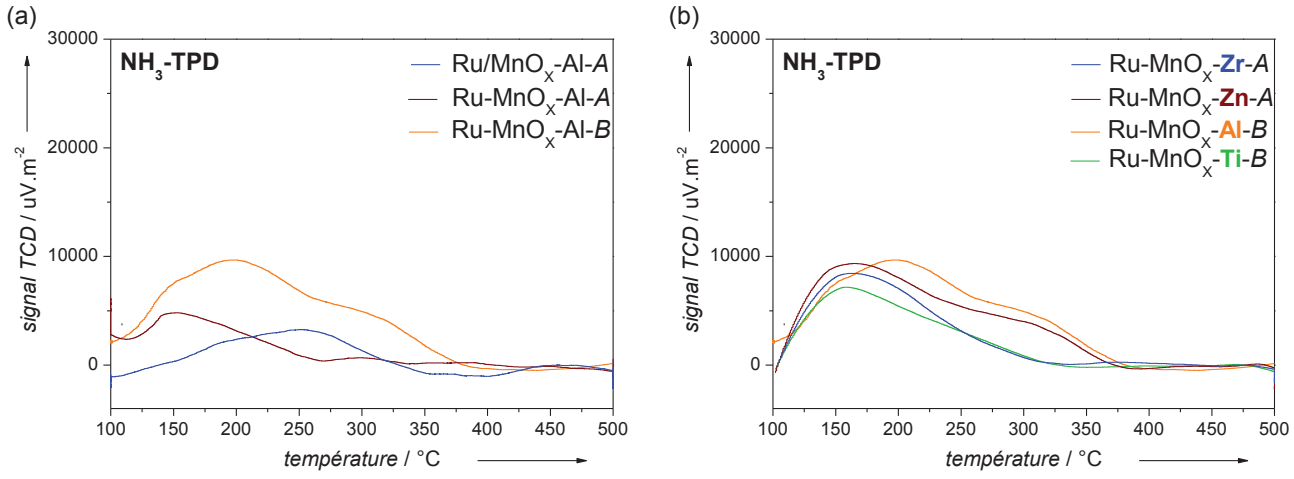


Figure 97 : Profils des désorptions thermoprogrammées de NH_3 (a) sur les catalyseurs d'oxydes mixtes à base de Ru, Mn et Al (b) sur des catalyseurs d'oxydes mixtes à base de Ru, Mn et M_2 = Zr ; Zn ; Al ; Ti.

Références Bibliographiques

[1] U.S. Energy Information Administration, *International Energy Outlook 2016*, Washington DC, **2016**.

[2] 21eme Conférence des Parties, *Accord de Paris*, Paris, **2015**.

[3] C.-H. Zhou, X. Xia, C.-X. Lin, D.-S. Tong, J. Beltramini, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5588–617.

[4] P. Basu, *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction*, Elsevier, London, **2013**.

[5] G. Petersen, T. Werpy, *Top Value Added Chemicals from Biomass: Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas, Vol I*, Springfield, **2004**.

[6] I. T. Clark, *Ind. Eng. Chem.* **1958**, *50*, 1125–1126.

[7] C.-A. Wurtz, *Physique*, Masson, Paris, **1859**.

[8] C. A. Staples, J. B. Williams, G. R. Craig, K. M. Roberts, *Chemosphere* **2001**, *43*, 377–383.

[9] W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics Online, 97th Edition, 2016-2017*, Taylor & Francis Group, Boca Raton, **2014**.

[10] H. Yue, Y. Zhao, X. Ma, J. Gong, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4218.

[11] R. F. Dye, *Korean J. Chem. Eng.* **2001**, *18*, 571–579.

[12] M. M. Moore, S. G. Kanekar, R. Dhamija, *Radiol. Case Reports* **2008**, *3*, 122.

[13] Re4tech, RE-CORD, WUR, *From the Sugar Platform to Biofuels and Biochemicals*, Bruxelles, **2015**.

[14] M. Dehghandokht, M. G. Khan, A. Fartaj, S. Sanaye, *Int. J. Therm. Sci.* **2011**, *50*, 1615–1627.

[15] A. Díaz, R. Katsarava, J. Puiggalí, *Int. J. Mol. Sci.* **2014**, *15*, 7064–123.

[16] A. Serov, C. Kwak, *Appl. Catal. B Environ.* **2010**, *97*, 1–12.

[17] R. Perrin, J.-P. Schraff, *Chimie Industrielle, Vol. 1*, Masson, Paris, **1993**.

[18] T. Maihom, S. Namuangruk, T. Nanok, J. Limtrakul, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 12914–12920.

[19] M. R. Altiokka, S. Akyalçin, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 10840–10844.

[20] K. Kawabe, *Catal. Surv. from Asia* **2010**, *14*, 111–115.

[21] J. W. van Hal, J. S. Ledford, X. Zhang, *Catal. Today* **2007**, *123*, 310–315.

[22] Z.-J. Yang, N. Ren, Y.-H. Zhang, Y. Tang, *Catal. Commun.* **2010**, *11*, 447–450.

[23] L. Kim, S. O. Compagny, *Catalytic Hydration of Ethylene Oxide to Ethylene Glycol, US4165440*, **1977**.

[24] Y. Li, B. Yue, S. Yan, W. Yang, Z. Xie, Q. Chen, H. He, *Catal. Letters* **2004**, *95*, 163–166.

[25] N. Bonnard, M.-T. Brondeau, M. Falcy, D. Jargot, O. Schneider, *Fiches Toxicol.* **2010**, *226*, 1–7.

[26] A.-Y. Yin, X.-Y. Guo, W.-L. Dai, K.-N. Fan, *Green Chem.* **2009**, *11*, 1514.

[27] A. Marinas, P. Bruijnincx, J. Ftouni, F. J. Urbano, C. Pinel, *Catal. Today* **2015**, *239*, 31–37.

[28] Y. Amada, S. Koso, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 728–36.

[29] P. N. R. Vennestrøm, C. M. Osmundsen, C. H. Christensen, E. Taarning, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2011**, *50*, 10502–9.

[30] C. M. Osmundsen, K. Egeblad, E. Taarning, in *New Futur. Dev. Catal.* (Ed.: S.L. Suib), Elsevier, **2013**, pp. 73–89.

[31] T. A. Nijhuis, M. Makkee, J. A. Moulijn, B. M. Weckhuysen, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 3447–3459.

[32] R. N. Cochran, W. S. Dubner, *Propylene Oxide-Styrene Monomer Process US 5,210,354*, **1992**.

[33] M. Ghanta, D. R. Fahey, D. H. Busch, B. Subramaniam, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2013**, *1*, 268–277.

[34] S. M. Sadrameli, *Fuel* **2016**, *173*, 285–297.

[35] R. Rinaldi, F. Schüth, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 610.

[36] E. Sjöström, *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications*, Elsevier, San Diego, **1993**.

[37] T. H. Kim, in *Bioprocess. Technol. Biorefinery Sustain. Prod. Fuels, Chem. Polym.*, **2013**, pp. 91–109.

[38] S. K. Maity, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, *43*, 1427–1445.

[39] P. Kumar, D. M. Barrett, M. J. Delwiche, P. Stroeve, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 3713–3729.

[40] Y.-L. Loow, T. Y. Wu, K. A. Tan, Y. S. Lim, L. F. Siow, J. M. Jahim, A. W. Mohammad, W. H. Teoh, *J. Agric. Food Chem.* **2015**, *63*, 8349–63.

[41] E. Privas, Matériaux Ligno-Cellulosiques : Elaboration et Caractérisation, Thèse de l'Ecole National Supérieuse des mines de Paris, **2013**.

[42] A. M. Raspolli Galletti, C. Antonetti, in *Biorefinery from Biomass to Chem. Fuels* (Eds.: M. Aresta, A. Dibenedetto, F. Dumeignil), De Gruyter, **2012**, pp. 101–117.

[43] J. C. Ogier, J. P. Leygue, D. Ballerini, J. Pourquie, L. Rigal, *Oil Gas Sci. Technol.* **2006**, *54*, 67–94.

[44] M. J. Taherzadeh, K. Karimi, *Int. J. Mol. Sci.* **2008**, *9*, 1621–51.

[45] A. Singh, S. Tuteja, N. Singh, N. R. Bishnoi, *Bioresour. Technol.* **2011**, *102*, 1773–82.

[46] C. Cara, E. Ruiz, M. Ballesteros, P. Manzanares, M. J. Negro, E. Castro, *Fuel* **2008**, *87*, 692–700.

[47] D. Ballerini, J. P. Desmarquest, J. Pourquié, F. Nativel, M. Rebeller, *Bioresour. Technol.* **1994**, *50*, 17–23.

[48] S. Kim, M. T. Holtzapple, *Bioresour. Technol.* **2006**, *97*, 583–591.

[49] F. Parisi, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1989**, pp. 53–87.

[50] S. C. Yat, A. Berger, D. R. Shonnard, *Bioresour. Technol.* **2008**, *99*, 3855–63.

[51] W. Brenner, B. Rugg, J. Arnon, M. Cleland, C. Rogers, *Radiat. Phys. Chem.* **1979**, *14*, 299–308.

[52] A. K. Kumar, S. Sharma, *Bioresour. Bioprocess.* **2017**, *4*, 7.

[53] P. Collins, R. Ferrier, *Monosaccharides*, John Wiley & Sons, London, **1995**.

[54] G. Busca, *Heterogeneous Catalytic Materials*, Elsevier, Amsterdam, **2014**.

[55] J. Greeley, M. Mavrikakis, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 3460–71.

[56] B. D. nutrition Aps, *Hydrogenation Process for the Production of a Sugar Alcohol US 8,816,068*, **2014**.

[57] S. Schimpf, C. Louis, P. Claus, *Appl. Catal. A Gen.* **2007**, *318*, 45–53.

[58] A. Perrard, P. Gallezot, J.-P. Joly, R. Durand, C. Baljou, B. Coq, P. Trens, *Appl. Catal. A Gen.* **2007**, *331*, 100–104.

[59] J. Liu, P. Bai, X. S. Zhao, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 3758–63.

[60] D. K. Mishra, J.-S. Hwang, *Appl. Catal. A Gen.* **2013**, *453*, 13–19.

[61] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, *Green Chem.* **2011**, *13*, 520.

[62] C. Chatterjee, F. Pong, A. Sen, *Green Chem.* **2015**, *17*, 40–71.

[63] A. M. Ruppert, K. Weinberg, R. Palkovits, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2012**, *51*, 2564–601.

[64] J. Pan, J. Li, C. Wang, Z. Yang, *React. Kinet. Catal. Lett.* **2007**, *90*, 233–242.

[65] P. Gallezot, N. Nicolaus, G. Flèche, P. Fuertes, A. Perrard, *J. Catal.* **1998**, *180*, 51–55.

[66] E. Crezee, B. W. Hoffer, R. Berget, ob J., M. Makkee, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, *Appl. Catal. A Gen.* **2003**, *251*, 1–17.

[67] M. Makkee, A. P. G. Kieboom, H. van Bekkum, *Carbohydr. Res.* **1985**, *138*, 225–236.

[68] G. M. Lari, O. G. Gröninger, Q. Li, C. Mondelli, N. López, J. Pérez-Ramírez, *ChemSusChem* **2016**, DOI 10.1002/cssc.201600755.

[69] M. C. M. Castoldi, L. D. T. Câmara, R. S. Monteiro, A. M. Constantino, L. Camacho, J. W. M. de Carneiro, D. A. G. Aranda, *React. Kinet. Catal. Lett.* **2007**, *91*, 341–352.

[70] M. Janvier, S. Moebs-Sanchez, F. Popowycz, *European J. Org. Chem.* **2016**, *2016*, 2308–2318.

[71] M. Besson, P. Gallezot, C. Pinel, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1827–70.

[72] L. Vilcocq, A. Cabiac, C. Especel, S. Lacombe, D. Duprez, *J. Catal.* **2014**, *320*, 16–25.

[73] C. Montassier, J. C. Ménézo, L. C. Hoang, C. Renaud, J. Barbier, *J. Mol. Catal.* **1991**, *70*, 99–110.

[74] K. Wang, M. C. Hawley, T. D. Furney, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34*, 3766–3770.

[75] K. L. Deutsch, D. G. Lahr, B. H. Shanks, *Green Chem.* **2012**, *14*, 1635–1642.

[76] P. J. C. Hausoul, L. Negahdar, K. Schute, R. Palkovits, *ChemSusChem* **2015**, *9*, 3323–3330.

[77] F. van der Klis, L. Gootjes, J. van Haveren, D. S. van Es, J. H. Bitter, *Green Chem.* **2015**, *17*, 3900–3909.

[78] J. Tendam, U. Hanefeld, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1017–1034.

[79] J. Sun, H. Liu, *Green Chem.* **2011**, *13*, 135.

[80] Y. Jia, H. Liu, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 7042–7052.

[81] P. J. C. Hausoul, A. K. Beine, L. Neghadar, R. Palkovits, *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 56–63.

[82] L. Ye, X. Duan, H. Lin, Y. Yuan, *Catal. Today* **2012**, *183*, 65–71.

[83] A. H. Zacher, J. G. Frye Jr., T. A. Werpy, D. J. Miller, *Chem. Ind.* **2005**, *104*, 165–173.

[84] J. Zhang, F. Lu, W. Yu, J. Chen, S. Chen, J. Gao, J. Xu, *Catal. Today* **2014**, *234*, 107–112.

[85] M. Banu, S. Sivasanker, T. M. Sankaranarayanan, P. Venuvanalingam, *Catal. Commun.* **2011**, *12*, 673–677.

[86] T. Soták, T. Schmidt, M. Hronec, *Appl. Catal. A Gen.* **2013**, *459*, 26–33.

[87] R. Ooms, M. Dusselier, J. A. Geboers, B. Op de Beeck, R. Verhaeven, E. Gobechiya, J. A. Martens, A. Redl, B. F. Sels, *Green Chem.* **2014**, *16*, 695.

[88] J. Sun, H. Liu, *Catal. Today* **2014**, *234*, 75–82.

[89] G. Busca, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2217–49.

[90] X. Chen, X. Wang, S. Yao, X. Mu, *Catal. Commun.* **2013**, *39*, 86–89.

[91] F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, *Catal. Today* **1991**, *11*, 173–301.

[92] W. C. Du, L. P. Zheng, J. J. Shi, S. X. Xia, Z. Y. Hou, *Fuel Process. Technol.* **2015**, *139*, 86–90.

[93] J. C. Chao, D. T. Huibers, *Catalytic Hydrogenolysis of Alditols to Product Glycerol and Polyols US4,366,332*, **1981**.

[94] R. Vijaya Shanthi, T. M. Sankaranarayanan, R. Mahalakshmy, S. Sivasanker, *J. Environ. Chem. Eng.* **2015**, *3*, 1752–1757.

[95] K. Tajvidi, P. J. C. Hausoul, R. Palkovits, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 1311–7.

[96] B. Blanc, A. Bourrel, P. Gallezot, T. Haas, P. Taylor, *Green Chem.* **2000**, *2*, 89–91.

[97] Z. Zhou, X. Li, T. Zeng, W. Hong, Z. Cheng, W. Yuan, *Chinese J. Chem. Eng.* **2010**, *18*, 384–390.

[98] X. Wang, F. Wu, S. Yao, Y. Jiang, J. Guan, X. Mu, *Chem. Lett.* **2012**, *41*, 476–478.

[99] Z. Huang, J. Chen, Y. Jia, H. Liu, C. Xia, H. Liu, *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *147*, 377–386.

[100] H. Liu, Z. Huang, C. Xia, Y. Jia, J. Chen, H. Liu, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 2918–2928.

[101] Y. Jia, H. Liu, *Chinese J. Catal.* **2015**, *36*, 1552–1559.

[102] X. Jin, J. Shen, W. Yan, M. Zhao, P. S. Thapa, B. Subramaniam, R. V. Chaudhari, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 6545–6558.

[103] X. Jin, B. Subramaniam, R. V. Chaudhari, *Novel Materials for Catalysis and Fuels Processing*, American Chemical Society, Washington, DC, **2013**.

[104] S. Wang, K. Yin, Y. Zhang, H. Liu, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2112–2121.

[105] W. C. Ketchie, E. P. Maris, R. J. Davis, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3406–3411.

[106] I. Murillo Leo, M. López Granados, J. L. G. Fierro, R. Mariscal, *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *185*, 141–149.

[107] I. M. Leo, M. L. Granados, J. L. G. Fierro, R. Mariscal, *Chinese J. Catal.* **2014**, *35*, 614–621.

[108] L. Zhao, J. H. Zhou, Z. J. Sui, X. G. Zhou, *Chem. Eng. Sci.* **2010**, *65*, 30–35.

[109] J. Zhou, G. Liu, Z. Sui, X. Zhou, W. Yuan, *Chinese J. Catal.* **2014**, *35*, 692–702.

[110] F. Auneau, M. Berchu, G. Aubert, C. Pinel, M. Besson, D. Todaro, M. Bernardi, T. Ponsetti, R. Di Felice, *Catal. Today* **2014**, *234*, 100–106.

[111] R. A. Sheldon, *Green Chem.* **2007**, *9*, 1273.

[112] R. A. Sheldon, J. P. M. Sanders, *Catal. Today* **2015**, *239*, 3–6.

[113] B. Zhang, Y. Zhu, G. Ding, H. Zheng, Y. Li, *Green Chem.* **2012**, *14*, 3402.

[114] T. Tsuchida, J. Kubo, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi, W. Ueda, *J. Catal.* **2008**, *259*, 183–189.

[115] Y.-P. Sun, H.-Y. Fu, D. Zhang, R.-X. Li, H. Chen, X.-J. Li, *Catal. Commun.* **2010**, *12*, 188–192.

[116] F. Neaţu, N. Petrea, R. Petre, V. Somoghi, M. Florea, V. I. Parvulescu, *Catal. Today* **2016**, *278*, 66–73.

[117] D. Li, R. Li, M. Lu, X. Lin, Y. Zhan, L. Jiang, *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *200*, 566–577.

[118] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, Pierotti R. A., Rouquérol J., Siemieniewska T., *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603–619.

[119] J. Jae, G. A. Tompsett, A. J. Foster, K. D. Hammond, S. M. Auerbach, R. F. Lobo, G. W. Huber, *J. Catal.* **2011**, *279*, 257–268.

[120] T.-K.-H. Trinh, J.-C. de Hemptinne, R. Lugo, N. Ferrando, J.-P. Passarello, *J. Chem. Eng. Data* **2016**, *61*, 19–34.

[121] A. Torres, D. Roy, B. Subramaniam, R. V. Chaudhari, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 10826–10835.

[122] J. W. Shabaker, G. W. Huber, R. R. Davda, R. D. Cortright, J. A. Dumesic, *Catal. Letters* **2003**, *88*, 1–8.

[123] E. Ruiz-Agudo, K. Kudłacz, C. V. Putnis, A. Putnis, C. Rodriguez-Navarro, *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47*, 11342–11349.

[124] K. Vance, G. Falzone, I. Pignatelli, M. Bauchy, M. Balonis, G. Sant, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54*, 8908–8918.

[125] X. Jin, P. S. Thapa, B. Subramaniam, R. V. Chaudhari, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, *4*, 6037–6047.

[126] J. Zhang, F. Lu, W. Yu, R. Lu, J. Xu, *Chinese J. Catal.* **2016**, *37*, 177–183.

[127] M. Ishikawa, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *182*, 193–203.

[128] C. Liu, C. Zhang, S. Sun, K. Liu, S. Hao, J. Xu, Y. Zhu, Y. Li, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 4612–4623.

[129] T. Deng, H. Liu, *Green Chem.* **2013**, *15*, 116–124.

[130] A. M. Frey, J. Yang, C. Feche, N. Essayem, D. R. Stellwagen, F. Figueras, K. P. de Jong, J. H. Bitter, *J. Catal.* **2013**, *305*, 1–6.

[131] S. G. Wettstein, J. Q. Bond, D. M. Alonso, H. N. Pham, A. K. Datye, J. A. Dumesic, *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, *117–118*, 321–329.

[132] M. A. Alvarez-Merino, F. Carrasco-Marín, J. L. G. Fierro, C. Moreno-Castilla, *J. Catal.* **2000**, *192*, 363–373.

[133] E. I. Ross-Medgaarden, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 15089–15099.

[134] A. C. B. Silva, A. P. G. de Sousa, J. D. Ardisson, H. G. L. Siebald, E. Moura, E. N. dos Santos, N. D. S. Mohallem, R. M. Lago, *Mater. Res.* **2003**, *6*, 137–144.

[135] D. L. Hoang, S. A.-F. Farrage, J. Radnik, M.-M. Pohl, M. Schneider, H. Lieske, A. Martin, *Appl. Catal. A Gen.* **2007**, *333*, 67–77.

[136] J. Hem, *US Geol. Surv. water-supply Pap. 1667-A* **1963**, 71.

[137] E. R. Stobbe, B. A. de Boer, J. W. Geus, *Catal. Today* **1999**, *47*, 161–167.

[138] C.-C. Hu, Y.-T. Wu, K.-H. Chang, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 2890–2894.

[139] A. Navrotsky, C. Ma, K. Lilova, N. Birkner, *Science (80-.).* **2010**, *330*, 199–201.

[140] N. Birkner, A. Navrotsky, *Am. Mineral.* **2012**, *97*, 1291–1298.

[141] J.-P. Mikkola, T. Salmi, R. Sjöholm, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2001**, *76*, 90–100.

[142] G. Zhao, M. Zheng, R. Sun, Z. Tai, J. Pang, A. Wang, X. Wang, T. Zhang, *AIChE J.* **2017**, *63*, 2072–2080.

[143] C. Liu, C. Zhang, S. Hao, S. Sun, K. Liu, J. Xu, Y. Zhu, Y. Li, *Catal. Today* **2015**, *261*, 116–127.

[144] Y. Hirano, K. Sagata, Y. Kita, *Appl. Catal. A Gen.* **2015**, *502*, 1–7.

[145] P. A. Lazaridis, S. Karakoulia, A. Delimitis, S. M. Coman, V. I. Parvulescu, K. S. Triantafyllidis, *Catal. Today* **2015**, *257*, 281–290.

[146] C. Liu, C. Zhang, K. Liu, Y. Wang, G. Fan, S. Sun, J. Xu, Y. Zhu, Y. Li, *Biomass and Bioenergy* **2015**, *72*, 189–199.

[147] J.-P. Mikkola, T. Salmi, R. Sjöholm, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1999**, *74*, 655–662.

[148] G. Zhao, M. Zheng, J. Zhang, A. Wang, T. Zhang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 9566–9572.

[149] R. O'Neill, M. N. Ahmad, L. Vanoye, F. Aiouache, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 4300–4306.

[150] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Weinheim, **1990**.

[151] F. P. Byrne, S. Jin, G. Paggiola, T. H. M. Petchey, J. H. Clark, T. J. Farmer, A. J. Hunt, C. Robert McElroy, J. Sherwood, *Sustain. Chem. Process.* **2016**, *4*, 7.

[152] L. Shuai, J. Luterbacher, *ChemSusChem* **2016**, *9*, 133–155.

[153] A. Bienholz, F. Schwab, P. Claus, *Green Chem.* **2010**, *12*, 290–295.

[154] C. Wang, H. Jiang, C. Chen, R. Chen, W. Xing, *Chem. Eng. J.* **2015**, *264*, 344–350.

[155] C. Capello, U. Fischer, K. Hungerbühler, *Green Chem.* **2007**, *9*, 927–934.

[156] C. Hammond, *Green Chem.* **2017**, *19*, 2711–2728.

[157] R. Garcia-Muelas, Q. Li, N. López, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 1027–1036.

[158] N. Sieffert, R. Réocreux, P. Lorusso, D. J. Cole-Hamilton, M. Bühl, *Chem. - A Eur. J.* **2014**, *20*, 4141–4155.

[159] D. Loffreda, C. Michel, F. Delbecq, P. Sautet, *J. Catal.* **2013**, *308*, 374–385.

[160] N. K. Sinha, M. Neurock, *J. Catal.* **2012**, *295*, 31–44.

[161] J. Iglesias, J. A. Melero, G. Morales, M. Paniagua, B. Hernandez, *ChemCatChem* **2016**, *8*, 2089–2099.

[162] N. Perret, A. Grigoropoulos, M. Zanella, T. D. Manning, J. B. Claridge, M. J. Rosseinsky, *ChemSusChem* **2016**, 1–12.

[163] M. Ibáñez, M. Artetxe, G. Lopez, G. Elordi, J. Bilbao, M. Olazar, P. Castaño, *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *148–149*, 436–445.

[164] I. V Kozhevnikov, S. Holmes, M. R. . Siddiqui, *Appl. Catal. A Gen.* **2001**, *214*, 47–58.

[165] G. M. R. van Druten, V. Ponec, *Appl. Catal. A Gen.* **2000**, *191*, 153–162.

[166] G. M. . van Druten, V. Ponec, *Appl. Catal. A Gen.* **2000**, *191*, 163–176.

[167] R. Alcalá, J. Greeley, M. Mavrikakis, J. A. Dumesic, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 8973–8980.

[168] C. Michel, J. Zaffran, A. M. Ruppert, J. Matras-Michalska, M. J?drzejczyk, J. Grams, P. Sautet, M. Neurock, N. Sinha, E. H. Stitt, et al., *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 12450–12453.

[169] V. Rekha, N. Raju, C. Sumana, S. Paul Douglas, N. Lingaiah, *Catal. Letters* **2016**, *146*, 1487–1496.

[170] W. Du, L. Zheng, X. Li, J. Fu, X. Lu, Z. Hou, *Appl. Clay Sci.* **2016**, *123*, 166–172.

[171] E. Girard, D. Delcroix, A. Cabiac, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 5534–5542.

[172] S. Zhu, X. Gao, Y. Zhu, Y. Li, *Green Chem.* **2016**, *18*, 782–791.

[173] H. Abimanyu, C. S. Kim, B. S. Ahn, K. S. Yoo, *Catal. Letters* **2007**, *118*, 30–35.

[174] V. R. Choudhary, V. H. Rane, *J. Catal.* **1991**, *130*, 411–422.

[175] S. Bancquart, C. Vanhove, Y. Pouilloux, J. Barrault, *Appl. Catal. A Gen.* **2001**, *218*, 1–11.

[176] S. Sato, R. Takahashi, M. Kobune, H. Gotoh, *Appl. Catal. A Gen.* **2009**, *356*, 57–63.

[177] B. Yeong, X. Junmin, J. Wang, *J. Am. Ceram. Soc.* **2001**, *84*, 465–467.

[178] S. Miyata, *Clays Clay Miner.* **1980**, *28*, 50–56.

[179] D. G. Cantrell, L. J. Gillie, A. F. Lee, K. Wilson, *Appl. Catal. A Gen.* **2005**, *287*, 183–190.

[180] Y.-H. Lin, M. O. Adebajo, R. L. Frost, J. T. Kloprogge, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2005**, *81*, 83–89.

[181] K. Rozov, U. Berner, C. Taviot-Gueho, F. Leroux, G. Renaudin, D. Kulik, L. W. Diamond, *Cem. Concr. Res.* **2010**, *40*, 1248–1254.

[182] W. Xie, H. Peng, L. Chen, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2006**, *246*, 24–32.

[183] Y. Wang, K. Yu, D. Lei, W. Si, Y. Feng, L.-L. Lou, S. Liu, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, *4*, 4752–4761.

[184] S. Aisawa, H. Hirahara, H. Uchiyama, S. Takahashi, E. Narita, *J. Solid State Chem.* **2002**, *167*, 152–159.

[185] D. M. Robinson, Y. B. Go, M. Mui, G. Gardner, Z. Zhang, D. Mastrogiovanni, E. Garfunkel, J. Li, M. Greenblatt, G. C. Dismukes, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 3494–3501.

[186] T. Gao, P. Norby, F. Krumeich, H. Okamoto, R. Nesper, H. Fjellvåg, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 922–928.

[187] D. Jeong, K. Jin, S. E. Jerng, H. Seo, D. Kim, S. H. Nahm, S. H. Kim, K. T. Nam, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 4624–4628.

[188] V. Mazzieri, F. Coloma-Pascual, A. Arcoya, P. C. L'Argentière, N. S. Figoli, *Appl. Surf. Sci.* **2003**, *210*, 222–230.

[189] M. . Manrı□quez, T. López, R. Gómez, J. Navarrete, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2004**, *220*, 229–237.

[190] T. Sugimoto, X. Zhou, A. Muramatsu, *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *259*, 43–52.

[191] S. Mahshid, M. Askari, M. S. Ghamsari, *J. Mater. Process. Technol.* **2007**, *189*, 296–300.

[192] M. Watanabe, Y. Aizawa, T. Iida, R. Nishimura, H. Inomata, *Appl. Catal. A Gen.* **2005**, *295*, 150–156.

[193] S. Wang, H. Liu, *Catal. Letters* **2007**, *117*, 62–67.

[194] N. C. Nelson, J. S. Manzano, I. I. Slowing, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 28067–28073.

[195] M. Rivière, N. Perret, A. Cabiac, D. Delcroix, C. Pinel, M. Besson, *ChemCatChem* **2017**, *9*, 2145–2159.

[196] L. Foppa, J. Dupont, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 1886–1897.

[197] J. Zhang, B. Hou, A. Wang, Z. Li, H. Wang, T. Zhang, *AIChE J.* **2014**, *60*, 3804–3813.

[198] N. Paksung, R. Nagano, Y. Matsumura, *Energy & Fuels* **2016**, *30*, 7930–7936.

[199] P. W. Menezes, A. Indra, P. Littlewood, M. Schwarze, C. Göbel, R. Schomäcker, M. Driess, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 2202–11.

[200] H. Xiong, H. N. Pham, A. K. Datye, *J. Catal.* **2013**, *302*, 93–100.