



HAL
open science

Stockage d'hydrogène par de nouveaux vecteurs liquides biosourcés (LOHC)

Chaimae Qasmi

► **To cite this version:**

Chaimae Qasmi. Stockage d'hydrogène par de nouveaux vecteurs liquides biosourcés (LOHC). Autre. Université de Strasbourg, 2022. Français. NNT : 2022STRAF025 . tel-03960869

HAL Id: tel-03960869

<https://theses.hal.science/tel-03960869>

Submitted on 28 Jan 2023

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.

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Institut de chimie et procédés pour l'énergie, l'environnement et la santé

THÈSE présentée par :

Chaimae QASMI

Soutenue le : 20 Décembre 2022

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Chimie

**Stockage d'hydrogène par de nouveaux vecteurs
liquides biosourcés (LOHC)**

THÈSE dirigée par :

Prof. ROGER Anne-Cécile
Dr. THOMAS Sébastien

Professeur, Université de Strasbourg
Maître de conférences, Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

Dr. MEILLE Valérie
Dr. JULCOUR Carine

Chargée de recherche, IRCELYON UMR 5256
Directrice de recherche, CNRS Toulouse UMR 5503-LGC

AUTRES MEMBRES DU JURY :

Prof. PAUL Sébastien
Ing. CHAPPAZ Alban

Professeur, Centrale Lille Ingénieur-
chercheur, CEA Grenoble

INVITE :

Ing. PANZONE Carlotta

Ingénieur-chercheur, CEA Grenoble

Remerciements

Les travaux de recherche réalisés dans le cadre de cette thèse se sont déroulés au sein du Laboratoire Réacteurs et Procédés (LRP) du CEA-LITEN à Grenoble et au sein de l'Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé (ICPEES) à Strasbourg. Je tiens donc à remercier les chefs du laboratoire LRP, Frédéric Ducros, Laurent Bedel et Marine Peyrot, également le directeur de L'ICPEES, Guy Schlatter pour m'avoir permis d'effectuer ces travaux de thèse au sein de leurs unités.

J'aimerais remercier ma directrice de thèse, professeur Anne-Cécile Roger, pour son accompagnement à chaque étape de ces travaux, et pour son soutien tout au long de ces années de thèse. J'ai particulièrement apprécié tes compétences très fortes grâce auxquelles plusieurs difficultés rencontrées au sujet de cette thèse ont été résolues. J'ai appris beaucoup de choses précieuses en travaillant avec toi. Je tiens à souligner que tu es la directrice que chaque doctorant espère avoir pour la réussite de sa thèse.

Je tiens à remercier chaleureusement mon co-directeur de thèse, Sébastien Thomas. Merci pour le temps que tu m'as accordé pour répondre à toutes mes questions, pour ton aide tout au long de cette thèse, ta disponibilité et tes encouragements. J'ai énormément appris à tes côtés. Ce travail n'aurait pu être réalisé sans ta présence.

Je tiens à remercier également mon encadrant de thèse au CEA, Alban Chappaz. Merci pour ta disponibilité, tes précieux conseils qui m'ont aidé à réussir cette thèse et pour la confiance que tu m'as accordée. J'ai beaucoup apprécié ton humanisme envers tes doctorants, ceci m'a permis d'avoir la force et d'être toujours motivée pour réaliser les travaux de cette thèse. Je me sens que je suis chanceuse de t'avoir comme encadrant.

Je tiens à remercier également mes deux rapporteurs de thèse, madame Valérie Meille, chargée de recherches à IRCELYON et madame Carine Julcour, directrice de recherche au LGC à Toulouse de m'avoir fait l'honneur d'évaluer ces travaux. Je remercie aussi monsieur Sébastien Paul, professeur au Centrale Lille d'avoir accepté d'examiner cette thèse.

Je remercie de plus mes deux brillants stagiaires, Robin Mochel et Vincent Gautier qui ont fait de grands efforts pour avancer ces travaux. Merci également à Anne-Clémence Aun pour son aide au laboratoire de l'ICPEES et Lisa Gribal au laboratoire CEA. Un grand merci à Michel Jouve pour sa bonne humeur, sa disponibilité et son aide au laboratoire CEA pour l'installation

du réacteur et l'ensemble du bâti, ainsi que d'avoir affronté tous les problèmes pratiques rencontrés.

Je tiens à remercier également Isabelle Champon et Carlotta Panzone pour leur aide et surtout leur bonne humeur. Merci Carlotta pour ton sourire et pour les bons moments passés ensemble quand tu étais doctorante et quand tu es ingénieur-chercheur.

Je remercie Thierry Dinzter pour ses conseils en DRX et pour les caractérisations réalisées en MEB. Merci à Anne Boos pour les analyses ICP. Je remercie également Christophe Sutter pour son aide à résoudre les problèmes réguliers du four de réduction.

Je tiens à remercier les collègues du CEA, Antoinette, Carlotta, Isabelle, Lisa, Kanthika, Alexis, Guillaume, Tedy, Elie, Igor, Robin, et Amandine pour les pauses déjeunés et pauses cafés en racontant des histoires, des films et des blagues. Je remercie également mes collègues de l'ICPEES, Camila, Anne-Clémence, Lola, Morvan, Diego, Arno, Robin et François pour les bons moments que j'ai passés avec vous à Strasbourg.

Merci à mes parents, mes frères et sœurs pour leur soutien et encouragement tout au long de cette thèse. C'est grâce à ma princesse maman Nadia et mon très cher papa Anas si j'en suis là aujourd'hui.

Merci à toi, ma moitié, mon très cher mari Abdellatif, d'avoir été toujours à mes côtés dans les hauts et les bas moments depuis mon arrivée en France. Ton soutien, tes précieux conseils et surtout ta présence ont été ma force.

Table des matières

Introduction générale.....	1
Références de l'introduction générale.....	8
1. Etude bibliographique	12
Nomenclature du chapitre 1	18
1.1. L'hydrogène, un vecteur énergétique prometteur	20
1.1.1. Propriétés de l'hydrogène	20
1.1.2. Utilisation de l'hydrogène.....	21
1.1.2.1. Usage industriel de l'hydrogène	21
1.1.2.2. Hydrogène pour la mobilité.....	21
1.1.2.3. Hydrogène pour la production stationnaire d'électricité	22
1.2. Les différentes technologies de stockage de l'hydrogène	22
1.2.1. Hydrogène gazeux comprimé	24
1.2.2. Hydrogène liquéfié.....	25
1.2.3. Adsorption de l'hydrogène.....	25
1.2.4. Les hydrures métalliques	26
1.2.5. Les composés circulaires	28
1.2.5.1. Méthanol.....	28
1.2.5.2. Ammoniac	29
1.2.5.3. Acide formique	29
1.2.6. Liquides organiques transporteurs d'hydrogène (LOHC)	30
1.2.6.1. Benzène / Cyclohexane	32
1.2.6.2. Toluène / Méthylcyclohexane	34
1.2.6.3. N-éthylcarbazole / perhydro-N-éthylcarbazole	37
1.2.6.4. Dibenzyltoluène / Perhydro-dibenzyltoluène	39
1.2.7. Comparaison des principales technologies de stockage de l'hydrogène	43
1.3. Généralités sur γ -butyrolactone (GBL) et 1,4-butanediol (BDO).....	44

1.3.1.	Propriétés physico-chimiques et thermodynamiques de GBL et BDO	44
1.3.1.1.	Propriétés physico-chimiques	44
1.3.1.2.	Propriétés physiques et thermodynamiques	45
1.3.2.	Voies de synthèse de GBL et BDO.....	46
1.4.	Stockage de l'hydrogène par le vecteur GBL/BDO	48
1.4.1.	Mécanisme des réactions d'hydrogénation de γ -butyrolactone (GBL) et de déshydrogénation de 1,4-butanediol (BDO)	49
1.4.2.	Réaction d'hydrogénation de γ -butyrolactone (GBL).....	50
1.4.3.	Réaction de déshydrogénation de 1,4-butanediol (BDO)	61
1.5.	Modèles cinétiques proposés pour l'hydrogénation de GBL et la déshydrogénation de BDO	69
1.5.1.	Modèles cinétiques d'hydrogénation de GBL	69
1.5.2.	Modèles cinétiques de déshydrogénation de BDO	73
1.6.	Modèles de réacteur proposés dans la littérature pour l'hydrogénation de GBL et la déshydrogénation de BDO	75
1.7.	Conclusion du premier chapitre	80
1.8.	Objectifs du travail	81
1.9.	Références du chapitre 1	83
2.	Méthodologie expérimentale	104
2.1.	Synthèse des catalyseurs	108
2.2.	Techniques de caractérisation des catalyseurs	109
2.2.1.	Diffraction des rayons X (DRX).....	110
2.2.1.1.	Principe	110
2.2.1.2.	Instrumentation et procédure	111
2.2.2.	Réduction en température programmée (TPR-H ₂)	112
2.2.2.1.	Principe	112
2.2.2.2.	Instrumentation et procédure	112
2.2.3.	Physisorption d'azote	113

2.2.3.1.	Principe	113
2.2.3.2.	Instrumentation et procédure	114
2.2.4.	Réaction de surface N ₂ O	115
2.2.4.1.	Principe	115
2.2.4.2.	Instrumentation et procédure	115
2.2.5.	Microscopie électronique à balayage (MEB) et microanalyse par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS).....	116
2.2.5.1.	Principe	116
2.2.5.2.	Instrumentation et procédure	117
2.2.6.	Désorption en température programmée (TPD-CO ₂ et TPD-NH ₃)	117
2.2.6.1.	Principe	117
2.2.6.2.	Instrumentation et procédure	117
2.2.7.	Spectroscopie d'émission optique de plasma à couplage inductif (ICP-OES)	118
2.2.7.1.	Principe	118
2.2.7.2.	Instrumentation	119
2.3.	Procédure expérimentale	120
2.3.1.	Procédure expérimentale en réacteur semi-batch.....	120
2.3.2.	Procédure expérimentale en réacteur continu à lit fixe.....	122
2.4.	Analyse des milieux réactionnels par chromatographie en phase gazeuse	124
2.4.1.	Principe	124
2.4.2.	Instrumentation et procédure	126
2.4.3.	Exploitation des données : réacteur semi-batch.....	128
2.4.4.	Exploitation des données : réacteur continu	131
2.5.	Références du chapitre 2	135
3. Etude des catalyseurs pour l'hydrogénation de GBL et de déshydrogénation de BDO		
138		
3.1.	Caractérisation des catalyseurs.....	145
3.1.1.	Diffraction des rayons X (DRX)	146

3.1.2.	Réduction en température programmée (TPR-H ₂)	149
3.1.3.	Physisorption d'azote	152
3.1.4.	Réaction de surface de N ₂ O	155
3.1.5.	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	156
3.1.6.	Désorption de CO ₂ en température programmée (TPD-CO ₂).....	158
3.1.7.	Désorption de NH ₃ à température programmée (TPD-NH ₃)	161
3.2.	Tests catalytiques en réacteur semi-batch	164
3.2.1.	Choix des conditions opératoires	165
3.2.2.	Test blanc et tests de répétabilité.....	167
3.2.3.	Effet de la nature du support	168
3.2.4.	Effet de la composition métallique	171
3.2.5.	Test de catalyseur CZMA dans la réaction de déshydrogénation de BDO.....	173
3.2.6.	Test de catalyseur CZMA dans la réaction d'hydrogénation de GBL.....	174
3.3.	Etude de la lixiviation des catalyseurs	177
3.4.	Conclusion du chapitre 3	179
3.5.	Références du chapitre 3	180
4.	Modélisation cinétique des réactions d'hydrogénation de GBL et de déshydrogénation de BDO	184
	Nomenclature du chapitre 4	188
4.1.	Thermodynamic modeling	192
4.2.	Numerical methods	193
4.3.	Results and discussion.....	194
4.3.1.	Catalytic results.....	194
4.3.2.	Kinetic modeling.....	199
4.3.2.1.	Hydrogenation of GBL	199
4.3.2.2.	Dehydrogenation of BDO.....	203
4.4.	Conclusion du chapitre 4	208
4.5.	References du chapitre 4	209

5. Modélisation des performances d'un réacteur triphasique à lit fixe catalytique	212
Nomenclature du chapitre 5	216
5.1. Description du modèle numérique	219
5.1.1. Description du réacteur triphasique à lit fixe catalytique	219
5.1.2. Phénomènes physiques intervenants dans un réacteur triphasique à lit fixe catalytique.....	221
5.1.2.1. Hydrodynamique	221
5.1.2.2. Transfert de matière.....	226
5.1.2.3. Transfert thermique	231
5.1.3. Critères d'évaluation des phénomènes du réacteur triphasique à lit fixe catalytique	233
5.1.3.1. Hydrodynamique	233
5.1.3.2. Transfert de matière.....	236
5.1.3.3. Transfert thermique	239
5.1.4. Equations bilan du modèle.....	240
5.1.4.1. Conservation de la quantité de mouvement.....	240
5.1.4.2. Transfert de matière.....	241
5.1.4.3. Transfert thermique	242
5.2. Résultats expérimentaux en réacteur continu.....	244
5.3. Validation du modèle numérique de la réaction de déshydrogénation de BDO	247
5.4. Conclusion du chapitre 5	249
5.5. Références du chapitre 5	250
Conclusion générale et perspectives.....	252

Introduction générale

Au cours des dernières décennies, la croissance de l'activité économique et humaine a entraîné une augmentation de la combustion des énergies fossiles, dont la part dans le mix énergétique mondiale a atteint 81,3 % en 2018 [1]. Cela a généré une augmentation des émissions de gaz à effet de serre dans divers secteurs tels que les transports et le secteur résidentiel. Les émissions de gaz à effet de serre ont conduit à une forte augmentation du réchauffement climatique, qui peut avoir des conséquences dramatiques sur la santé, l'agriculture, l'économie, etc. Dans ce contexte, la loi de la transition énergétique pour la croissance verte en France (18 août 2015) vise à réduire de 40% les émissions de gaz à effet de serre en 2030 par rapport à 1990, en augmentant de 40% la part des énergies renouvelables dans le mix électrique en France [2]. Ces dernières années, la production de l'électricité à partir de sources renouvelables a connu une augmentation significative en France, comme le montre la Figure 1 [3].

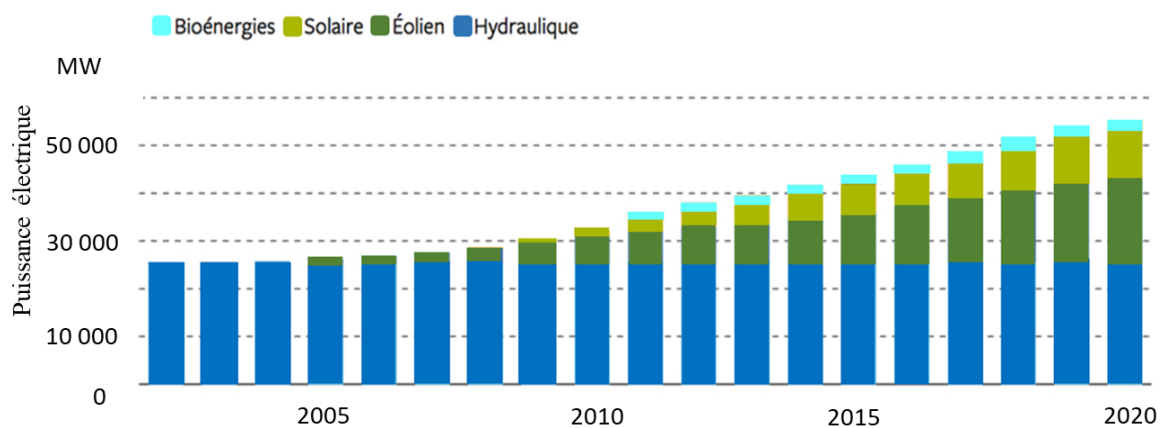


Figure 1: Evolution de la puissance électrique à partir des énergies renouvelables en France. [3]

Cependant, la principale caractéristique de ces énergies renouvelables est leur intermittence, qui crée un déséquilibre temporel entre les périodes de production et de demande. Par conséquent, un défi consiste à trouver un mode de stockage dense et sécurisé.

Il existe différentes méthodes de stockage/déstockage de l'énergie, il y a le stockage mécanique (volant d'inertie, stockage par pompage et air comprimé), le stockage électrique (condensateur), le stockage électrochimique (batteries) et le stockage chimique (hydrogène et méthane).

Le stockage d'énergie chimique présente une grande capacité et un temps de stockage élevé, qui sont les principales caractéristiques techniques d'une installation de stockage/déstockage

d'énergie. Il peut stocker une quantité de l'ordre du térawattheure (TWh) pendant une durée de l'ordre de l'année comme le montre la Figure 2 [4], [5].

Le stockage chimique repose principalement sur la transformation de l'électricité en liaisons chimiques grâce à l' H_2 généré par l'électrolyse de l'eau alimentée par des sources d'énergies renouvelables [6]. Cependant, le stockage efficace de l'énergie chimique reste un problème. Il existe différentes technologies de stockage de l'hydrogène telles que l' H_2 comprimé, l' H_2 liquéfié, les transporteurs d'hydrogène circulaires (comme le méthanol et l'ammoniac) et les LOHC (vecteurs organiques liquides d'hydrogène plus communément nommés d'après leur nom anglais : « Liquid Organic Hydrogen Carriers »), apparaissant comme une solution prometteuse. La Figure 3 [7] montre les densités volumétriques et gravimétriques pour différentes technologies de stockage.

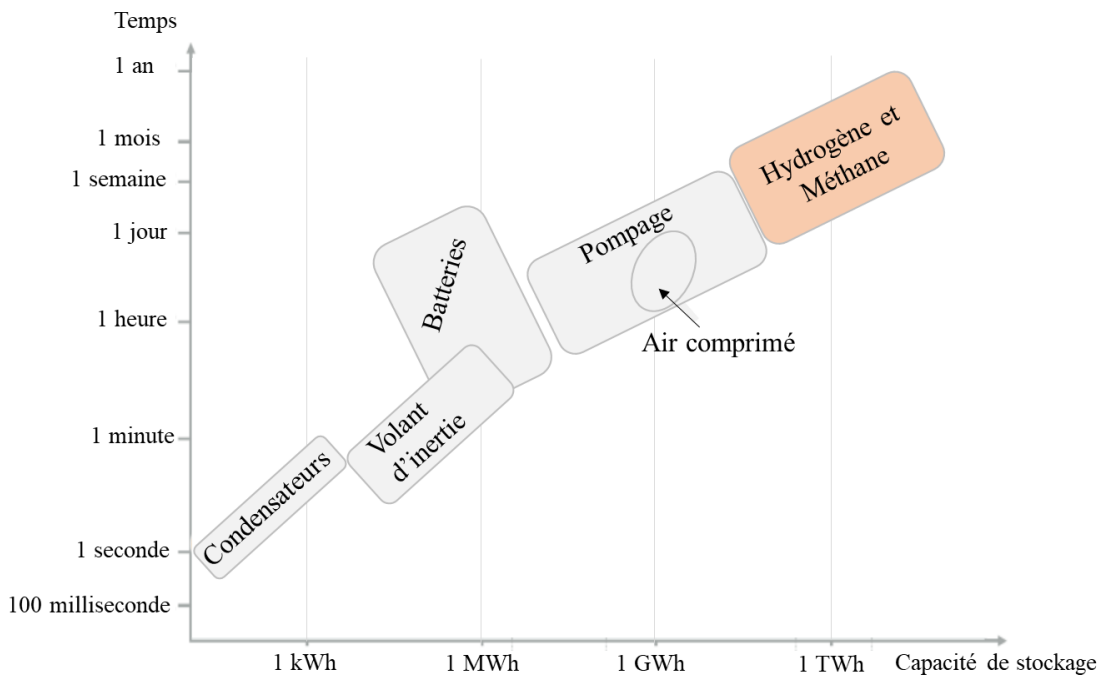


Figure 2: Comparaison des technologies de stockage d'électricité. [4], [5]

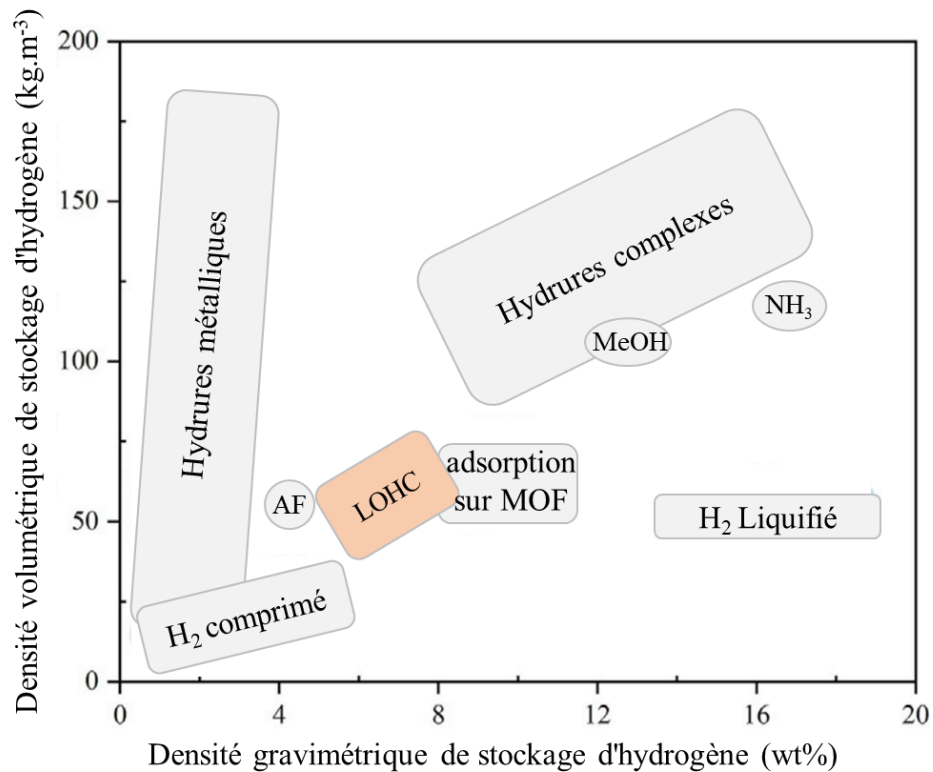


Figure 3: Comparaison de différentes technologies de stockage d'hydrogène. Transporteurs circulaires : ammoniac (NH_3), méthanol (MeOH), Metal Organic Framework (MOF) et acide formique (AF). [7]

Le stockage de l'hydrogène gazeux nécessite un taux de compression élevé pour surmonter sa faible densité d'énergie volumétrique et présente donc des problèmes de sécurité. Concernant l'hydrogène liquéfié, même si la technologie semble très prometteuse en raison de sa densité gravimétrique, des obstacles majeurs existent toujours tels que les pertes par évaporation et le coût énergétique nécessaire à la liquéfaction [7]. L'ammoniac et le méthanol peuvent être des solutions intéressantes en tant que vecteurs d'hydrogène à grande échelle grâce à leur compatibilité avec l'infrastructure existante. Cependant, leur synthèse et leur décomposition nécessitent une forte consommation d'énergie et des étapes supplémentaires de séparation de l'hydrogène sont nécessaires après leur décomposition [8]–[10]. Un LOHC est un couple de molécule pauvre en H_2 /molécule riche en H_2 (LOHC déshydrogéné/LOHC hydrogéné). Le principe du stockage de l'hydrogène par LOHC (Figure 4) [11] est une réaction d'hydrogénation pour stocker de l'hydrogène lorsque la production électrique est supérieure à la demande et une réaction de déshydrogénation pour libérer de l'hydrogène qui peut servir à produire à nouveau l'électricité dans une période où la demande électrique est supérieure à la production. De par sa stabilité, le liquide riche en H_2 peut être stocké dans des conditions ambiantes pendant de

longues périodes sans aucune perte d'énergie. De plus, la manipulation de ce liquide hydrogéné est beaucoup plus simple que celle de l'hydrogène gazeux car les propriétés des LOHC sont généralement similaires à celles des produits chimiques et des carburants courants [10], [12]–[20].

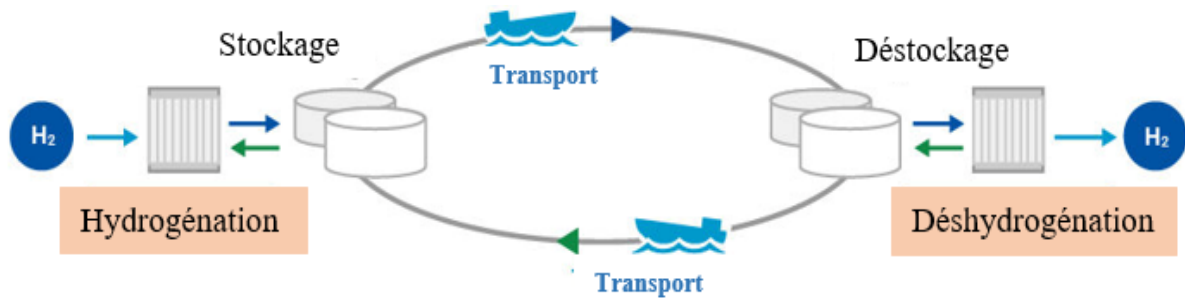


Figure 4: Principe de stockage et déstockage d'hydrogène par LOHC [11].

Une diversité de couples riches en H_2 /pauvres en H_2 a été proposée dans la littérature et seront discutés dans le premier chapitre de bibliographie. En comparaison avec d'autres systèmes LOHC, le couple γ -butyrolactone (GBL) / butanediol (BDO) possède une faible enthalpie de déshydrogénation d'environ 42 kJ/mol_{H_2} (environ 70 kJ/mol_{H_2} pour le toluène et le DBT). De plus, les réactions peuvent être réalisées en présence des catalyseurs à base de cuivre disponibles et peu coûteux alors que l'hydrogénation et la déshydrogénation des LOHC aromatiques nécessitent généralement des catalyseurs à base de métaux nobles. De plus, ces molécules organiques peuvent être produites à partir de la biomasse, contrairement au toluène et au DBT qui sont dérivés de produits pétroliers.

Dans la littérature, les réactions d'hydrogénation de GBL et de déshydrogénation de BDO sont étudiées séparément, sauf dans un brevet au nom du CEA à l'origine de ce travail [21] et une publication d'Onoda *et al.* [22] qui mentionnent à la fois l'hydrogénation et la déshydrogénation du couple GBL/BDO. Onoda *et al.* précisent que ce couple peut être utilisé comme système LOHC en utilisant un catalyseur homogène à base d'iridium, métal noble coûteux, leur travail sera discuté dans le premier chapitre de bibliographie.

Dans la littérature, différents catalyseurs hétérogènes et homogènes à base de cuivre et à base de métaux nobles sont utilisés pour les réactions d'hydrogénation de GBL et de déshydrogénation de BDO. Ces différents catalyseurs seront cités et discutés dans la partie

bibliographique (chapitre 1). La majorité des études de réaction d'hydrogénation étaient en phase liquide en utilisant un solvant. La réaction de déshydrogénation de BDO est très peu étudiée et est souvent réalisée en phase gazeuse.

Egalement, très peu de travaux ont été consacrés à la modélisation cinétique pour les réactions d'hydrogénation de GBL et de déshydrogénation de BDO. Par ailleurs, aucune étude sur la modélisation et la simulation des réacteurs pour le stockage/déstockage d'hydrogène par des LOHC en phase liquide n'est existante dans la littérature. Compte tenu des potentielles applications industrielles de ce type de technologie, il est très important de disposer de modèles mathématiques décrivant le comportement de la réaction dans un réacteur continu, car cela permet d'étudier de près la réaction et les phénomènes qui pourraient être impliqués à l'échelle industrielle.

L'objectif principal de la thèse est de valider l'utilisation du couple GBL/BDO en tant que LOHC pour le stockage stationnaire de l'hydrogène, en utilisant un réacteur unique et un même catalyseur pour les deux réactions (hydrogénation de GBL/déshydrogénation de BDO), en phase liquide et sans solvant. Afin d'étudier d'une manière complète ce système LOHC, il faut d'abord sélectionner un catalyseur efficace pour les réactions d'hydrogénation de GBL et de déshydrogénation de BDO. Ensuite, il est nécessaire de développer des modèles cinétiques pour les deux réactions qui sont ensuite implémentés au sein d'un modèle réacteur pour les deux réactions.

Ces travaux de thèse sont issus d'une collaboration entre le CEA Grenoble (Laboratoire Réacteurs et Procédés - LRP) et l'Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé (ICPEES) à Strasbourg (UMR 7515). Au total, un tiers des travaux de thèse a été mené à Strasbourg et deux tiers à Grenoble.

Ce manuscrit est structuré en cinq chapitres :

- Le premier chapitre est dédié à l'étude bibliographique qui inclut des généralités sur l'hydrogène et son utilisation comme vecteur énergétique, les différentes technologies de stockage d'hydrogène, le stockage par LOHC et une comparaison des différents couples LOHC existants. Ensuite, des généralités sur les espèces GBL et BDO, leur voie de synthèse, les mécanismes et les réactions d'hydrogénations de GBL et de déshydrogénation de BDO sont présentés. Enfin, les modèles cinétiques et modèles de réacteurs proposés dans la littérature pour ces deux réactions sont discutés.

- Le deuxième chapitre décrit les procédures expérimentales suivies pour la synthèse des catalyseurs et pour l'étude expérimentale de la réaction. Le chapitre est structuré en 5 parties principales qui font référence à : 1. la méthode de synthèse des différents catalyseurs 2. Les techniques de caractérisation des catalyseurs ; 3. la procédure expérimentale du réacteur semi-batch de l'ICPEES pour les tests catalytiques ; 4. la procédure expérimentale du réacteur continu à lit fixe catalytique du CEA ; 5. les méthodes analytiques et l'exploitation des données.
- Le troisième chapitre se concentre sur l'étude des catalyseurs pour l'hydrogénation de GBL et déshydrogénation de BDO en présentant les résultats de caractérisation des différents catalyseurs et des tests catalytiques en réacteur semi-batch de l'ICPEES. Le but des études de ce chapitre est de sélectionner un catalyseur actif et très sélectif pour les deux réactions.
- Le quatrième chapitre porte sur le développement des modèles cinétiques pour l'hydrogénation de GBL et la déshydrogénation de BDO. La validation de ces modèles est basée sur une comparaison entre les résultats des tests cinétiques expérimentaux réalisés en réacteur semi-batch et les résultats modélisés.

Ce chapitre fait l'objet d'une publication, en cours de soumission dans International Journal of Hydrogen Energy. Dans ce manuscrit de thèse, ce chapitre sera présenté en anglais sous forme d'une publication :

« Qasmi C, Mochel R, Gautier V, Champon I, Thomas S, Chappaz A, Roger AC. GBL/BDO pair as a bio-based Liquid Organic Carrier: Kinetic modeling of liquid phase hydrogenation and dehydrogenation over copper-based catalyst, 2022. »

- Le cinquième et dernier chapitre présente la modélisation du réacteur continu à lit fixe catalytique permettant de simuler le comportement du réacteur en implémentant les modèles cinétiques développés en quatrième chapitre. La validation des modèles de réacteur est basée sur une comparaison entre les résultats expérimentaux réalisés en réacteur continu à lit fixe catalytique et les résultats modélisés.

Le manuscrit se termine par une conclusion générale et des perspectives proposées.

Les résultats de ces travaux de thèse ont été présentés aux conférences internationales suivantes:

1. French-Chinese conference on Green Chemistry (FC2G), Lyon, France, Octobre 2021 – Communication par poster

« Hydrogen storage by innovative liquid organic hydrogen carriers »

Qasmi C, Roger AC, Thomas S, Chappaz A

2. The International Symposium on Green Chemistry (ISGC), La Rochelle, France, Mai 2022 – Communication orale

« Development of catalysts for hydrogen storage by bio-based Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC) »

Qasmi C, Mochel R, Thomas S, Roger AC, Chappaz A

3. French Conference on Catalysis (FCCat 3), Ronce-les-Bains, France, Mai-Juin 2022 – Communication orale

« GBL/BDO as a bio-based Liquid Organic Carrier: Kinetic modeling of liquid phase hydrogenation and dehydrogenation over copper-based catalyst »

Qasmi C, Mochel R, Gautier V, Champon I, Thomas S, Chappaz A, Roger AC

Références de l'introduction générale

- [1] F. Birol, “Key World Energy Statistics,,” International Energy Agency, p. 81. www.iea.org/statistics/, 2021.
- [2] “Global energy transformation. International Renewable Energy Agency (IRENA). 2018: 12. www.irena.org/publications/,” 2018.
- [3] “Syndicat des énergies renouvelables (SER). www.syndicat-energies-renouvelables.fr/actualites/la-production-deelectricite-renouvelable-atteint-son-plus-haut-niveau-historique-en-2020-et-couvre-desormais-un-quart-de-la-consommation-deelectricite-en-france-metropolitaine/.”
- [4] L. Brandeis, D. Sprake, Y. Vagapov, and H. Tun, “Analysis of electrical energy storage technologies for future electric grids,” p. 7, 2016, doi: 10.1109/EIConRusNW.2016.7448235.
- [5] D. U. Sauer, G. Fuchs, B. Lunz, and M. Leuthold, “Technology Overview on Electricity Storage - Overview on the potential and on the deployment perspectives of electricity storage technologies,” p. 67, 2012, doi: 10.13140/RG.2.1.5191.5925.
- [6] H. Zsiborács, N. H. Baranyai, A. Vincze, L. Zentkó, Z. Birkner, K. Máté, and G. Pintér, “Intermittent Renewable Energy Sources: The Role of Energy Storage in the European Power System of 2040,” *Electronics*, vol. 8, no. 7, p. 729, Jun. 2019, doi: 10.3390/electronics8070729.
- [7] Z. Abdin, C. Tang, Y. Liu, and K. Catchpole, “Large-scale stationary hydrogen storage via liquid organic hydrogen carriers,” *iScience*, vol. 24, no. 9, p. 102966, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.isci.2021.102966.
- [8] O. Özcan and A. N. Akın, “Thermodynamic analysis of methanol steam reforming to produce hydrogen for HT-PEMFC: An optimization study,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 44, no. 27, pp. 14117–14126, May 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.12.211.
- [9] L. Guzzi and A. Erdőhelyi, Eds., *Catalysis for alternative energy generation*. Livre, 1st ed. Springer, 2012.
- [10] A. Klerke, C. H. Christensen, J. K. Nørskov, and T. Vegge, “Ammonia for hydrogen storage: challenges and opportunities,” *J. Mater. Chem.*, vol. 18, no. 20, p. 2304, 2008, doi: 10.1039/b720020j.
- [11] “Chiyoda’s hydrogen supply business. www.chiyodacorp.com/en/service/spera-hydrogen/,” 2020.

- [12] S. Hodoshima, S. Takaiwa, A. Shono, K. Satoh, and Y. Saito, “Hydrogen storage by decalin/naphthalene pair and hydrogen supply to fuel cells by use of superheated liquid-film-type catalysis,” *Appl. Catal. A: General*, vol. 283, no. 1–2, pp. 235–242, Apr. 2005, doi: 10.1016/j.apcata.2005.01.010.
- [13] N. Kariya, A. Fukuoka, T. Utagawa, M. Sakuramoto, Y. Goto, and M. Ichikawa, “Efficient hydrogen production using cyclohexane and decalin by pulse-spray mode reactor with Pt catalysts,” *Appl. Catal. A: General*, vol. 247, no. 2, pp. 247–259, Jul. 2003, doi: 10.1016/S0926-860X(03)00104-2.
- [14] S. Qi, Y. Li, J. Yue, H. Chen, C. Yi, and B. Yang, “Hydrogen production from decalin dehydrogenation over Pt-Ni/C bimetallic catalysts,” *Chinese J. Catal.*, vol. 35, no. 11, pp. 1833–1839, Nov. 2014, doi: 10.1016/S1872-2067(14)60178-9.
- [15] K. M. Eblagon, D. Rentsch, O. Friedrichs, A. Remhof, A. Zuettel, A. J. Ramirez-Cuesta, and S. C. Tsang, “Hydrogenation of 9-ethylcarbazole as a prototype of a liquid hydrogen carrier,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 35, no. 20, pp. 11609–11621, Oct. 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.03.068.
- [16] Y. Dong, M. Yang, P. Mei, C. Li, and L. Li, “Dehydrogenation kinetics study of perhydro-N-ethylcarbazole over a supported Pd catalyst for hydrogen storage application,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 41, no. 20, pp. 8498–8505, Jun. 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.03.157.
- [17] K. M. Eblagon, K. Tam, K. M. K. Yu, and S. C. E. Tsang, “Comparative Study of Catalytic Hydrogenation of 9-Ethylcarbazole for Hydrogen Storage over Noble Metal Surfaces,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 13, pp. 7421–7429, Apr. 2012, doi: 10.1021/jp212249g.
- [18] K. M. Eblagon, K. Tam, and S. C. E. Tsang, “Comparison of catalytic performance of supported ruthenium and rhodium for hydrogenation of 9-ethylcarbazole for hydrogen storage applications,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 9, p. 8621, 2012, doi: 10.1039/c2ee22066k.
- [19] E. Morawa, K. Tam, K. M. K. Yu, S. L. Zhao, X. Q. Gong, H. He, L. Ye, L. C. Wang, C. A. J. Ramirez, and S. C. Tsang, “Study of Catalytic Sites on Ruthenium For Hydrogenation of N-ethylcarbazole: Implications of Hydrogen Storage via Reversible Catalytic Hydrogenation,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 21, pp. 9720–9730, Jun. 2010, doi: 10.1021/jp908640k.
- [20] M. Yang, Y. Dong, S. Fei, H. Ke, and H. Cheng, “A comparative study of catalytic dehydrogenation of perhydro-N-ethylcarbazole over noble metal catalysts,” *Int. J.*

- Hydrog. Energy, vol. 39, no. 33, pp. 18976–18983, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.09.123.
- [21] A. Chappaz and A. Bengaouer, “Utilisation de liquides organiques hydrogènes notamment dans des dispositifs de conversion d’énergie,” EP3725738, 2020
- [22] M. Onoda, Y. Nagano, and K. Fujita, “Iridium-catalyzed dehydrogenative lactonization of 1,4-butanediol and reversal hydrogenation: New hydrogen storage system using cheap organic resources,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 44, no. 53, pp. 28514–28520, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.03.219.



Chapitre 1:
Etude bibliographique

Table des matières du chapitre 1

1.1.	L'hydrogène, un vecteur énergétique prometteur	20
1.1.1.	Propriétés de l'hydrogène	20
1.1.2.	Utilisation de l'hydrogène.....	21
1.1.2.1.	Usage industriel de l'hydrogène	21
1.1.2.2.	Hydrogène pour la mobilité	21
1.1.2.3.	Hydrogène pour la production stationnaire d'électricité	22
1.2.	Les différentes technologies de stockage de l'hydrogène	22
1.2.1.	Hydrogène gazeux comprimé	24
1.2.2.	Hydrogène liquéfié.....	25
1.2.3.	Adsorption de l'hydrogène.....	25
1.2.4.	Les hydrures métalliques	26
1.2.5.	Les composés circulaires	28
1.2.5.1.	Méthanol.....	28
1.2.5.2.	Ammoniac	29
1.2.5.3.	Acide formique	29
1.2.6.	Liquides organiques transporteurs d'hydrogène (LOHC)	30
1.2.6.1.	Benzène / Cyclohexane	32
1.2.6.2.	Toluène / Méthylcyclohexane	34
1.2.6.3.	N-éthylcarbazole / perhydro-N-éthylcarbazole	37
1.2.6.4.	Dibenzyltoluène / Perhydro-dibenzyltoluène	39
1.2.7.	Comparaison des principales technologies de stockage de l'hydrogène	43
1.3.	Généralités sur γ -butyrolactone (GBL) et 1,4-butanediol (BDO).....	44
1.3.1.	Propriétés physico-chimiques et thermodynamiques de GBL et BDO	44
1.3.1.1.	Propriétés physico-chimiques.....	44
1.3.1.2.	Propriétés physiques et thermodynamiques	45

1.3.2. Voies de synthèse de GBL et BDO.....	46
1.4. Stockage de l'hydrogène par le vecteur GBL/BDO.....	48
1.4.1. Mécanisme des réactions d'hydrogénation de γ -butyrolactone (GBL) et de déshydrogénation de 1,4-butanediol (BDO).....	49
1.4.2. Réaction d'hydrogénation de γ -butyrolactone (GBL).....	50
1.4.3. Réaction de déshydrogénation de 1,4-butanediol (BDO)	61
1.5. Modèles cinétiques proposés pour l'hydrogénation de GBL et la déshydrogénation de BDO	69
1.5.1. Modèles cinétiques d'hydrogénation de GBL	69
1.5.2. Modèles cinétiques de déshydrogénation de BDO	73
1.6. Modèles de réacteur proposés dans la littérature pour l'hydrogénation de GBL et la déshydrogénation de BDO	75
1.7. Conclusion du premier chapitre	80
1.8. Objectifs du travail	81
1.9. Références du chapitre 1	83

Liste des figures du chapitre 1

Figure 1.1: Diagramme de phase de l'hydrogène	20
Figure 1.2: Comparaison des densités d'énergie massique de certains carburants	23
Figure 1.3: Comparaison des densités d'énergie volumique de certains carburants.....	23
Figure 1.4: Schéma des différentes technologies de stockage de l'hydrogène	24
Figure 1.5: Schéma représentatif du stockage de l'hydrogène dans des hydrures métalliques	26
Figure 1.6: Processus de formation des composés hydrures à partir d'un métal	27
Figure 1.7: Concept de stockage et transport de l'hydrogène via le système LOHC (H ₀ LOHC : LOHC déchargé, H _n LOHC : LOHC chargé)	31
Figure 1.8: Représentation schématique du système LOHC benzène / cyclohexane	32
Figure 1.9: Représentation schématique du système LOHC toluène / méthylcyclohexane	34
Figure 1.10: Représentation schématique du système LOHC H ₀ -NEC / H ₁₂ -NEC	37
Figure 1.11: Représentation schématique du système LOHC H ₀ -DBT / H ₁₈ -DBT	40
Figure 1.12: Voies de synthèses de BDO et de GBL à partir de ressource fossile (dérivés pétroliers) et d'une ressource renouvelable (dérivés de biomasse).....	47
Figure 1.13: Schéma du système de stockage et déstockage de l'hydrogène par GBL/BDO.	49
Figure 1.14: Mécanisme de la réaction de déshydrogénation de 1,4-butanediol en γ - butyrolactone.....	50
Figure 1.15: Synthèse d'alcool par le catalyseur à base de cuivre supporté	59
Figure 1.16: Effet de température sur la vitesse de la réaction d'hydrogénation de GBL et la sélectivité en BDO en présence du catalyseur Cu _{0,1} Co _{0,9} /TiO ₂	60
Figure 1.17: Effet de la température de la réaction sur la déshydrogénation de BDO en GBL en présence du catalyseur Cu/ZrO ₂ /5%La ₂ O ₃	68
Figure 1.18: Schéma réactionnel utilisé par Schlander pour la modélisation cinétique	69
Figure 1.19: Schéma réactionnel proposé par Chaudhari <i>et al.</i> pour l'établissement d'un modèle cinétique	71
Figure 1.20: mécanisme proposé par Herrmann <i>et al.</i> pour l'établissement d'un modèle cinétique	72
Figure 1.21: Schéma réactionnel proposé par Küksal pour l'établissement d'un modèle cinétique pour la déshydrogénation de BDO	73
Figure 1.22: Schéma réactionnel proposé par Ichikawa <i>et al.</i> pour l'établissement d'un modèle cinétique pour la déshydrogénation de BDO	74

Figure 1.23: Schéma réactionnel en deux étapes proposé par Ichikawa *et al.* pour l'établissement d'un modèle cinétique pour la déshydrogénation de BDO 74

Figure 1.24: Schéma réactionnelle en une étape proposé par Javaid *et al.* pour l'établissement d'un modèle cinétique pour la déshydrogénation de BDO 75

Figure 1.25: Volumes élémentaires de la phase gazeuse (dV_G), liquide (dV_L) et solide (catalyseur) (dV_{Cat}) utilisés pour les bilans de matière sur l'hydrogénation de l'anhydride maléique dans un réacteur à colonne à bulles (les indices G et L représentent les phases gazeuse et liquide, respectivement). 76

Liste des tableaux du chapitre 1

Tableau 1.1: Propriétés du système LOHC benzène/cyclohexane.....	33
Tableau 1.2: Propriétés du système LOHC méthylcyclohexane/toluène. (SGH : Système général harmonisé de classification et d'étiquetage des produits chimiques)	35
Tableau 1.3: Quelques données pour N-éthylcarbazole/perhydro-N-éthylcarbazole	38
Tableau 1.4: Quelques données pour le dibenzyltoluène/perhydro-dybenzyltoluène.....	41
Tableau 1.5: Comparaison de certaines technologies pertinentes pour le stockage de l'hydrogène.....	43
Tableau 1.6: Propriétés physiques et thermodynamiques de la γ -butyrolactone et du 1,4-butanediol.....	46
Tableau 1.7: Catalyseurs à base de métaux nobles et à base de cuivre utilisés pour l'hydrogénation de GBL en BDO. (LSAA : alumine alpha maillé, TBL : ligand tétradentate bipyridine, acac : acétylacétonate, Cp* : η^5 -pentaméthylcyclopentadienyl, GHSV (Débit de gaz/volume de catalyseur), LHSV (Débit de liquide/volume de catalyseur).....	57
Tableau 1.8: Catalyseurs à base de métaux nobles et à base de cuivre utilisés pour la déshydrogénation de BDO en GBL	65
Tableau 1.9: Effet de divers support sur la déshydrogénation de BDO	66
Tableau 1.10: Effet de la teneur en cuivre dans le catalyseur Cu-ZnO sur la conversion de BDO et la sélectivité en GBL (250 °C, P _{atm} , 20NL.h ⁻¹ d'H ₂).....	67
Tableau 1.11: Activité catalytique du catalyseur Cu/SiO ₂ avec et sans H ₂ (GHSV=2,0 h ⁻¹ , 250 °C, P _{atm}).....	68
Tableau 1.12: Paramètres du modèle cinétique d'hydrogénation en phase liquide de GBL en BDO proposé par Herrmann <i>et al.</i>	72
Tableau 1.13: Corrélations utilisées pour le calcul des paramètres du modèle du réacteur développé par Hermann <i>et al.</i>	78

Nomenclature du chapitre 1

acac	acétylacétonate
BDO	1,4 -butanediol
BuOH	<i>n</i> -butanol
Cp*	η^5 -pentamethylcyclopentadienyl
DBT	dibenzyltoluène
DES	succinate de diéthyle
GBL	γ -butyrolactone
GHSV	vitesse spatiale du gaz (Débit du gaz/volume du catalyseur)
H ₂ (g)	Hydrogène gazeux
H ₂ (l)	Hydrogène liquide
LHSV	vitesse spatiale du liquide (Débit du liquide/volume du catalyseur)
LOHC	Liquid Organic Hydrogen Carriers
LSAA	alumine alpha maillé
MA	anhydride maléique
MCH	méthylcyclohexane
NEC	N-éthylcarbazole
P _{atm}	Pression atmosphérique
PBT	polybutylène téréphtalate
PrOH	<i>n</i> -propanol
S	sélectivité
SA	acide succinique
SGH	système général harmonisé de classification et d'étiquetage des produits chimiques
T (°C)	température
TBL	ligand tétradentate bipyridine
THF	tétrahydrofurane
X	conversion
2-HTHF	2-hydroxytetrahydrofuran
4-HB	4-hydroxybutanal
4-HHB	4-hydroxybutyl 4-hydroxybutanoate
η	rendement

Dans ce chapitre, une revue bibliographique sur le stockage d'hydrogène est présentée. Ce chapitre s'organise de la manière suivante :

La première partie présente les propriétés générales de l'hydrogène et son utilisation en tant que vecteur énergétique pour les usages industriels, la mobilité et la production stationnaire de l'électricité.

La deuxième partie traite les différentes technologies de stockage d'hydrogène existantes dans la littérature. Cette partie inclut le stockage d'hydrogène pur (comprimé et liquéfié), le stockage physique (adsorption) et le stockage chimique (hydrures métalliques, composés circulaires et Liquides organiques transporteurs d'hydrogène), suivis d'une comparaison des différentes technologies en terme d'avantages et d'inconvénients.

La troisième partie est dédiée à la présentation des propriétés physico-chimiques et thermodynamiques générales de γ -butyrolactone (GBL) et 1,4-butanediol (BDO), ainsi que leurs voies de synthèses.

La quatrième partie est consacrée à l'étude bibliographique du stockage d'hydrogène par le couple LOHC GBL/BDO. Les mécanismes des réactions d'hydrogénation de GBL et de déshydrogénation de BDO existants dans la littérature sont tout d'abord exposés, ensuite les travaux réalisés pour ces deux réactions sont traités.

La cinquième partie aborde les différents modèles cinétiques proposés dans la littérature pour les réactions d'hydrogénation de GBL et de déshydrogénation de BDO.

La sixième et la dernière partie de ce chapitre traite les modèles de réacteurs proposés dans la littérature pour les deux réactions.

1.1. L'hydrogène, un vecteur énergétique prometteur

1.1.1. Propriétés de l'hydrogène

La molécule a une masse moléculaire de $2,016 \text{ g.mol}^{-1}$ et des dimensions moléculaires variant de $3,1$ à $2,4 \text{ \AA}$. Le diagramme de phase de l'hydrogène est présenté dans la Figure 1.1, avec un point triple à -259 °C et $0,072 \text{ bar}$. À la pression atmosphérique, le point d'ébullition (T_b) est à -253 °C et le point de fusion (T_m) à -259 °C . Le point critique pour l'hydrogène est à une pression de 13 bar et à une température d'environ -240 °C , ce qui signifie qu'à une température supérieure à -240 °C , l'hydrogène reste un gaz quelle que soit la pression. Il n'est jamais liquide à température ambiante quelle que soit la pression exercée. Pour l'hydrogène liquide, la température doit être maintenue à -259 °C à pression atmosphérique.

La densité de l'hydrogène, sous forme de gaz à pression atmosphérique et température ambiante, est de $0,0898 \text{ kg.m}^{-3}$, de $70,8 \text{ kg.m}^{-3}$ sous forme de liquide à -253 °C et de $70,6 \text{ kg.m}^{-3}$ sous forme de solide à -262 °C .

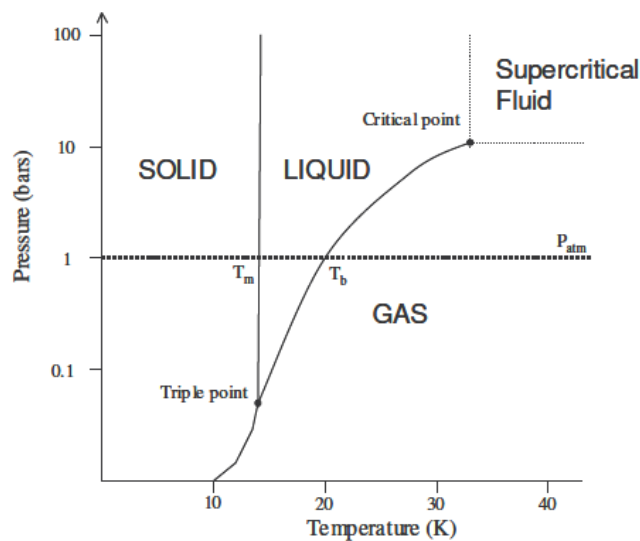


Figure 1.1: Diagramme de phase de l'hydrogène (copié de [1]).

1.1.2. Utilisation de l'hydrogène

1.1.2.1. Usage industriel de l'hydrogène

L'hydrogène est un composé de base dans l'industrie chimique et pétrochimique déjà utilisé aujourd'hui. Il est produit pour répondre aux besoins d'une industrie ou est un sous-produit dans certains procédés (fabrication d'éthylène ou de chlore par exemple). La production de l'hydrogène industriel en France représente plus de 0,9 Mt par an [2].

Les principales utilisations industrielles de l'hydrogène sont le raffinage du pétrole, notamment la désulfuration des carburants, la production de méthanol ou d'ammoniac, qui sert de matière première pour l'industrie des engrais. Il est aussi utilisé dans l'industrie agroalimentaire (hydrogénation de graisses ou de sucre), l'électronique (fabrication des semi-conducteurs), la pharmacologie, la métallurgie (traitement réducteur des métaux) et l'industrie verrière. Le marché mondial annuel de l'hydrogène industriel est estimé aujourd'hui à 60 Mt/an et le marché français est lui estimé à près de 1,0 Mt/an [2].

1.1.2.2. Hydrogène pour la mobilité

Une option pour résoudre les problèmes dans le secteur de la mobilité, tels que les émissions de dioxyde de carbone ou la dépendance au pétrole, est l'utilisation de l'hydrogène dans des véhicules à moteur thermique [3]–[6] et dans des véhicules électriques équipés de piles à combustible [7]–[9]. Cette application de l'hydrogène pour la mobilité commence à exister dans les prototypes, mais n'est pas encore déployée à grande échelle.

Plusieurs verrous freinent aujourd'hui la promotion de ces véhicules. Pour les véhicules électriques à pile à combustible, il y a les problèmes de durée de vie et le coût des piles à combustible. Trouver les matériaux appropriés pour les composants de base tels que la membrane d'échange de protons (PEM), l'électrode bipolaire et le catalyseur est la clé pour éliminer les barrières de commercialisation des piles à combustibles. Les véhicules à moteur thermique sont principalement basés sur la combustion de l'hydrogène. Cette combustion conduit à des problèmes de lubrification et de corrosion.

1.1.2.3. Hydrogène pour la production stationnaire d'électricité

L'hydrogène peut également servir à la production stationnaire de l'électricité permettant de répondre aux besoins du résidentiel pour avoir accès à l'électricité, au chauffage et à la climatisation [10]. Cette application n'est pas encore commercialisée et présente donc un nouvel usage en perspective.

Finalement, le principal obstacle aux applications mobiles et stationnaires est le stockage dense et sécurisé d'hydrogène qui représente une étape très importante à franchir pour le développement de ces applications.

1.2. Les différentes technologies de stockage de l'hydrogène

Comparé à d'autres combustibles conventionnels, l'hydrogène a une densité d'énergie massique au moins 2,5 fois plus élevée (Figure 1.2) mais une plus faible densité d'énergie volumique que les carburants classiques dans ses formes liquide ou gazeuse, y compris à forte pression (Figure 1.3). Ce vecteur énergétique possède aussi des inconvénients tels que ses domaines d'inflammabilité ou d'explosivité dans l'air sur une plage 5 fois plus large que ceux du gaz naturel. Il a une énergie minimale d'inflammation dix fois inférieure à celles des hydrocarbures classiques ($20 \mu\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour l'hydrogène contre $290 \mu\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour le méthane et $260 \mu\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour le propane) [11]. De plus, il est incompatible avec les infrastructures existantes utilisées pour le stockage et le transport des vecteurs énergétiques fossiles utilisés aujourd'hui [11].

Ainsi, plusieurs verrous existent toujours quant au stockage de l'hydrogène, particulièrement en ce qui concerne les aspects de sécurité. Pour cela, l'enjeu principal est de trouver une méthode dense et sécurisée pour stocker l'hydrogène.

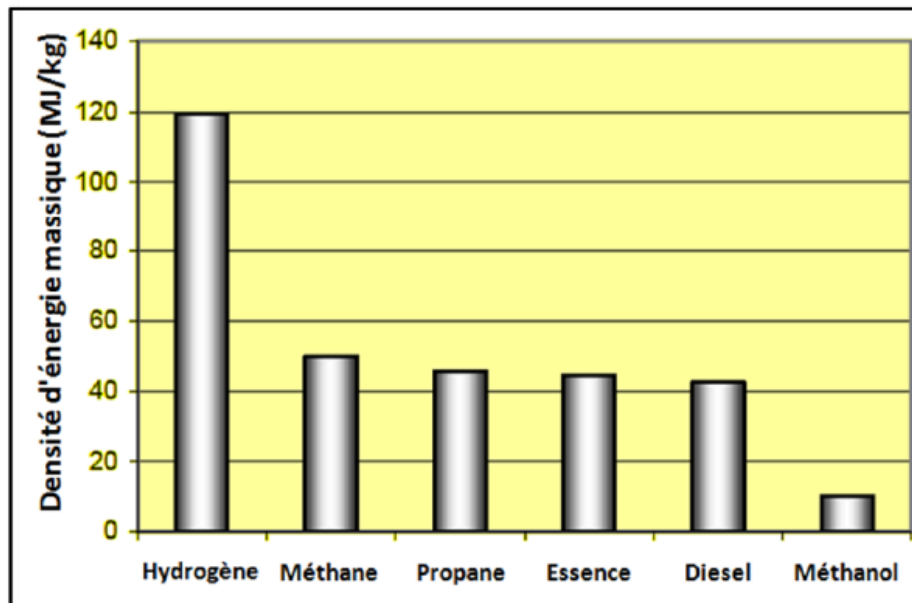


Figure 1.2: Comparaison des densités d'énergie massique de certains carburants (copié de [12]).

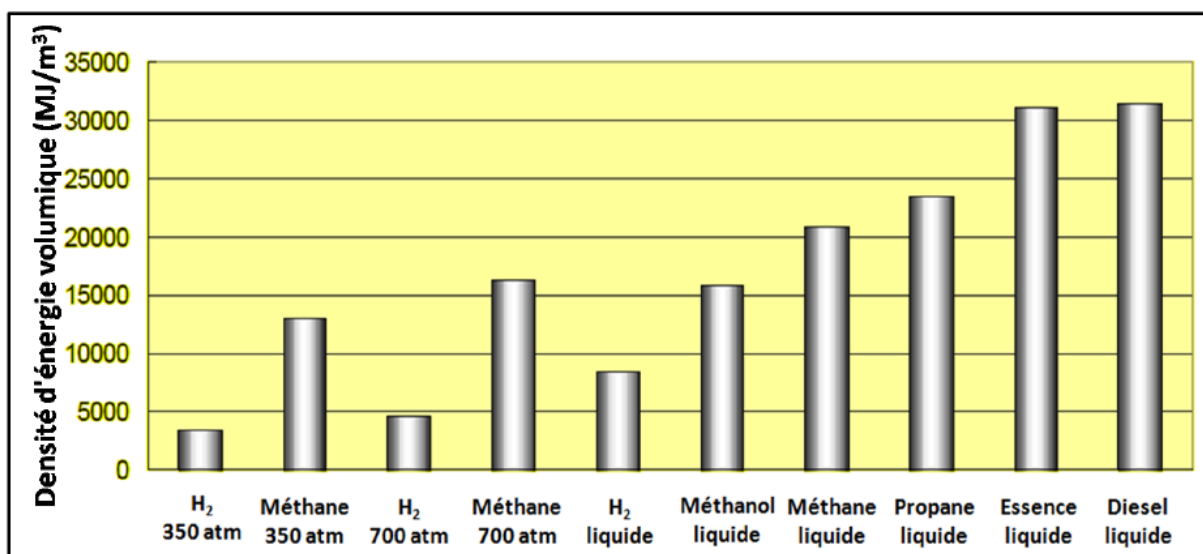


Figure 1.3: Comparaison des densités d'énergie volumique de certains carburants (copié de [12]).

Des recherches sur le stockage de l'hydrogène sont en cours afin de mettre au point des matériaux sécurisés, fiables, compacts et économiques.

La Figure 1.4 dresse un panorama des technologies de stockage de l'hydrogène. Elles sont divisées en trois catégories principales : (1) l'hydrogène peut être stocké pur sous forme de gaz (sous pression) ou de liquide (à basse température) sans aucune interaction avec un matériau ; (2) l'hydrogène moléculaire peut être adsorbé sur un matériau, maintenu par des liaisons

physiques de type Van der Waals; (3) l'hydrogène moléculaire peut être dissocié puis absorbé en étant engagé dans des liaisons chimiques fortes à l'intérieur d'un matériau. De plus, il est utile de diviser les technologies de stockage basées sur la liaison chimique en deux sous-catégories : les hydrures métalliques et les composés circulaires. Cette division est logique en raison des propriétés de stockage/déstockage de l'hydrogène fondamentalement différentes de ces matériaux. Comme l'indique leur désignation, les hydrures métalliques contiennent des atomes métalliques. L'hydrogène peut soit être directement lié à l'atome métallique (hydrures métalliques élémentaires et hydrures intermétalliques), soit faire partie d'un ion complexe lié à un atome métallique (hydrures métalliques complexes). En revanche, les composés circulaires et les LOHC (Liquid Organic Hydrogen Carriers) ne sont constitués que d'éléments non métalliques, généralement une combinaison de carbone, d'azote, d'oxygène et d'hydrogène, et plus rarement de bore.

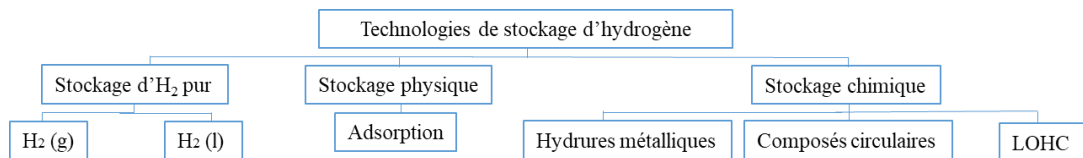


Figure 1.4: Schéma des différentes technologies de stockage de l'hydrogène.

1.2.1. Hydrogène gazeux comprimé

La méthode de stockage de l'hydrogène comprimé consiste à stocker physiquement l'hydrogène gazeux comprimé dans des réservoirs à haute pression (jusqu'à 700 bar). En comparaison avec l'hydrogène gazeux dans les conditions normales de température et de pression, cette méthode est avantageuse car, sous cette forme, l'hydrogène peut être stockée dans un volume plus petit tout en conservant sa densité gravimétrique [13], [14]. A température ambiante et à une pression de 200 bar, la densité volumique de l'hydrogène n'est que de 14 kg.m^{-3} [15]. Des réservoirs dits hyperbares permettent d'obtenir une densité de stockage de 45 kg.m^{-3} sous une pression de 700 bar et température ambiante [16], avec un coût énergétique de compression du gaz de l'ordre de 15 à 20% de l'énergie stockée dans le réservoir [17]. Cette solution de stockage est adaptée aux systèmes présentant un espace restreint tel que l'automobile par exemple, mais pose des problèmes de sécurité.

1.2.2. Hydrogène liquéfié

L'hydrogène liquéfié doit être conservé à -259 °C . Les réservoirs d'hydrogène liquéfié peuvent, en principe, stocker plus d'hydrogène dans un volume donné que les réservoirs de gaz comprimé (la masse volumique de l'hydrogène liquide est de 70 kg.m^{-3} contre 45 kg.m^{-3} à 700 bar et température ambiante) [18]. Un des problèmes clés avec les réservoirs d'hydrogène sous forme liquide est l'évaporation de l'hydrogène. Le taux d'ébullition de l'hydrogène dépend de différents facteurs, tels que la quantité de l'hydrogène stockée, l'efficacité de l'isolation thermique et les conditions ambiantes. La quantité d'isolant thermique affecte la capacité gravimétrique et volumétrique au niveau du système, il y a donc des compromis à considérer entre tous ces différents facteurs. Ces contraintes d'isolation thermique ainsi que de tenue en pression entraînent en général des coûts de pression prohibitifs. De plus, l'énergie nécessaire pour liquéfier l'hydrogène consomme 30 % de l'énergie chimique stockée sur la base du pouvoir calorifique inférieur (PCI) de 120 MJ/kg de l'hydrogène [19] ce qui présente également un frein à cette technique de stockage.

1.2.3. Adsorption de l'hydrogène

Le stockage de l'hydrogène par adsorption exploite la liaison physique de Van der Waals entre l'hydrogène et un matériau ayant une grande surface spécifique. En raison de la faible énergie de la liaison de Van der Waals, des températures basses et des pressions élevées doivent généralement être appliquées pour atteindre des densités de stockage d'hydrogène importantes et d'empêcher la désorption. Le réfrigérant le plus utilisé pour l'adsorption de l'hydrogène est l'azote liquide (point d'ébullition : -196 °C à pression atmosphérique). La pression de l'hydrogène appliquée est généralement de 10 à 100 bar mais varie en fonction de l'adsorbant et de l'application prévue [20].

De nombreux adsorbants ont été suggérés pour le stockage d'hydrogène. Les plus courants sont: les matériaux poreux à base de carbone [21], les structures métalliques organiques (MOF) [22], les polymères poreux [23] ainsi que les zéolithes [24]. Les nanotubes de carbone peuvent stocker environ 3% en masse d'hydrogène [17]. Cependant, cette capacité d'adsorption n'est atteinte qu'à des basses températures. À température ambiante, elle ne dépasse pas 1% en masse [17]. Des taux d'adsorption d'hydrogène de 8 wt% à 10 wt% à -196 °C ont été ainsi rapportés sur charbon actif et MOF [25]–[27] et à pression proche de l'atmosphérique, pour cela des

efforts sont encore nécessaires pour comprendre l'interaction entre l'adsorbant et l'hydrogène et contrôler le phénomène de désorption d'hydrogène [28], [29].

1.2.4. Les hydrures métalliques

Les hydrures métalliques ont également été étudiés pour le stockage de l'hydrogène. Il existe plusieurs types d'hydrures dont les hydrures intermétalliques ou alliages métalliques et les hydrures métalliques complexes mettant en œuvre des liaisons ioniques. La réversibilité des réactions de ce dernier type n'est pas décrite, par conséquent, ce type n'est pas considéré comme une solution de stockage de l'hydrogène et sera donc pas discuté dans cette partie. La technologie de stockage par des alliages métalliques est difficile à décrire précisément parce que chaque alliage a ses propres conditions de fonctionnement et spécificités. Cette partie vise à relater les principales caractéristiques communes aux hydrures intermétalliques. L'hydrogène moléculaire, dans ces hydrures, est dissocié en atomes de l'hydrogène occupant certains sites cristallographiques interstitiels, comme le montre la Figure 1.5.

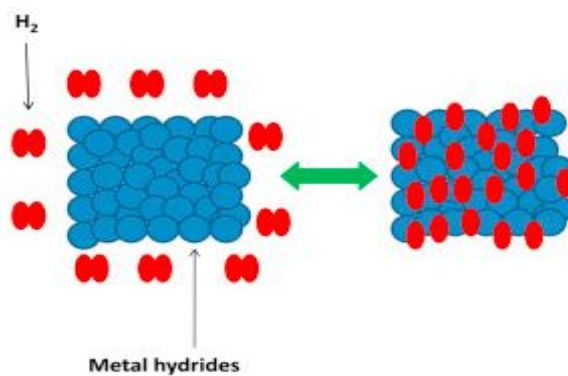


Figure 1.5: Schéma représentatif du stockage de l'hydrogène dans des hydrures métalliques (copié de [30]).

Les hydrures intermétalliques sont connus comme étant des systèmes réversibles [31], [32]. La réaction globale peut être résumée par l'équilibre suivant où M représente le métal ou l'alliage métallique :



Les hydrures intermétalliques sont des alliages généralement appelés A_xB_y , où x et y représentent la stœchiométrie entre un premier élément A ayant une forte affinité avec l'hydrogène et un deuxième élément B ayant une affinité inférieure avec l'hydrogène mais visant à favoriser sa dissociation. Le stockage de l'hydrogène dans les alliages $LaNi_5$ et $ZrMn_2$, $TiMn_2$

a fait l'objet de nombreuses études depuis les années 1960. Tous ces alliages ont montré de bonnes performances en termes de réversibilité [33], mais leur faible densité gravimétrique de stockage (<4 wt%) limite leur application.

L'absorption d'hydrogène par les alliages métalliques est un phénomène exothermique [30]. Généralement, l'hydrogène est absorbé sous haute pression (de 30 à 100 bar) dans un réacteur refroidi pour maintenir une température relativement basse. Si l'évacuation de la chaleur de réaction est insuffisante et génère un mauvais contrôle thermique, la pression d'équilibre augmente et l'efficacité énergétique globale du procédé chute considérablement [34]. Pendant cette étape d'absorption d'hydrogène, le volume de solide augmente de 10 à 30% en raison du gonflement de la structure [35] (Figure 1.6).

Dans de nombreux hydrures, une haute température de fonctionnement est nécessaire pour récupérer l'hydrogène dans un délai raisonnable et la pré-activation de la poudre (par un traitement chimique ou physique) est généralement nécessaire [36].

Un autre inconvénient de cette application est que la capacité de stockage de l'alliage métallique est affectée négativement par la présence de certaines impuretés. En effet, toute trace d'eau ou d'oxygène forme une couche d'hydroxyde ou d'oxyde à la surface rendant le composé inactif vis-à-vis de l'hydrogène. Il est donc nécessaire de réaliser plusieurs traitements, tels que le revêtement de surface [37] et/ou la fluoration [38] afin de surmonter ces problèmes liés aux impuretés à la surface.

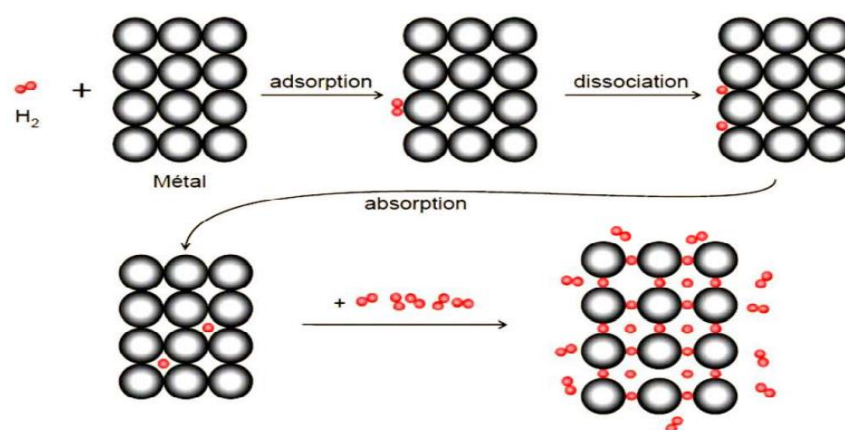


Figure 1.6: Processus de formation des composés hydrures à partir d'un métal (copié de [17]).

1.2.5. Les composés circulaires

Les composés circulaires sont des composés dans lesquels l'hydrogène est dissocié pour former des liaisons chimiques avec son vecteur. A la différence des LOHC, les produits de la réaction de déshydrogénation pour ces vecteurs chimiques sont gazeux, impliquant une séparation plus complexe si uniquement l'hydrogène pur est valorisé.

Plusieurs vecteurs chimiques suggérés pour le stockage de l'hydrogène, tels que le méthanol, l'ammoniac et l'acide formique, sont actuellement des produits chimiques couramment synthétisés à partir du gaz naturel. Toutefois, la production de ces produits chimiques peut être envisagée à partir de l'hydrogène provenant d'une source renouvelable d'énergie.

1.2.5.1. Méthanol

Le méthanol (CH₃OH) présente des capacités gravimétrique et volumétrique de stockage d'hydrogène de 12,5 wt% et 99 kg.m⁻³, respectivement. Les principaux inconvénients du méthanol sont son inflammabilité et sa toxicité élevée pour l'homme [39]. La voie la plus étudiée pour produire du méthanol renouvelable est l'hydrogénation du dioxyde de carbone (CO₂) [40]. La libération de l'hydrogène à partir du méthanol peut être réalisée via la réaction inverse c'est à dire avec l'eau lors du reformage à la vapeur [41], [42].

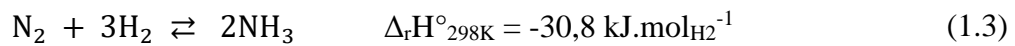


La synthèse du méthanol à partir du CO₂ et d'H₂, permettant de stocker l'hydrogène peut être opérée à des températures d'environ 220 à 280 °C et des pressions de l'ordre de 10 à 80 bar (réaction exothermique) en présence de catalyseur à base de cuivre en présence de promoteur comme l'oxyde de zinc soit typiquement CuZnOAl₂O₃ [43], [44].

Le reformage à la vapeur, permettant de déstocker l'hydrogène, présente l'avantage essentiel de maximiser la quantité d'hydrogène libérée par mole de méthanol [41], [45]. Le reformage du méthanol à la vapeur est une réaction endothermique qui nécessite des températures de l'ordre de 230 à 330 °C à pression proche de la pression atmosphérique, en présence d'un catalyseur CuZnOAl₂O₃ du même type que celui utilisé pour la synthèse de méthanol [46].

1.2.5.2. Ammoniac

L'ammoniac est le deuxième produit chimique le plus couramment produit au monde. Il a une capacité de stockage gravimétrique et volumétrique d'hydrogène de respectivement 17,8 wt% et 121 kg.m⁻³. Il est gazeux à température et pression ambiantes et présente une toxicité importante. Le procédé de production d'ammoniac a été découvert en 1909 et a été industrialisé en 1913 sous le nom de procédé Haber-Bosch qui utilise du gaz naturel, de l'air et de l'eau en entrée et qui est fortement émetteur de CO₂.

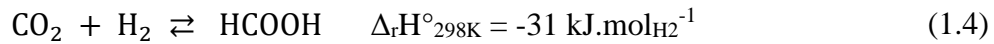


C'est une réaction exothermique, ses conditions de réaction typiques sont de 300-550 °C et 200-350 bar à l'état gazeux [47] en présence des catalyseurs à base de fer en utilisant des composés promoteurs comme l'aluminium, le potassium et le calcium, des catalyseurs à base de ruthénium sont aussi actifs en présence des éléments promoteurs comme le baryum et le potassium [48], [49]. Cependant, la réaction de déshydrogénation de l'ammoniac est un procédé encore peu mature. L'équilibre thermodynamique de déshydrogénation nécessite une température très élevée, de l'ordre de 650 °C à pression atmosphérique pour obtenir une conversion complète [47]. Les catalyseurs les plus actifs pour la décomposition de l'ammoniac sont généralement à base de ruthénium [47]. Les catalyseurs utilisés dans ce système sont généralement coûteux et peu disponibles. De plus, il est difficile d'arriver à des conversions totales lors de la déshydrogénation ce qui conduit à des traces significatives d'ammoniac dans l'hydrogène [47].

1.2.5.3. Acide formique

L'acide formique (HCOOH) présente une capacité de stockage gravimétrique de 4,4 wt% et volumétrique de 53 kg.m⁻³. L'avantage significatif de l'acide formique sur l'ammoniac et le méthanol, en tant que vecteur pour le stockage d'hydrogène, est que sa déshydrogénation peut être effectuée dans des conditions très douces, dans certains cas à température ambiante et pression atmosphérique [50].

La réaction de production d'acide formique est l'hydrogénation directe du CO₂ pour stocker de l'hydrogène.



La réaction directe en phase gazeuse entre le CO_2 et l'hydrogène menant à l'acide formique est malheureusement inhibée thermodynamiquement. La solution la plus courante à ce problème consiste à effectuer la réaction dans une solution basique (généralement en présence d'une amine qui réagit avec l'acide formique produit pour former un sel de formiate) ce qui permet de déplacer favorablement l'équilibre de la réaction (1.4). En termes de catalyseurs, une large gamme de catalyseurs homogènes actifs est disponible pour ce procédé, bien que les plus efficaces soient chers du fait de la présence de métaux nobles (platine, rhodium, ruthénium, indium et palladium) [51]. Alors que l'utilisation d'une solution basique est efficace du point de vue de la réaction, la séparation ultérieure est très difficile : l'isolement de l'acide formique pur et le recyclage des catalyseurs de la solution obtenue sont des procédures énergivores. Cependant, la séparation de l'acide formique produit peut ne pas être nécessaire, car le sel de formiate peut être directement utilisé pour déstocker l'hydrogène. Cependant, la densité de stockage de l'hydrogène massique et volumique de ces solutions basiques de formiates est d'autant plus faible que la solution est diluée. Cette faible concentration affecte également l'efficacité énergétique de la déshydrogénation, car cette étape endothermique nécessite de chauffer l'ensemble du milieu réactionnel et non pas uniquement l'acide formique [52], [53].

1.2.6. Liquides organiques transporteurs d'hydrogène (LOHC)

En comparant les différentes technologies de stockage d'hydrogène, le stockage sous forme gazeuse mène à de faibles densités volumétriques et gravimétriques et présente des problèmes de sécurité. Concernant le stockage d'hydrogène liquéfié, bien que la technologie semble très prometteuse en raison de son efficacité gravimétrique et volumétrique, des obstacles majeurs subsistent tels que les pertes par évaporation et les besoins énergétiques élevés de la liquéfaction. Le méthanol, l'ammoniac et l'acide formique peuvent être des solutions intéressantes en tant que vecteurs d'hydrogène grâce à leur compatibilité avec l'infrastructure de carburants liquides existante. Cependant, une étape énergivore supplémentaire de séparation de l'hydrogène et du vecteur déshydrogéné est nécessaire.

Le LOHC est un couple de molécule pauvre en H_2 (H_0LOHC : LOHC déshydrogéné)/molécule riche en H_2 (H_nLOHC : LOHC hydrogéné). Le principe de stockage de l'hydrogène par un LOHC est une réaction d'hydrogénation pour stocker de l'hydrogène et une étape de déshydrogénation pour libérer de l'hydrogène. Les deux réactions d'hydrogénation et de

déshydrogénation sont catalysées. La Figure 1.7 représente le principe général de stockage et de transport d'hydrogène par le système LOHC.

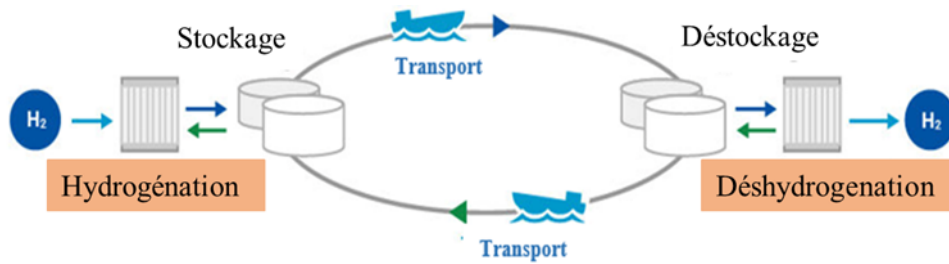


Figure 1.7: Concept de stockage et transport de l'hydrogène via le système LOHC (H_0 LOHC : LOHC déchargé, H_n LOHC : LOHC chargé). (copié de [54])

L'hydrogène produit par électrolyse est utilisé pour hydrogéner une molécule de LOHC déchargée (H_0 LOHC). Cette réaction d'hydrogénation est exothermique et souvent réalisée à une température modérée et haute pression. Le LOHC chargé d'hydrogène (H_n LOHC) permet d'avoir une densité d'énergie volumétrique plus élevée par rapport à l'hydrogène moléculaire gazeux. Ce liquide chargé peut être stocké dans des conditions ambiantes pendant de longues périodes sans aucune perte de matière et donc d'énergie [55], [56]. De plus, la manipulation de ce liquide hydrogéné est beaucoup plus simple car les propriétés des LOHC sont généralement similaires à celles des produits chimiques et des carburants courants. Un autre avantage est que les liaisons chimiques engagées entre l'hydrogène et le vecteur LOHC nécessitent une énergie moyenne pour être rompues, ce qui assure de ne pas avoir de perte spontanée de H_2 tout en permettant un déstockage de l'hydrogène dans des conditions acceptables. La réaction de déshydrogénation peut être réalisée à des pressions proches de la pression atmosphérique et à des températures moyennes.

Un bon couple LOHC doit être caractérisé, autant que possible, par les propriétés suivantes :

- Une compatibilité avec des pompes sur une large gamme de température [57]
- Un impact toxicologique et éco-toxicologique limité pendant le transport et l'utilisation (par exemple, non classé comme « marchandises dangereuses ») et une manipulation sécurisée [55]
- Une compatibilité avec les infrastructures actuelles pour les carburants [55]
- Une disponibilité en grande quantité et à prix raisonnable [55], [57]
- Un équilibre thermodynamique favorable pour l'hydrogénation et la déshydrogénation sur une gamme étroite de température et de pression avec une enthalpie de réaction associée faible en valeur absolue [57]

- Une hydrogénation et une déshydrogénation très sélectives pour pouvoir réaliser de nombreux cycles d'hydrogénation/déshydrogénation [55]
- Une origine biosourcée du couple de LOHC est un avantage majeur

Des molécules organiques pouvant subir des réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation réversibles ont été étudiées par plusieurs groupes de recherche [43], [55], [56], [58]–[71] et certains groupes industriels proposent aujourd'hui des unités d'hydrogénation/déshydrogénation pour les vecteurs ayant été jugés les plus prometteurs. C'est le cas de Areva H₂ GEN qui est devenu aujourd'hui Framatome [72], H₂ industries [73] et d'Hydrogenious technologies [74] en Allemagne qui ont développé le couple LOHC dibenzyltoluène (H0-DBT)/perhydro-dibenzyltoluène (H18-DBT), et de Chiyoda Corporation [54], [62] au Japon qui étudient le couple LOHC toluène/méthylcyclohexane.

1.2.6.1. Benzène / Cyclohexane

Le composé LOHC cyclohexane est un liquide à température ambiante. Il a une température de fusion de 6,5 °C et une densité de stockage d'hydrogène de 7,2 wt% qui est la plus haute des LOHC [75], [76]. Ces propriétés intéressantes ont conduit les chercheurs à étudier ce vecteur parmi les premiers LOHC.

La Figure 1.8 représente la réaction d'hydrogénation du benzène et la déshydrogénation du cyclohexane pour établir un système LOHC.

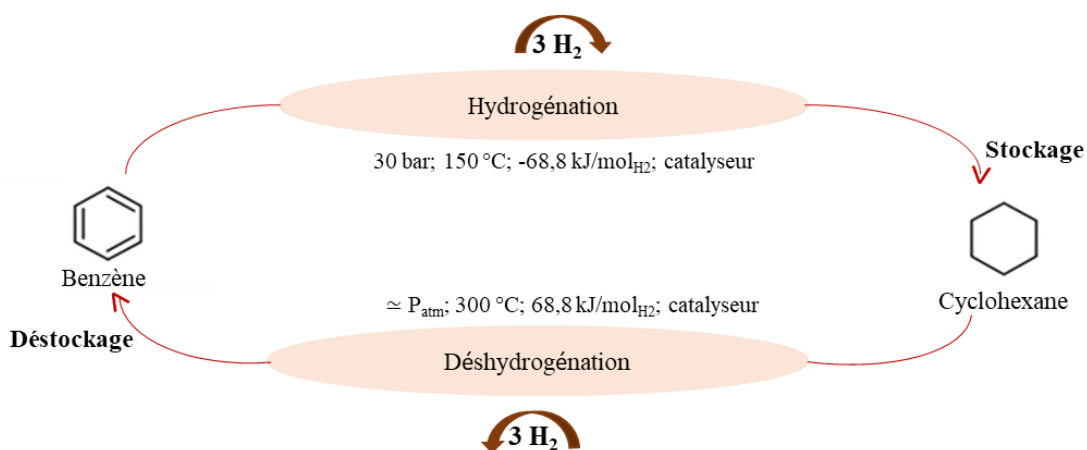


Figure 1.8: Représentation schématique du système LOHC benzène / cyclohexane [77]–[81].

Des propriétés pertinentes sont également mentionnées dans le Tableau 1.1. Ici, les propriétés favorables sont mises en évidence en vert, les négatives en orange et les critiques en rouge.



Propriétés	Benzène	Cyclohexane
Densité gravimétrique de stockage (% en masse)	-	7,2
Densité volumétrique de stockage (kg.m ⁻³)	-	56
Masse volumique (à 20 °C) (kg.m ⁻³)	874	779
Viscosité dynamique (à 20 °C) (mPa.s)	0,66	0,99
Point de fusion (°C)	5,5	6,5
Point d'ébullition (à P _{atm}) (°C)	80,1	80,7
Point d'éclair (°C)	-11	-20
Symboles du SGH		

Tableau 1.1: Propriétés du système LOHC benzène/cyclohexane [76].

Les réactions d'hydrogénation de benzène et de déshydrogénation du cyclohexane ont été souvent réalisées en présence des catalyseurs à base de nickel et de métaux nobles supportés [77]–[81]. L'inconvénient majeur de ces molécules réside dans l'aspect sécurité. En effet, celles-ci sont des cancérigènes connus et leur inflammabilité a été à l'origine d'accidents industriels comme l'explosion à l'usine de Flixborough en 1974 [82], [83]. En raison de la toxicité du benzène, l'inflammabilité et le bas point d'ébullition (81°C) du cyclohexane [75], d'autres vecteurs ont rapidement été considérés.

1.2.6.2. Toluène / Méthylcyclohexane

En raison de sa structure chimique proche du couple benzène/cyclohexane et de sa moindre toxicité, les recherches se sont naturellement tournées vers le couple toluène/méthylcyclohexane.

Le système toluène/méthylcyclohexane peut stocker un total de 6,0 wt% d'hydrogène [57]. La Figure 1.9 montre la réaction d'hydrogénation du toluène et la déshydrogénation du méthylcyclohexane (MCH) pour établir un système LOHC.

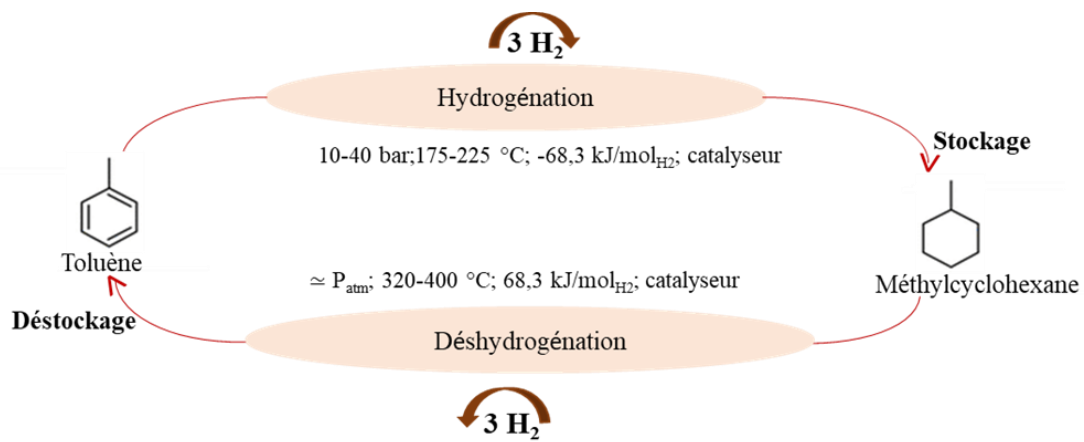


Figure 1.9: Représentation schématique du système LOHC toluène / méthylcyclohexane [57].

Des propriétés pertinentes sont également mentionnées dans le Tableau 1.2.

Propriétés	Toluène	Méthylcyclohexane
Densité gravimétrique de stockage (% en masse)	-	6,0
Densité volumétrique de stockage (kg.m ⁻³)	-	47
Masse volumique (à 20 °C) (kg.m ⁻³)	870	770
Viscosité dynamique (à 20 °C) (mPa.s)	0,60	0,67



Point de fusion (°C)	-95	-126
Point d'ébullition (à P _{atm}) (°C)	111	101
Point d'éclair (°C)	6	-4
Symboles du SGH		

Tableau 1.2: Propriétés du système LOHC méthylcyclohexane/toluène [57]. (SGH : Système général harmonisé de classification et d'étiquetage des produits chimiques).

Ces deux molécules sont pompables sur une large gamme de températures grâce à leur faible viscosité et à leur point de fusion très bas. Du point de vue de la sécurité, les points d'ébullition bas et les points éclair très bas de -4 °C (MCH) et de 6 °C (toluène) sont critiques pour les applications techniques. Ainsi, le toluène est inflammable à température ambiante en présence d'oxygène.

La société japonaise Chiyoda Corporation [54], [62] au travers du projet SPERA Hydrogen technology a développé un procédé d'hydrogénation/déshydrogénation du couple toluène/MCH et a mis en service une unité de démonstration.

L'hydrogénation du toluène en MCH a été étudiée par de nombreux chercheurs. Des catalyseurs à base de platine supporté sur différents matériaux (SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, zéolite, carbone) [84]–[90] sont très utilisés pour l'hydrogénation de toluène en montrant des conversions de toluène de 4-45% à une gamme de température de 150-225 °C et 10-30 bar de pression d'hydrogène. Des catalyseurs à base de nickel supporté sont aussi très utilisés [91]–[94] et présentant des conversions de toluène de 35-60% avec une sélectivité en MCH vers 95 % à une gamme de température de 160-320 °C et une pression d'hydrogène autour de 35 bar. Kluson *et al.* ont utilisé un catalyseur à base de ruthénium supporté sur silice [95]. Zieliński *et al.* ont utilisé un catalyseur à base d'iridium supporté sur de l'oxyde de magnésium [96]. Ces études ont montré que la nature de support a une importante influence sur la réaction d'hydrogénation de toluène. Il a été montré aussi que les catalyseurs à base de Pt et de Ni sont les plus efficaces [97].

La déshydrogénation du MCH est souvent réalisée en phase gazeuse. Okada *et al.* [98] ont utilisé un catalyseur à base de platine (0,6wt%Pt-0,1wt%K)/Al₂O₃ et ont réalisé le contrôle de la distribution des pores du support d'alumine afin d'obtenir le meilleur catalyseur pour ce

procédé. Ces auteurs ont affirmé que le contrôle des pores améliore la dispersion du platine. Ils ont obtenu une conversion MCH supérieure à 95% et une sélectivité en toluène supérieure à 99% à 320 °C, sous pression atmosphérique avec un LHSV de 2,0 h⁻¹ [55]. D'autres chercheurs, tels que Zhu *et al.* [99], ont étudié des mélanges de différents matériaux comme support pour augmenter l'activité catalytique. Ils ont utilisé du nickel sur un composite hybride Al₂O₃-TiO₂ et ont comparé l'activité catalytique avec celle du nickel sur Al₂O₃ seul. Ils ont constaté que le catalyseur à base de Ni supporté sur Al₂O₃-TiO₂ est le plus actif présentant une conversion de 99,9%, tandis que le catalyseur de Ni supporté sur Al₂O₃ seul n'a présenté que 16,5% de conversion. D'autres supports de catalyseurs ont également été testés et se sont révélés prometteurs. Shukla *et al.* [100] ont évalué le catalyseur à base de Ni sur les supports La₂O₃, ZrO₂, TiO₂, CeO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, MnO₂ et pérovskite (La_{0,7}Y_{0,3}NiO₃) pour la déshydrogénation du MCH. Zhang *et al.* [101] ont utilisé des catalyseurs à base de platine sur des supports carbonés et ont mené à une conversion de MCH supérieure à 95% et une sélectivité quasi-totale en toluène dans un réacteur à lit fixe à 300 °C. Boufaden *et al.* [102] ont évalué les catalyseurs bimétalliques Pt-Mo/SiO₂ dans un réacteur à lit fixe à 400 °C et ont observé une sélectivité en toluène de 80% avec une formation de sous-produits issus de réactions d'isomérisation et d'hydrocraquage : trans- et cis-1,4-diméthylcyclohexane ; trans- et cis-1,2-diméthylcyclohexane; 2,4-diméthyl-hexane; éthyl-cyclohexane; 1,1-diméthyl-cyclopentane; 1,3-diméthyl-cyclopentane; trans-1,2-diméthyl-cyclopentane; cis-1,2-diméthyl-cyclopentane et des paraffines. Wang *et al.* ont effectué la déshydrogénation du MCH à 315 °C dans un réacteur à lit fixe [103]. Les catalyseurs à base de Pt ont donné une conversion supérieure à 90% et une sélectivité en toluène de 100%.

Ces études sur les réactions d'hydrogénation du toluène et de déshydrogénation de MCH indiquent que l'activité du catalyseur peut être améliorée de diverses manières, notamment en utilisant un mélange de différents oxydes comme support, ce qui est en fait une combinaison de différentes propriétés physico-chimiques et texturales. De même, les catalyseurs bimétalliques se révèlent également plus performants que les monométalliques. Par conséquent, un catalyseur composé de plusieurs métaux et d'un mélange de supports différents pourrait améliorer efficacement à la fois l'activité catalytique et la sélectivité.

Bien que ce système Toluène/MCH soit le système LOHC le plus étudié actuellement, il présente certains inconvénients qui sont principalement dus à la barrière énergétique pour la récupération de l'hydrogène assez élevée, avec une enthalpie de réaction de 68,8 kJ/mol_{H₂} pour

la déshydrogénation de MCH, ce qui nécessite des températures de réaction pour la déshydrogénation assez élevées (Figure 1.9). En outre, pour éviter des conditions de réaction extrêmes avec des températures très élevées lors de la déshydrogénation, les catalyseurs utilisés sont des métaux nobles très coûteux tels que les platinoïdes, ce qui peut augmenter les coûts du système [62], [104].

1.2.6.3. N-éthylcarbazole / perhydro-N-éthylcarbazole

D'autres couples LOHC permettant de réduire l'enthalpie de déshydrogénation ont été développés. Les molécules hétéro-aromatiques contenant de l'azote sont particulièrement intéressantes pour une utilisation en tant que LOHC. En effet, en introduisant un atome d'azote dans le cycle aromatique, l'enthalpie de la réaction, soit la quantité d'énergie nécessaire pour la déshydrogénation, peut être abaissée par rapport aux aromatiques homocycliques [71], [105], [106]. Pez *et al.* ont étudié une large gamme de composés hétéro-aromatiques en tant que systèmes LOHC [107]. Selon leur évaluation, le composé le plus intéressant est le perhydro-N-éthylcarbazole (H12-NEC), en raison de la faible énergie requise pour la déshydrogénation (50 kJ/mol_{H₂}). La Figure 1.10 montre l'hydrogénation du N-éthylcarbazole (H0-NEC) et la déshydrogénation du perhydro-N-éthylcarbazole (H12-NEC) pour établir le système LOHC correspondant.

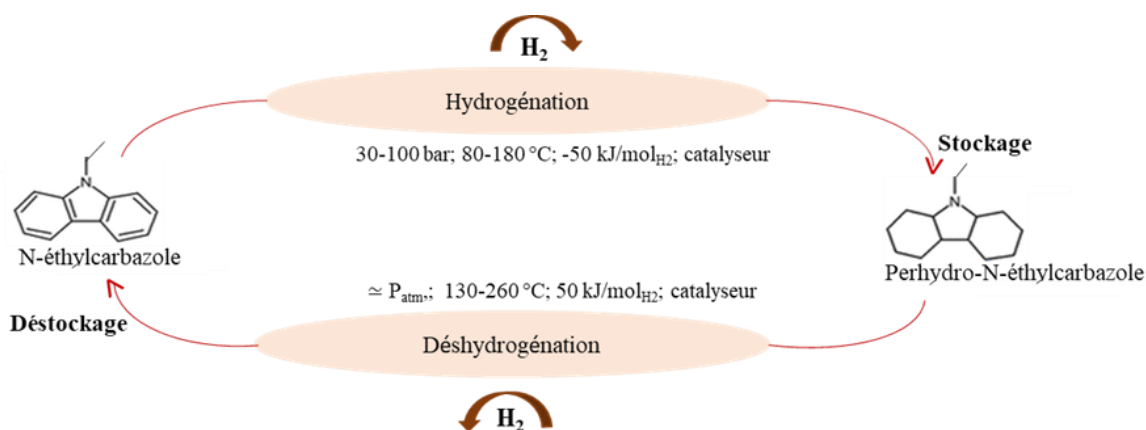


Figure 1.10: Représentation schématique du système LOHC H0-NEC / H12-NEC.

Comme mentionné dans la Figure 1.10, l'un des avantages du NEC est son enthalpie de réaction plus faible par rapport aux aromatiques homocycliques. Cette valeur est de 50 kJ/mol_{H₂} d'hydrogène, soit environ 25 à 30 % de moins que dans les systèmes LOHC sans hétéroatome

d'azote [71], [108]. Malheureusement, le H0-NEC est un solide cristallin à température ambiante avec un point de fusion de 68 °C [57], [109] comme le montre le Tableau 1.3.


Propriétés	N-éthylcarbazole	perhydro-N-éthylcarbazole
Densité gravimétrique de système de stockage (% en masse)	-	5,5
Densité volumétrique de système de stockage (kg.m ⁻³)	-	52
Masse volumique (à 20 °C) (kg.m ⁻³)	solide	900-1000
Viscosité dynamique (à 20 °C) (mPa.s)	-	n.p
Point de fusion (°C)	68	<20
Point d'ébullition (à 1013 hPa) (°C)	270	280
Point d'éclair (°C)	186	146
Symboles du SGH		n.p

Tableau 1.3: Quelques données pour N-éthylcarbazole/perhydro-N-éthylcarbazole [57].

De nombreux chercheurs ont étudié l'hydrogénation des dérivés du carbazole. Adkins *et al.* [110] ont hydrogéné divers carbazoles à des températures et des pressions élevées et ils ont pu obtenir des rendements de l'ordre de 80 % à 230 °C en présence du catalyseur à base de nickel. Ye *et al.* [111] ont étudié l'hydrogénation de NEC sur un catalyseur commercial à base de nickel de Raney. Ils ont déterminé une température de réaction optimale de 180 °C à une pression de l'hydrogène de 50 bar. Eblagon *et al.* [112], [113] ont comparé l'hydrogénation du NEC sur différents catalyseurs à base de métaux nobles supportés avec des catalyseurs à base de nickel

supporté à une température de 130 °C et une pression d'hydrogène de 70 bar. Le métal le plus actif d'après leur comparaison est le ruthénium. Eblagon *et al.* ont également étudié en détail l'hydrogénation des NEC avec un catalyseur à base de ruthénium supporté sur différents supports, il a été montré que le catalyseur supporté sur l'alumine est plus actif que celui supporté sur titane, silice et charbon actif [114], [115].

L'optimisation du catalyseur métallique pour la déshydrogénation de H12-NEC a également été réalisée par Yang *et al.* [116]. Des métaux supportés sur alumine tels que platine, palladium, rhodium et ruthénium ont été évalués à charge métallique égale pour la déshydrogénation de H12-NEC en utilisant un réacteur batch. Ils ont montré que le catalyseur à base de palladium est le meilleur pour la déshydrogénation de H12-NEC à des températures inférieures à 200 °C. Au-dessus de cette température, le platine et le palladium présentaient les meilleures activités avec une sélectivité complète.

Un des inconvénients des systèmes LOHC dérivés du carbazole est la labilité chimique de la liaison N-alkyle, conduisant à des réactions de décomposition à des températures élevées [117]. De plus, ils sont sensibles à la chaleur en étant sujets à la désalkylation dégradant le LOHC en cas de surchauffe [29], [62]. Ainsi, pour éviter ces hautes températures pour lequel le NEC se dégrade, il est nécessaire d'utiliser des catalyseurs actifs à faibles températures comme les platinoïdes [29], [62]. Un autre inconvénient est que le NEC et les produits chargés ne se dissolvent que faiblement dans les solvants polaires [118], ce qui complique encore la biodégradabilité. La toxicité du H12-NEC n'a pas encore été clarifiée, mais Markiewicz *et al.* [119] ont récemment publié les premières expériences sur la toxicité et surtout sur la biodégradabilité de divers systèmes potentiels de transport de l'hydrogène. Les estimations de ces chercheurs confirment l'hypothèse générale selon laquelle les aromatiques (H0-NEC) sont nettement plus biodégradables que les aliphatiques (H12-NEC). En outre, l'obstacle majeur à la commercialisation de ce LOHC est sa faible disponibilité [62].

1.2.6.4. Dibenzyltoluène / Perhydro-dibenzyltoluène

Un couple dibenzyltoluène (H0-DBT)/perhydro-dibenzyltoluène (H18-DBT) qui résout le problème de disponibilité a été développé. Contrairement au LOHC précédent (H0-NEC/ H12-NEC), les H0-DBT et H18-DBT sont des liquides à température ambiante.

Le système LOHC établi par hydrogénation du dibenzyltoluène (H0-DBT) et par déshydrogénation du perhydro-dibenzyltoluène (H18-DBT) est illustré Figure 1.11.

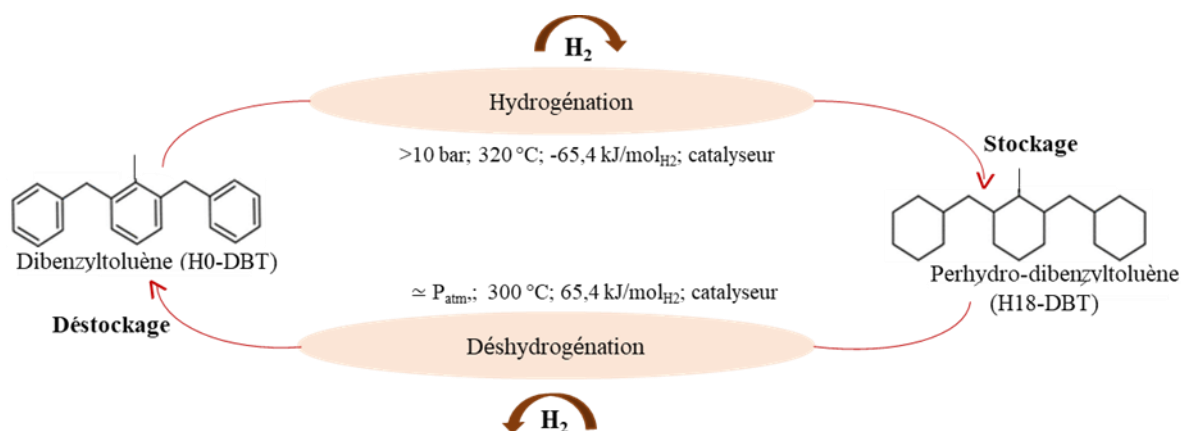


Figure 1.11: Représentation schématique du système LOHC H0-DBT / H18-DBT.

La société Hydrogenious technologies d'Erlangen en Allemagne a breveté le système LOHC dibenzyltoluène/perhydro-dibenzyltoluène (H0-DBT/H18-DBT) pour le stockage d'hydrogène. Hydrogenious technologies est le principal pionnier européen de la technologie LOHC [74]. Il s'agit d'un industriel émanant de l'Université Friedrich-Alexander d'Erlangen-Nuremberg, où une grande partie de la recherche académique sur ce couple de LOHC a été réalisée. Cette société a annoncé un démonstrateur de stockage/déstockage d'hydrogène de 1,5 tonne par jour mis à disposition sur des sites industriels ou des stations-service. Ce système devrait être prêt en 2024 [120].

Comme le montre le Tableau 1.4, le H0-DBT présente une grande capacité de stockage d'hydrogène par rapport aux autres LOHC. La densité de stockage volumique du H18-DBT est significativement plus élevée que celle du MCH (respectivement 57 et 47 kg.m⁻³), tandis que les densités de stockage gravimétriques sont similaires (proche de 6 wt%) [121].

Le H0-DBT est caractérisé par un bas point de fusion (-32 °C) et un point d'ébullition élevé (390 °C). Ce point de fusion bas permet le stockage de l'hydrogène sous forme liquide à des températures inférieures à 0°C sans transition vers la phase solide [122], [123]. Il est non inflammable [122], [124], peu toxique et montre une faible solubilité dans l'eau [122]. Le système LOHC H0-DBT/H18-DBT est compatible avec l'infrastructure existante pour les carburants ce qui simplifie sa manipulation.


Propriétés	Dibenzyltoluène	Perhydro-dibenzyltoluène
Densité gravimétrique de système de stockage (% en masse)	-	6,2
Densité volumétrique de système de stockage (kg.m ⁻³)	-	57
Masse volumique (à 20 °C) (kg.m ⁻³)	1040	913
Viscosité dynamique (à 25 °C) (mPa.s)	49	389
Point de fusion (°C)	-32	-
Point d'ébullition (à 1013 hPa) (°C)	407	355
Point d'éclair (°C)	200	-
Température d'inflammation (°C)	450	-
Symboles du SGH		-

Tableau 1.4: Quelques données pour le dibenzyltoluène/perhydro-dybenzyltoluène. [122], [124]–[127].

Pour la réalisation de la réaction d'hydrogénation de H0-DBT, des catalyseurs à base de métaux nobles ont été utilisés. Do *et al.* ont utilisé un catalyseur à 5wt% Ru/Al₂O₃ dans leur étude pour déterminer le schéma réactionnel dans une plage de température de 120 à 200 °C [128]. Jorschick *et al.* ont comparé l'activité catalytique de 5wt% Ru/Al₂O₃ et 0,3wt% Pt/Al₂O₃ et ont constaté que la plage de température optimale pour les deux catalyseurs variait [129]. En utilisant Ru/Al₂O₃, la température optimale était inférieure à 220 °C alors qu'elle était supérieure à cette même valeur pour Pt/Al₂O₃ [130]. Ils ont étudié l'influence du support

(alumine, silice, carbone) et ils ont révélé que le catalyseur de platine supporté sur alumine est le plus actif. Dans une autre étude, Ali *et al.* ont comparé les performances catalytiques de différents catalyseurs (0,5wt% Ru/Al₂O₃, 5wt% Rh/Al₂O₃, 0,3wt% Pt/Al₂O₃, 5 wt% Pd/Al₂O₃) [131] et ont rapporté que la température de réaction dépendait fortement des catalyseurs. La température de réaction optimale pour Ru et Rh était de 180 °C, alors qu'elle était de 240 °C pour Pt et Pd.

À partir du H18-DBT, l'hydrogène peut être libéré par déshydrogénation catalytique. L'enthalpie de réaction de déshydrogénation du H18-DBT est de 65,4 kJ/mol_{H₂} [132]. Brückner *et al.* ont été les premiers à rendre compte de la déshydrogénation du H18-DBT pour la production de l'hydrogène. Un réacteur batch a été utilisé pour étudier les effets de la température, de la charge en catalyseur et de la nature du métal actif. Leurs résultats ont indiqué que le catalyseur Pt/C est approprié pour la déshydrogénation du H18-DBT [61]. Fikrt *et al.* ont validé l'utilisation du couple LOHC H0-DBT/H18-DBT pour une alimentation électrique mobile en utilisant un réacteur à lit fixe chargé avec le catalyseur Pt/Al₂O₃ à 300 °C et 2,0 bar [133].

En ce qui concerne l'aspect cinétique, la taille de la molécule de H18-DBT représente un inconvénient car la diffusion de toutes les espèces de dibenzyltoluène à l'intérieur des pores du catalyseur est relativement lente [134]. Un autre inconvénient de ce système est la viscosité très élevée de H18-DBT (environ 400 mPa.s à 20°C). La viscosité est un paramètre important pour le pompage des LOHC, en particulier dans leur état chargé en hydrogène et à des températures proches de la température ambiante. D'un point de vue technique, une viscosité inférieure à 100 mPa.s est bénéfique pour réduire les pertes énergétiques de pompage [134]. Dans ce contexte, Jorschick *et al.* [134] ont récemment proposé un mélange de deux systèmes LOHC benzyltoluène (H0-BT)/perhydro-benzyltoluène (H12-BT) et dibenzyltoluène (H0-DBT)/perhydro-dibenzyltoluène (H18-DBT). En effet, ils ont trouvé qu'un ajout de 20 wt% de H12-BT à H18-DBT réduit de 80% la viscosité à 10 °C. Toutefois, ce système utilise des molécules aromatiques dont l'enthalpie de déshydrogénation est élevée et qui sont issues de dérivés pétrolier. Enfin, les réactions d'hydrogénation/déshydrogénation s'effectuent en présence de catalyseurs à base de métaux nobles ce qui rend le système coûteux.

Ils existent d'autres couples qui ont été proposés en tant que LOHC, tels que le naphthalène/décaline, biphenyle/bicyclohexyle, quinaldine/H10-quinaldine, méthylthiophène /H4-méthylthiophène, n-methylperhydro indole/n-methyl indole, Perhydro-

phenazine/phenazine, Perhydro-2-(n-methylbenzyl pyridine)/2-(n-methylbenzyl pyridine) et 1,2-BN-cyclohexane/1,2-dihydro-1,2-azaborine. Ces couples LOHC n'ont fait l'objet d'aucun développement pour le moment [57], [60], [119], [135]–[137]. Meille et Pitault ont récemment publié une revue très intéressante sur les différents couples LOHC existants [138].

1.2.7. Comparaison des principales technologies de stockage de l'hydrogène

Le Tableau 1.5 présente une comparaison de certaines technologies de stockage de l'hydrogène, en termes de densités énergétiques volumique et gravimétrique, d'efficacité énergétique et de sécurité [28], [50], [62], [63], [139]–[141]:

Technologies	Densité de stockage gravimétrique (wt%)	Densité de stockage volumétrique (kg.m ⁻³)	Coût énergétique de liquéfaction ou compression (kJ.mol _{H₂} ⁻¹)	$\Delta_r H_{\text{déshydrogénation}}$ (kJ.mol _{H₂} ⁻¹)	Sécurité/manipulation
H ₂ comprimé	5,2-16	43	30 (à 200 bar)	-	700 bar
H ₂ liquéfié	5,6-21	31	80 (à 300K, P _{atm})	-	-253°C
Méthanol	12,5	99	-	16,3	Inflammable Toxique
Ammoniac (liquifié)	17,8	121	-	30,8	Inflammable Toxique Corrosif
Acide formique	4,0	53	-	31,0	Corrosif
LOHC aromatiques					
DBT	6,0	57	-	65,4	Bonne
NEC	5,5	52	-	50,0	Solide à 65°C
Toluène	6,0	47	-	68,3	Inflammable Toxique

Tableau 1.5: Comparaison de certaines technologies pertinentes pour le stockage de l'hydrogène.

Enfin, les technologies de stockage de l'H₂ par la liquéfaction, la compression, les composés circulaires et les LOHC existants ne sont pas complètement satisfaisants aux niveaux économique, énergétique et environnemental. Pour cela, de nombreuses études continuent à chercher de nouveaux candidats [55], [56], [59], [61], [63], [68], [69], [142], [143].

Dans ce contexte, une nouvelle famille de LOHC a été proposée dans le brevet CEA déposé par Chappaz et Bengaouer [144] dans lequel le couple γ -butyrolactone/1,4-butanediol (GBL/BDO) est évoqué pour la première fois. Ce couple présente de nombreux avantages, tels que : leur synthèse à partir des ressources renouvelables et la faible enthalpie de la réaction de

déshydrogénation (42 kJ/molH_2) par rapport aux autres couples LOHC. Il est discuté en détail dans la section suivante.

1.3. Généralités sur γ -butyrolactone (GBL) et 1,4-butanediol (BDO)

La γ -butyrolactone est un liquide acide incolore et d'une odeur faible largement utilisée en tant que solvant pour la production de polymères et d'alcools. C'est également un intermédiaire commun en chimie industrielle, y compris pour la fabrication de certains produits pharmaceutiques. Elle est présente dans de nombreux produits naturels. La GBL possède des intérêts très divers en tant que substances aromatiques, antibactériens et régulateurs de la croissance des plantes [145]. Elle se retrouve également dans des constituants d'herbicides et des additifs de caoutchouc [146]. La toxicité par ingestion de GBL est en lien avec son utilisation comme stupéfiant. Elle a été signalé comme la quatrième drogue la plus fréquemment impliquée dans les cas d'intoxication dans les services d'urgence en Europe en 2015 et en 2019, après l'héroïne, la cocaïne et le cannabis [147].

Le 1,4-butanediol (BDO) est liquide à température ambiante et est utilisé industriellement comme solvant. Il entre surtout dans la fabrication de plastiques (polybutylène téréphtalate PBT), fibres élastiques (élasthanne par exemple) et polyuréthanes (pare-chocs automobiles par exemple). Son marché était de 2,1 Mt/an en 2016 en Chine ce qui correspond à 52% de la production mondiale estimée (environ 4 Mt/an). Son prix (en 2015) est d'environ 1,7 \$/kg [148], ce qui le rend presque trois fois moins cher que le DBT (environ 5 \$/kg) [149].

Ces molécules GBL et BDO sont des produits commerciaux largement disponibles, avec un coût raisonnable.

1.3.1. Propriétés physico-chimiques et thermodynamiques de GBL et BDO

1.3.1.1. Propriétés physico-chimiques

La γ -butyrolactone est un produit miscible à l'eau et stable dans les conditions normales d'utilisation. Elle peut cependant réagir avec les bases fortes, les acides forts, les amines, les alcools et les agents oxydants forts. Elle peut également réagir avec le caoutchouc ainsi que certaines matières plastiques [150], [151].

Le 1,4-butanediol est facilement soluble dans l'eau, les alcools, les cétones, les éthers de glycol et les acétates d'éther de glycol; moins soluble dans l'éther diéthylique et les esters; non miscible avec les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques et les hydrocarbures chlorés [152], [153].

1.3.1.2. Propriétés physiques et thermodynamiques

Comme le montre le Tableau 1.6, la GBL possède d'excellentes propriétés physiques, thermodynamiques et physico-chimiques. Son point éclair d'environ 100 °C la rend non inflammable dans des conditions ambiantes. Grâce à son bas point de fusion et son haut point d'ébullition, elle est un composé liquide dans les conditions habituellement rencontrées sur la surface du globe, la plupart de ses propriétés physico-chimiques sont relativement stables lors de son transport [150]. De plus, elle est caractérisée par sa faible viscosité dynamique à 25 °C (1,75 mPa.s) par rapport au H0-DBT (49 mPa.s). Ajoutons à cela, la GBL a une compatibilité avec les infrastructures déjà existantes et est non corrosive envers des métaux habituellement utilisés dans les unités de stockage [150]. Le BDO est caractérisé par son point d'ébullition élevé (230 °C) et sa viscosité qui est beaucoup plus faible que celle du H18-DBT (65 vs 389 mPa.s à 25°C) [134].

	GBL	BDO
État physique	liquide	liquide
Masse molaire (g/mol)	86,09	90,121
Point de fusion	-45 °C	20 °C
Point d'ébullition (°C)	206 (à P _{atm})	230 (à P _{atm})
Masse volumique (kg.m ⁻³)	1130	1020
Pression de vapeur (kPa)	0,06 (à 25 °C) 0,3 (à 50 °C)	<0,1 (à 20 °C)
Point d'éclair (°C)	100	135
Température d'auto-inflammation (°C)	455	385

Limites d'explosivité ou d'inflammabilité (en volume % dans l'air)	Limite inférieure : 1,4	Limite inférieure : 2,4
	Limite supérieure : 16	Limite supérieure : 15,3
Température triple (°C)	-43	20
Température critique (°C)	458	454
Pression critique (bar)	51,3	62,2
Enthalpie de vaporisation (kJ/mol)	53 ± 5	78 ± 3
Enthalpie de fusion (kJ/mol)	9,57	18,7
Capacité calorifique liquide à pression constante (J/mol/K)	140,9	200,1
Viscosité (mPa.s)	1,75 (à 25°C)	65 (à 25°C)

Tableau 1.6: Propriétés physiques et thermodynamiques de la γ -butyrolactone [150], [151] et du 1,4-butanediol [152]–[154].

1.3.2. Voies de synthèse de GBL et BDO

Le BDO est principalement produit par le procédé Reppe à partir d'acétylène et de formaldéhyde, mais de nouveaux procédés comme ceux de Davy-McKee et Sohio, où le BDO est produit à partir d'anhydride maléique ou d'acide succinique ont émergé [155]. Par ailleurs, une voie de synthèse de BDO utilisant un microorganisme génétiquement modifié a été commercialisée par la société Genomatica (brevet de Burk *et al.*) [156]. Le couple LOHC GBL/BDO peut être synthétisé à la fois à partir d'une ressource pétrolière ou d'une bioressource (Figure 1.12). Ces nombreuses voies permettent de disposer aujourd'hui de quantités importantes de ce couple LOHC [157]–[159]. De plus, à long terme, ce vecteur pourrait être produit à partir de ressources renouvelables afin de réduire son impact environnemental.

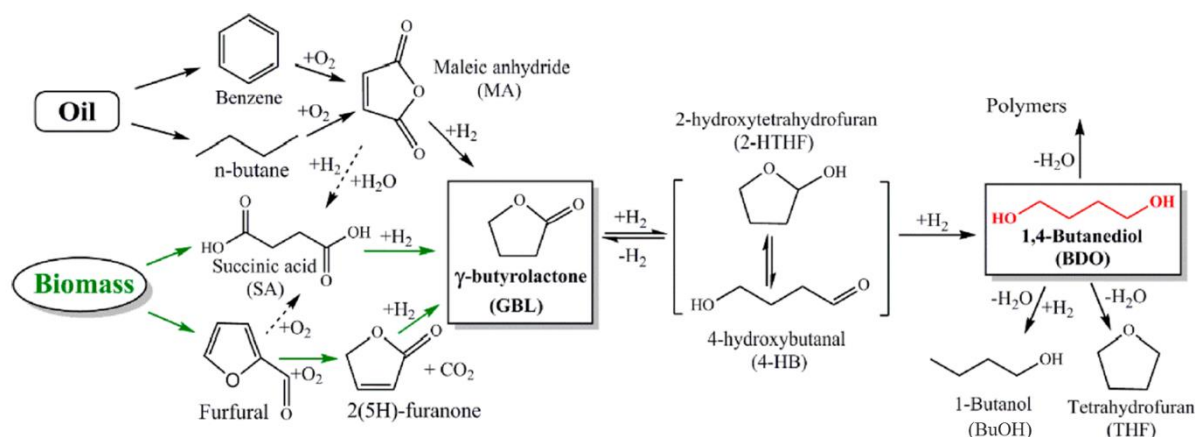


Figure 1.12: Voies de synthèses de BDO et de GBL à partir de ressource fossile (dérivés pétroliers) et d'une ressource renouvelable (dérivés de biomasse) [160].

- À partir de la biomasse :

Première voie : L'acide succinique (SA) peut être produit par la fermentation du glucose par le procédé Roquette qui est une entreprise française qui fait partie des leaders mondiaux concernant les produits d'origine végétale dont la synthèse d'acide bio-succinique [161]. L'hydrogénation de cet acide conduit à la production de GBL qui peut ensuite être hydrogénée pour produire le BDO. Les premières études concernant la conversion de l'acide succinique en BDO avec un rendement élevé ont été rapportées par Adkins et Billica [162], qui utilisaient le chromite de cuivre et le rhénium comme catalyseur.

Deuxième voie : La déshydratation catalytique des pentoses issus de l'hémicellulose, en milieu acide conduit à la formation de furfural (2-furancarboxaldéhyde). Le furfural peut être oxydé pour former l'acide succinique [163], l'anhydride maléique (MA) [134] et la 2-(5H)-furanone [158] qui peuvent à leur tour être hydrogénés en GBL [163] et ensuite convertis en BDO [158]. Li *et al.* [158] ont obtenu un rendement de 85% de BDO à partir de furfural sur un catalyseur Pt/TiO₂-ZrO₂.

- À partir de dérivés pétroliers :

L'oxydation de benzène ou de n-butane conduit à la formation d'anhydride maléique. L'hydrogénation directe de ce dernier permet de produire la GBL. La GBL peut également être obtenue par l'hydratation de l'anhydride maléique qui va ensuite s'hydrogéner pour former de l'acide succinique. Ce dernier va ensuite s'hydrogéner pour former de la GBL qui va s'hydrogéner à son tour pour produire de BDO. La présence de catalyseur et l'optimisation des conditions opératoires sont nécessaires pour pouvoir réaliser efficacement ces réactions. De nombreux métaux nobles, dont le rhodium, le platine, le palladium et le ruthénium ont été

étudiés pour l'hydrogénation directe de l'acide succinique en BDO [164]–[167]. Les catalyseurs Rh/C, Pt/C et Pd/C ont donné des sélectivités élevées en BDO (70 – 90 %) avec des conversions supérieures à 60%, tandis que le ruthénium favorise la formation de sous-produit THF [164]. Le rhénium a été utilisé comme additif pour les catalyseurs à base de ruthénium et de palladium dans l'hydrogénation de l'acide succinique afin de favoriser la conversion de GBL en BDO [165]–[169].

1.4. Stockage de l'hydrogène par le vecteur GBL/BDO

Dans la littérature, seul un article publié en 2020 par Onoda *et al.* [170] étudie le couple GBL/BDO en tant que LOHC pour le stockage d'hydrogène en présence d'un catalyseur homogène à base d'iridium. C'est le seul article qui a proposé que l'interconversion successive entre la γ -butyrolactone et le 1,4-butanediol puisse être considérée comme un nouveau système de stockage de l'hydrogène. Cependant, dans la conclusion de cette étude, l'interconversion répétitive entre la γ -butyrolactone et le 1,4-butanediol n'a pas encore été réalisée avec succès en utilisant simplement le catalyseur homogène pour le stockage/déstockage d'hydrogène, les auteurs n'ayant pu réaliser qu'un seul cycle d'hydrogénation/déshydrogénation. De plus, la stabilité du catalyseur reste une problématique majeure. C'est pourquoi, les auteurs concluent que l'immobilisation du catalyseur à base d'iridium sur SiO₂ pourrait améliorer considérablement la réutilisabilité du catalyseur. Toutefois ces travaux ne sont pas encore publiés.

Dans ce travail, l'hydrogénation de GBL (Tableau 1.7) et la déshydrogénation de BDO (Tableau 1.8) ont été étudiées. La Figure 1.13 représente le système de stockage et déstockage de l'hydrogène (hydrogénation et déshydrogénation) par le couple LOHC GBL/BDO. Dans la littérature, ces réactions ont été réalisées en présence de différents types de catalyseurs homogènes comme Ir-[Cp*(ligand 6,6'-dionato-2,2'-bipyridine)] ou hétérogènes comme Cu-Co/TiO₂.

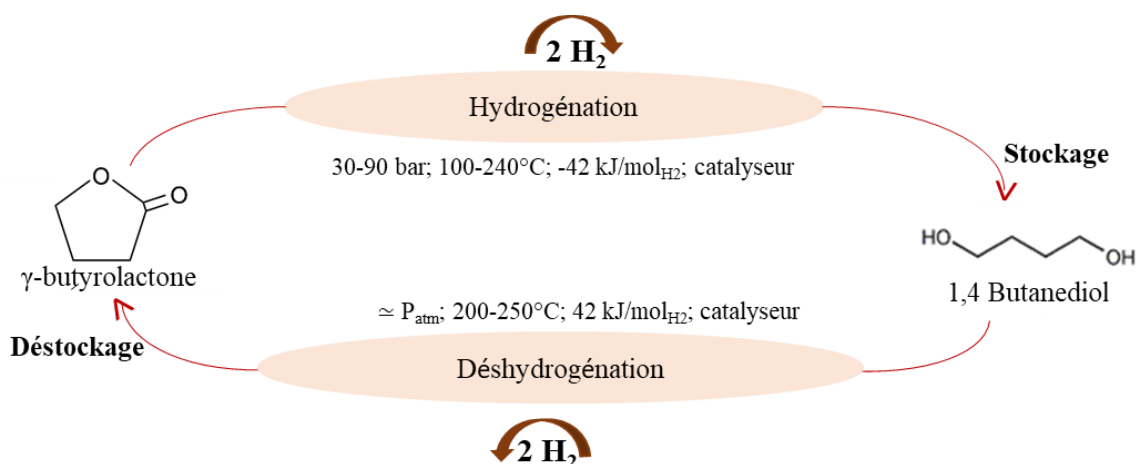


Figure 1.13: Schéma du système de stockage et déstockage de l'hydrogène par GBL/BDO.

1.4.1. Mécanisme des réactions d'hydrogénation de γ -butyrolactone (GBL) et de déshydrogénation de 1,4-butanediol (BDO)

Pour la réaction d'hydrogénation de GBL, Huang *et al.* [160] ont élucidé une voie réactionnelle en supposant que la GBL est initialement hydrogénée en 2-hydroxytetrahydrofurane (2-HTHF), qui s'équilibre ensuite avec son tautomère à cycle ouvert, le 4-hydroxybutanal (4-HB). Cet équilibrage vers la forme à cycle ouvert est suivi de l'hydrogénation rapide en BDO sur des sites actifs métalliques. Ils ont aussi montré la formation de 4-hydroxybutyl 4-hydroxybutanoate (4-HHB) à partir de GBL et BDO. Ce produit 4-HHB peut être encore hydrogéné en BDO. Des sous-produits ont été formés comme le tétrahydrofurane (THF) et le *n*-butanol (BuOH) à partir de la déshydratation de BDO ainsi que le *n*-propanol (PrOH). Liu *et al.* [166], Zhang *et al.* [171], et Reddy *et al.* [172] ont montré aussi la formation des sous-produits THF et BuOH à partir de la réaction secondaire de la déshydratation de BDO qui peut se produire en présence des sites acides du catalyseur [155], [160], [166], [171], [172].

Certains chercheurs ont élucidé la voie réactionnelle de la déshydrogénation de BDO. Bhanushali *et al.* [173] ont établi un mécanisme (Figure 1.14) de la déshydrogénation de BDO à partir de ce qui a été suggéré par Zhang *et al.* [171], Ichikawa *et al.* [174] et Huang *et al.* [160]. Selon ce mécanisme (Figure 1.14), la réaction suit plusieurs étapes. Dans la première étape, l'interaction entre la surface du catalyseur et le BDO mène à l'adsorption de ce dernier. Ensuite, un proton est extrait de l'un des groupes hydroxyles par les sites basiques du catalyseur, puis le transfert d'ions hydrures entraîne la formation d'un intermédiaire 4-HB très instable.

L'étape suivante implique l'hémiacétalisation cyclisante de cet intermédiaire (4-HB) en 2-hydroxytetrahydrofuran (2-HTHF), qui subit finalement une déshydrogénation pour produire de la GBL. Si le catalyseur possède des sites acides forts, le BDO subit une déshydratation menant à la formation de sous-produits indésirables comme le tétrahydrofurane (THF) ou le *n*-butanol (BuOH).

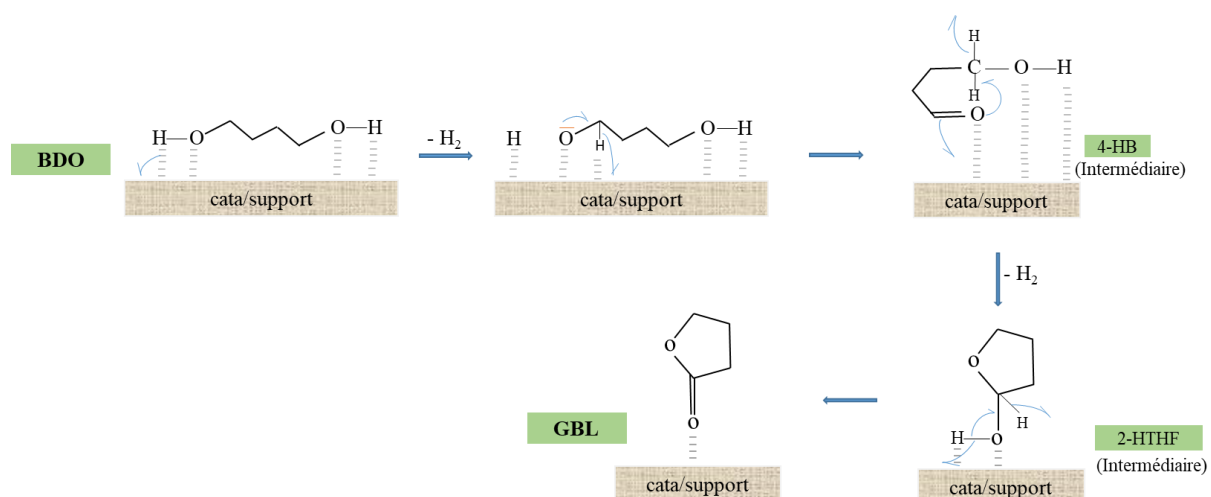


Figure 1.14: Mécanisme de la réaction de déshydrogénation de 1,4-butanediol en γ -butyrolactone [173].

1.4.2. Réaction d'hydrogénation de γ -butyrolactone (GBL)

Dans la littérature, la plupart des chercheurs ont étudié l'hydrogénation de GBL en BDO en tant que sous réaction associée à l'hydrogénation de l'acide succinique. Le Tableau 1.7 présentent des catalyseurs hétérogènes et homogènes à base de métaux nobles et à base de cuivre, leurs méthodes de synthèse, les conditions de la réaction et les conversion (X) / sélectivité (S) / rendement (η) obtenus pour l'hydrogénation de la γ -butyrolactone (GBL) en 1,4-butanediol (BDO).

Catalyseurs	Méthode de synthèse de catalyseur	Conditions de la réaction	Conversion de GBL (X), Sélectivité en BDO (S)/ Rendement en BDO (η)	Réf
Catalyseurs homogènes à base de métaux nobles				
Ru(acac) ₃	n.p	Phase liquide Réacteur batch 99,94 % _{mol} de GBL dans tetraglyme 0,06 % _{mol} de catalyseur 200 °C 100 bar 3 h	X = 53% S = 99% η = 52,5%	[157]
Ir-[Cp*(ligand 6,6'-dionato-2,2'-bipyridine)]	n.p	Sans solvant 1,3 g de GBL 0,50 % _{mol} de catalyseur 8 bar 130 °C 22 h	X = n.p S = n.p η = 40%	[170]
Ir-[Cp*(ligand 6,6'-dionato-2,2'-bipyridine)] + (ligand 2,2'-bipyridine)	n.p	Sans solvant 1,3 g de GBL 0,50 % _{mol} de catalyseur	X = 75% S = 100% η = 75%	[170]

		8 bar		
		130 °C		
		22 h		
Ir-[Cp*(ligand 6,6'-dionato-2,2'-bipyridine)] + (ligand 6,6'-dihydroxy-2,2'-bipyridine)	n.p	Sans solvant	X = n.p	[170]
		8 bar	S = n.p	
		1,3 g de GBL	$\eta = 81\%$	
		0,50 % _{mol} de catalyseur		
		130 °C		
		22 h		
Ir-[Cp*(ligand 6,6'-dionato-2,2'-bipyridine)] + (ligand 6,6'-dihydroxy-2,2'-bipyridine) + Triéthylamine	n.p	Sans solvant	X \approx 100%	[170]
		1,3 g de GBL	S \approx 100%	
		0,50 % _{mol} de catalyseur	$\eta = 99\%$	
		8 bar		
		130 °C		
		72 h		
Catalyseurs hétérogènes à base de métaux nobles				
5% _{mol} Pt/C	n.p	Phase liquide	X = 2,2%	[160]
		Réacteur batch	S = 56,9%	
		m _{catalyseur} = 0,20 g	$\eta = 1,3\%$	
		0,20 g GBL dans 19,8 g de		
		1,4-dioxane		
		100 °C		
		34 bar		
		24 h		
5% _{mol} Ru/C	n.p	Phase liquide	X = 23,1%	[160]

		Réacteur batch	S = 34,5%	
		$m_{\text{catalyseur}} = 0,20 \text{ g}$	$\eta = 8,0\%$	
		0,20 g GBL dans 19,8 g de		
		1,4-dioxane 100 °C		
		34 bar		
		24 h		
5% _{mol} Pd/C	n.p	Phase liquide	X = 0%	[160]
		Réacteur batch		
		$m_{\text{catalyseur}} = 0,20 \text{ g}$		
		0,20 g GBL dans 19,8 g de		
		1,4-dioxane		
		100 °C		
		34 bar		
		24 h		
Pd-Re/C	Imprégnation	Phase liquide	X = 96%	[175]
(rapport molaire Re/Pd= 0,6)		Réacteur batch	S = 5,5%	
		$m_{\text{catalyseur}} = 0,20 \text{ g}$	$\eta = 5,3\%$	
		$m_{\text{GBL}} = 1,46 \text{ g}$ dans solvant		
		240 °C		
		80 bar		
		10 h		
20% _{mol} Pd-80% _{mol} Re/C	n.p	Phase liquide	X =	[176]
		Réacteur batch	70,0%	
		12 g/L de catalyseur	S = 20,7%	

Chapitre 1 : Etude bibliographique

		0,05 g de GBL dans 1 g 1,4-dioxane	η = 14,5%	
		240 °C		
		75 bar		
		5 h		
0,4% _{mol} Pd-1,2% _{mol} Fe/C	Imprégnation	Phase liquide	X= 76,4%	[166]
		Réacteur batch	S = 70,8%	
		m _{catalyseur} = 0,020 g	η = 54,1%	
		200 °C		
		50 bar		
		20 h		
1,7% _{mol} Pd-1,5% _{mol} Re/TiO ₂	Imprégnation	Phase liquide	X = 100%	[177], [178]
		Réacteur batch	S = 83%	
		m _{catalyseur} = 1,0 g	η = 83%	
		0,03 de g GBL		
		dans 1 g de 1,4-dioxane		
		160 °C		
		150 bar		
		50 h		
RuCoNiZn/LSAA	Imprégnation	Phase liquide	X = 38,9%	[179]
		Réacteur continu	S = 97,9%	
		200 °C	η = 38,1%	
		90 bar		
		H ₂ /GBL= 27		

$$LHSV = 0,32 \text{ h}^{-1}$$

50 h

**Catalyseurs hétérogènes à base
de cuivre**

10% _{mol} Cu-90% _{mol} Co/TiO ₂	Co-	Phase liquide	X = 11,5%	[160]
(1,8 mmol/g charge totale du métal)	imprégnation	Réacteur batch	S = 100%	
		m _{catalyseur} = 0,20 g	η = 11,5%	
		0,20 g GBL dans 19,8 g de 1,4- dioxane		
		100 °C		
		34 bar		
		24 h		
		Phase liquide		
		Réacteur batch		
		m _{catalyseur} = 1,2 g	X = 98,8%	
		3,0 g GBL dans 27,0 g de 1,4- dioxane	S = 96,4%	
		140 °C	η = 95,2%	
		34 bar		
		36 h		
44% _{mol} Cu-21% _{mol} Co/Al ₂ O ₃	Co-	Phase liquide	X = 96%	[180]
	précipitation	Réacteur batch	S = 95%	
		m _{catalyseur} = 0,080 g	η = 91,2%	

		1,4-dioxane		
		170 °C		
		50 bar		
		12 h		
20-35% _{mol} Cu-20-40% _{mol} Zn	n.p	Phase liquide	X= 90%	[181]
		Réacteur continu	S= 90,5%	
		LHSV= 0,35 h ⁻¹	η= 81,4%	
		180-220 °C		
		80 bar		
41% _{mol} Cu-53% _{mol} ZnO-6% _{mol} /Al ₂ O ₃	Précipitation	Phase liquide	X = n.p	[182]
		Réacteur batch	S = 90%	
		m _{catalyseur} = 5,5 kg		
		180 °C		
		250 bar		
Cu ₂ Cr ₂ O ₅	n.p	Phase gaz	X = 68%	[157]
		Réacteur continu	S = 92%	
		GHSV= 9018 h ⁻¹	η = 63%	
		210 °C		
		40 bar		
Cu _{1,5} /MgO _{1,5} -Al ₂ O ₃	imprégnation	Phase liquide	X = 99%	[183]
		Réacteur batch	S = 100%	
		m _{catalyseur} = 0,08 g	η = 99%	

		1,4-dioxane		
		160 °C		
		50 bar		
		12 h		
17,5% _{mol} Cu-0,4% _{mol} Pd- 3,3% _{mol} KOH/MgSiO ₃	n.p	Phase liquide	X = 99,5%	[183]
		Réacteur continu	S = 96%	
		LHSV _{LOHC} = 0,12 h ⁻¹	η = 95,6%	
		160 °C		
		62 bar		

Tableau 1.7: Catalyseurs à base de métaux nobles et à base de cuivre utilisés pour l'hydrogénation de GBL en BDO. (LSAA : alumine alpha maillé, TBL : ligand tétradentate bipyridine, acac : acétylacéonate, Cp* : η⁵-pentaméthylcyclopentadienyl, GHSV (Débit de gaz/volume de catalyseur), LHSV (Débit de liquide/volume de catalyseur).

Malgré le fait que les catalyseurs homogènes conduisent parfois à de bons rendements, ils présentent l'inconvénient d'être sensibles et peu stables. En effet, ils peuvent se décomposer à des températures élevées (souvent aux températures nécessaires pour la réaction). C'est par exemple le cas du catalyseur à base d'iridium contenant du ligand 6,6'-dionato-2,2'-bipyridine [170] dont le ligand se dissocie à haute température sous pression d'hydrogène, ce qui a conduit à avoir un faible rendement (40%). Dans ce contexte, les catalyseurs hétérogènes sont préférables et plus utilisés pour cette réaction.

Les catalyseurs bimétalliques (%M₁-%M₂/support), trimétalliques (%M₁-%M₂-%M₃/support) ou tetramétalliques (%M₁-%M₂-%M₃-%M₄/support) sont plus prometteurs que les catalyseurs monométalliques pour cette réaction avec M₁= Pt, Pd, Ru ; M₂= Re, Fe, Co ; M₃= Ni ; M₄= Zn pour les catalyseurs à base de métaux nobles, et M₁= Cu ; M₂= Co, Zn, Cr, Mg ; M₃= Al, Mn ; M₄= Ba pour les catalyseurs à base de cuivre.

Les catalyseurs hétérogènes utilisés sont soit à base de métaux nobles supportés soit à base de cuivre supporté. Huang *et al.* [160] ont effectué la comparaison des performances des catalyseurs à base de métaux nobles et à base de cuivre pour l'hydrogénation de γ-butyrolactone

en 1,4-butanediol. Cette étude a montré qu'à conditions opératoires identiques, les catalyseurs à base de métaux nobles supportés sur carbone présentaient des faibles conversions (<2,2% pour Pd/C et Pt/C) et sélectivités en BDO (<57% pour Ru/C, Pd/C et Pt/C) par rapport au catalyseur à base de cuivre (Cu-Co/TiO₂). De plus, le catalyseur bimétallique Pd-Re/C conduisait à une faible sélectivité en BDO de 5,5-20,1 %, contrairement aux catalyseurs monométalliques ou bimétalliques à base de Cu qui présentent des sélectivités supérieures à 96% (comme pour Cu-Co/TiO₂ et Cu/MgO-Al₂O₃). Le catalyseur commercial de chromite de cuivre a montré une activité d'hydrogénation de GBL modérée (68% de conversion avec 92% de sélectivité en BDO).

Parmi ces études, plusieurs chercheurs ont montré que l'acidité et la basicité du catalyseur a un effet très important sur la réaction. Le choix de TiO₂ comme support a été justifié par sa faible acidité de Brønsted dans l'étude de Huang *et al.* [160]. Pour bien comprendre cet effet d'acidité, Onoda *et al.* [170] ont réalisé des tests sur des catalyseurs avec des ligands acides et basiques (Tableau 1.7). Un rendement moyen en BDO de 40% a été obtenu avec le catalyseur Ir-[Cp*(ligand 6,6'-dionato-2,2'-bipyridine)] seul. Dans ce contexte, les auteurs ont attribué ce résultat à la décomposition du catalyseur par dissociation du ligand fonctionnel à cause des protons acides que possède ce ligand. Par conséquent, l'addition d'un ligand plus stable (6,6'-dihydroxy-2,2'-bipyridine) a été examinée. Le rendement en BDO est considérablement amélioré à 81% dans les mêmes conditions. Cependant, dans ce cas, la formation d'une quantité de tétrahydrofurane (THF), produit par cyclisation déshydratante du 1,4-butanediol, est observée. Pour supprimer la formation de THF, liée à la présence de sites acides, l'ajout du ligand basique 2,2'-bipyridine, a été évalué. Dans cet essai, la formation de tétrahydrofurane est inhibée au profit de BDO avec une sélectivité totale, bien que la conversion de GBL soit légèrement abaissée à 75%. Sur la base de ces résultats, et pour améliorer la conversion de GBL en gardant une bonne sélectivité, les auteurs ont décidé d'utiliser la triéthylamine qui a aussi un caractère basique. Ils ont ainsi pu obtenir un rendement quasi-total en BDO (Tableau 1.7). D'un autre côté, un excès de basicité est à proscrire. En effet, l'utilisation d'un catalyseur très basique pourrait conduire à la réaction de condensation de la γ -butyrolactone, car ce composé a un proton relativement acide en α du groupement carbonyle [170].

Huang *et al.* [160] ont justifié aussi le choix du catalyseur Cu_{0,1}Co_{0,9}/TiO₂, avec une charge métallique de 1,8 mmol/g, par sa stabilité. Ils ont étudié, en réacteur continu en phase liquide, la stabilité et le vieillissement de ce catalyseur. Leurs résultats ont montré que la conversion de GBL est restée constante pendant 98 h avant de baisser lentement. Dans ces conditions, la

sélectivité en BDO est stable entre 30 et 150 h. Les caractérisations par DRX du catalyseur utilisé après 150 h de réaction n'ont révélé aucun changement structurel et la surface spécifique BET du catalyseur utilisé était presque inchangée par rapport à celle du catalyseur frais. L'analyse ICP n'a montré aucune lixiviation de Cu ou Co pendant la réaction. De plus, aucune perte de masse n'a été observée par l'analyse ATG du catalyseur utilisé. Bien qu'il soit possible que du frittage se soit produit, aucun changement important de la taille des particules n'a été observé par le STEM entre le catalyseur frais et utilisé. Ces auteurs ont supposé que la morphologie de surface de Cu et Co a subi une légère restructuration ce qui a conduit à la désactivation du catalyseur après 150 h.

D'après ces études, il peut être constaté que les catalyseurs hétérogènes à base de Cu sont les plus étudiés pour l'hydrogénation de GBL en raison de leur activité d'hydrogénation élevée. De plus, ces catalyseurs sont disponibles et peu onéreux. Dans ce contexte, des catalyseurs hétérogènes à base de cuivre vont être utilisés dans ce travail de thèse.

Les distributions de surface des espèces de cuivre actives avec différents degrés d'oxydation dans les catalyseurs jouent un rôle important dans l'hydrogénation des dérivés d'acide carboxylique, tels que les esters, les lactones et les amides comportant au moins une double liaison C=O (Figure 1.15) [184]–[188]. Il a été suggéré que les sites Cu^0 sont principalement responsables de l'activation de H_2 et que les sites Cu^+ peuvent agir comme des sites électrophiles ou acides de Lewis qui peuvent adsorber et activer les liaisons C=O et C–O [184]–[188]. Ceci est en lien avec les résultats de Li *et al.* [189] et Wu *et al.* [183] qui révèlent que les espèces de Cu avec un rapport surface Cu^0/Cu^+ approprié sont cruciales pour améliorer l'activité catalytique d'hydrogénation de la lactone en éthanol.

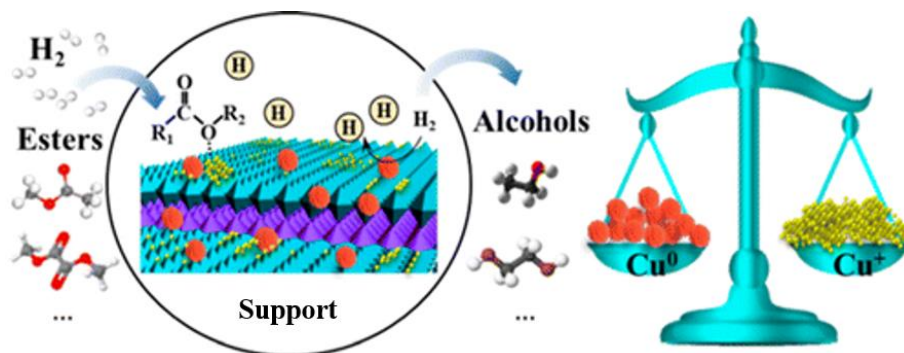


Figure 1.15: Synthèse d'alcool par le catalyseur à base de cuivre supporté [185].

En plus de l'influence des caractéristiques des catalyseurs, il existe différents facteurs influençant la vitesse de la réaction, la conversion et la sélectivité tels que la température, la pression, GHSV et LHSV pour les réacteurs continus ou la durée de la réaction pour les réacteurs batch :

Effet de température

Une série d'expériences a permis d'étudier la vitesse de réaction et la sélectivité en BDO de l'hydrogénation de GBL sur un catalyseur $\text{Cu}_{0,1}\text{Co}_{0,9}/\text{TiO}_2$ (1,8 mmol/g charge totale du métal). Lorsque la température de réaction augmente de 120 à 180 °C, la vitesse de la réaction augmente alors que la sélectivité en BDO est stable autour de 93%, comme le montre la Figure 1.16. [160]

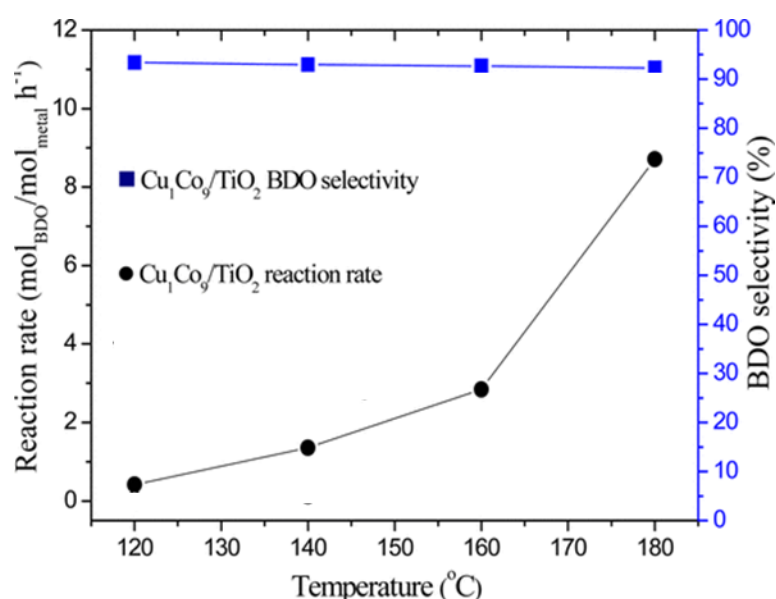


Figure 1.16: Effet de température sur la vitesse de la réaction d'hydrogénation de GBL et la sélectivité en BDO en présence du catalyseur $\text{Cu}_{0,1}\text{Co}_{0,9}/\text{TiO}_2$. [160]

Effet de la durée de réaction

La conversion de GBL augmente de manière significative au cours des 24 premières heures entraînant une augmentation du rendement. La sélectivité maximale en BDO (96,4%) a été atteinte à 36 h, suivie d'une légère diminution de la concentration de BDO à 48 h en raison d'une conversion excessive de BDO en THF, n-butanol (BuOH) et n-propanol (PrOH) à travers une série de réactions secondaires [160].

1.4.3. Réaction de déshydrogénation de 1,4-butanediol (BDO)

Dans la littérature, certains chercheurs ont étudié la réaction de déshydrogénation de BDO. Le Tableau 1.8 présente des catalyseurs à base de métaux nobles et à base de cuivre, leurs méthodes de synthèse, les conditions de réaction et les valeurs de conversion (X) / sélectivité (S) / rendement (η) obtenus pour la déshydrogénation de 1,4-butanediol (BDO) en γ -butyrolactone (GBL).

Catalyseurs	Méthode de synthèse de catalyseur	Conditions de la réaction	Conversion de BDO (X), Sélectivité en GBL (S)/ Rendement en GBL (η)	Réf
Catalyseurs homogènes à base de métaux nobles				
RuH ₂ (PPh ₃) ₄	n.p	Phase gaz Réacteur batch 205 °C P _{atm} 10 h	$\eta = 99\%$	[190]
Ir-[Cp*(ligand 6,6'-dionato-2,2'-bipyridine)]	n.p	84 °C P _{atm} 20 h	$\eta = 100\%$	[170]
Catalyseurs hétérogènes à base de cuivre				
19,2%Cu-8,5%Co/MgO	Co-précipitation	Phase gaz Réacteur continu 250 °C	X = 95% S = 98% $\eta = 93\%$	[172]

Chapitre 1 : Etude bibliographique

P_{atm}				
1 h				
GHSV= 2,0 h ⁻¹				
24% _{mol} Cu-76% _{mol} ZnO	précipitation	Phase gaz	X = 98,0%	[191]
		Réacteur continu	S = 95,0%	
		Débit H ₂ : 20 NL.h ⁻¹	η = 99,4%	
240 °C				
4.5% _{mol} Cu-3.2% _{mol} Zn-1% Al	précipitation	Phase gaz	X = 100%	[192]
		Réacteur continu	S = 98.8%	
		245 °C	η = 98,8%	
P_{atm}				
GHSV= 0,060 h ⁻¹				
CuO:ZnO:ZrO ₂ :Al ₂ O ₃ (6:1:2:2 _{mol})	Co-précipitation	Réacteur continu	X = 84,0%	[174]
		$m_{catalyseur} = 0,15$ g	S = 97,7%	
		240 °C	η = 82,1%	
P_{atm}				
1-5 h				
18% _{mol} Cu-82% _{mol} Zr	co-précipitation	Réacteur continu	X = 70 %	[193]
		$m_{catalyseur} = 1,0$ g	S = 73%	
		250 °C	η = 52%	
P_{atm}				
18% _{mol} Cu/80% _{mol} ZrO ₂ /2% _{mol} La ₂ O ₃	co-précipitation	Réacteur continu	X = 97%	[193]

		$m_{\text{catalyseur}} = 1,0 \text{ g}$	$S = 96\%$	
		$250 \text{ }^\circ\text{C}$	$\eta = 93\%$	
		P_{atm}		
$11\%_{\text{mol}}\text{Cu}/89\%_{\text{mol}}\text{SiO}_2$	précipitation	Phase gaz	$X = 77,9\%$	[194]
		Réacteur continu	$S = 91,8\%$	[195]
		$\text{GHSV} = 2,0 \text{ h}^{-1}$	$\eta = 71,5\%$	[196]
		$250 \text{ }^\circ\text{C}$		
		P_{atm}		
		100 h		
$19\%_{\text{mol}}\text{Cu}/81\%_{\text{mol}}\text{SiO}_2$	précipitation	Phase gaz	$X = 77,0\%$	[191]
		Réacteur continu	$S = 91,0\%$	
		Débit $\text{H}_2 : 20 \text{ NL.h}^{-1}$	$\eta = 70,0\%$	
		$240 \text{ }^\circ\text{C}$		
		P_{atm}		
$23\%_{\text{mol}}\text{Cu}/77\%_{\text{mol}}\text{SBA-15}$	Imprégnation	Phase gaz	$X = 100\%$	[197]
		Réacteur continu	$S = 98\%$	
		$250 \text{ }^\circ\text{C}$	$\eta = 98\%$	
		P_{atm}		
		1 h		
$9,4\%_{\text{mol}}\text{Cu}-$ $1,3\%_{\text{mol}}\text{Ba}/89,3\%_{\text{mol}}\text{SiO}_2$	Imprégnation	Phase gaz	$X = 100\%$	[171]
		Réacteur continu	$S = 99,6\%$	
		$\text{GHSV} = 1,0 \text{ h}^{-1}$	$\eta = 99,6\%$	
		$240 \text{ }^\circ\text{C}$		

Chapitre 1 : Etude bibliographique

		P_{atm}		
$8\%_{mol}CuO-7\%_{mol}CaO-1\%_{mol}Na_2O/85\%_{mol}SiO_2$	Imprégnation	Phase gaz	X = 99,7 %	[196]
		Réacteur continu	S = 99,0 %	
		GHSV= 5,3 h ⁻¹	η = 98,7%	
		210 °C		
		P_{atm}		
$23\%_{mol}Cu/77\%_{mol}CeO_2$	Imprégnation	Phase gaz	X = 93 %	[173]
		Réacteur continu	S = 98 %	
		$m_{catalyseur}= 7,0$ g	η = 91%	
		240 °C		
		P_{atm}		
		7 h		
$23\%_{mol}Cu/CeO_2-Al_2O_3$	Imprégnation	Phase gaz	X = 100 %	[198]
		Réacteur continu	S = 99 %	
		$m_{catalyseur}= 0,5$ g	η = 99%	
		240 °C		
		P_{atm}		
$23\%_{mol}Cu-77\%_{mol}Cr$	précipitation	Phase gaz	X faible	[199]
		Réacteur continu	S = 99,2 %	
		$m_{catalyseur}= 100$ g	η faible	
		205 °C		
		P_{atm}		
		48 h		

41% _{mol} Cu-53% _{mol} Cr-3% _{mol} Mn- 3% _{mol} Ba	Précipitation	Phase gaz	X = 88,2 %	[200]
		Réacteur continu	S = 98,7 %	
		230 °C	η = 87,1 %	
		04 bar		
		GHSV = 3,0 h ⁻¹		
Cu ₂ /Zn ₂ -Mg ₂ -Al ₂ O ₇	Co-précipitation	Phase gaz	X = 100 %	[201]
		Réacteur continu	S = 99,9 %	
		GHSV = 21,1 h ⁻¹	η = 99,9%	
		240 °C		
		P _{atm}		

Tableau 1.8: Catalyseurs à base de métaux nobles et à base de cuivre utilisés pour la déshydrogénation de BDO en GBL.

D'après le Tableau 1.8 et les données de la littérature sur la déshydrogénation de BDO, on peut constater que presque tous les catalyseurs utilisés dans la réaction de déshydrogénation de BDO en GBL sont des catalyseurs hétérogènes à base de cuivre et contenant au moins un autre métal.

Les facteurs influençant la réaction de déshydrogénation de BDO en GBL sont les mêmes que pour la réaction d'hydrogénation de GBL en BDO. De plus, le fait la présence ou l'absence de l'hydrogène à l'entrée du réacteur semble également avoir une influence.

Effet de la nature du support

Le support a une influence très importante sur l'activité catalytique et sur la sélectivité en GBL. Shinzaburo *et al.* [191] a étudié l'influence du support en testant un catalyseur à base de cuivre (19%_{mol}Cu) supportés sur différents oxydes métalliques (présentés dans le Tableau 1.9) à 240 °C et un débit d'hydrogène de 20 NL.h⁻¹. Après 1 h de test, les résultats présentés au Tableau 1.9 ont été obtenus.

<i>Support</i>	<i>X (%)</i>	<i>S (%)</i>
<i>AlO(OH)</i>	93	45
<i>SiO₂</i>	91	77
<i>MgO</i>	89	92
<i>ZnO</i>	98	95

Tableau 1.9: Effet de divers supports sur la déshydrogénation de BDO (250 °C, P_{atm}, 20 NL.h⁻¹ d'H₂) [191].

Les résultats ont montré que le catalyseur supporté sur ZnO était le plus actif, avec une conversion de 98% et une sélectivité de 95%. L'alumine et la silice conduisent à une faible sélectivité en GBL. Cela est dû à la déshydratation de BDO causée par les sites acides. Pour cela, un ajout d'autres éléments basiques au catalyseur pourrait diminuer cette acidité et donc améliorer leurs sélectivités. Dans ce contexte, Zhang *et al.* [171] ont testé l'ajout de différents métaux alcalino-terreux (Ca, Sr ou Ba). Ces sites acides de Lewis forts ainsi que les sites acides contenus dans la silice sont bien neutralisés par l'interaction entre le métal alcalino-terreux et le cuivre via la liaison M-O-Cu (M: Ca, Sr, Ba). De ce fait, le catalyseur Cu-Ba/SiO₂ a montré une sélectivité quasi-totale en GBL (99,6%). En résumé, les sites faiblement acides favorisent la formation de GBL à partir de BDO, tandis que les sites acides forts facilitent la formation de THF [171]. Dans la même logique, Nagaiah *et al.* [193] ont ajouté du La₂O₃ au catalyseur Cu/ZrO₂ pour limiter l'acidité. Ichikawa *et al.* [174] ont ajouté du ZnO au catalyseur CuO-ZrO₂-Al₂O₃ afin de réduire l'acidité de l'alumine et donc le rendement en THF.

Effet de la teneur en catalyseur

De nombreux auteurs ont réalisé des expériences sur l'influence de la composition du catalyseur. Par exemple Shinzaburo *et al.* [191] ont étudié l'effet de la teneur en cuivre pour le catalyseur Cu-ZnO et ils ont montré que les teneurs supérieures à 12%_{mol} en cuivre n'ont pas amélioré la sélectivité et la conversion, comme le montre le Tableau 1.10.

<i>Teneur en Cu (%_{mol})</i>	<i>X (%)</i>	<i>S (%)</i>
6	86	94
12	95	95
24	98	95
35	97	96
46	97	96

Tableau 1.10: Effet de la teneur en cuivre dans le catalyseur Cu-ZnO sur la conversion de BDO et la sélectivité en GBL (250 °C, P_{atm}, 20NL.h⁻¹ d'H₂) [191].

Effet de la vitesse spatiale du gaz (de l'hydrogène) et du liquide (BDO) (GHSV et LHSV)

Dans la même publication de Shinzaburo *et al.* [191], une étude de l'effet de GHSV et de LHSV a été effectuée à 240 °C en utilisant le même catalyseur 24%_{mol}Cu-76%_{mol}Zn. Il a été montré qu'avec l'augmentation de GHSV et LHSV la sélectivité en GBL augmente. Etant donné le faible nombre d'études en réacteur continu, l'effet de la vitesse spatiale est très peu étudié dans la littérature.

Effet de la présence de l'hydrogène à l'entrée du réacteur pour la réaction de déshydrogénation

Hwang *et al.* [194] ont étudié en réacteur continu en phase gazeuse l'activité catalytique d'un catalyseur à base de cuivre sur un support SiO₂ (11%_{mol}Cu/89%_{mol}SiO₂) en présence ou non de l'hydrogène en entrée de réacteur. Il a été montré que la conversion après 100 h en présence de H₂ était légèrement plus élevée qu'en absence de H₂ (Tableau 1.11). La stabilité du catalyseur Cu/SiO₂ est positivement impactée par la présence de l'hydrogène vis-à-vis de la désactivation du fait d'une meilleure résistance à l'oxydation partielle des nanoparticules métalliques de cuivre en tant que site actif de l'hydrogène. Il a été proposé que les espèces de cuivre inactives (Cu^I ou Cu^{II}) générées à partir du Cu⁰ actif lors de la réaction de déshydrogénation pourraient être régénérées par réduction avec H₂. Ainsi, l'introduction de H₂ permet la régénération *in situ* des espèces actives de Cu⁰ au cours de la réaction, augmentant ainsi la durée de vie du catalyseur.

catalyseurs	Rapport molaire H ₂ /BDO entrée	Conversion	Sélectivité
11% _{mol} Cu/89% _{mol} SiO ₂	2,0	86,7 %	95,8 %
11% _{mol} Cu/89% _{mol} SiO ₂	0	77,9 %	91,8 %

Tableau 1.11: Activité catalytique du catalyseur Cu/SiO₂ avec et sans H₂ (GHSV=2,0 h⁻¹, 250 °C, P_{atm}) [194].

Effet de la température

La déshydrogénation de BDO étant une réaction endothermique, des températures plus élevées sont favorables thermodynamiquement pour obtenir un bon rendement en GBL. Par exemple, Nagaiah *et al.* [193] ont testé en phase gazeuse en réacteur continu le catalyseur 18%_{mol}Cu/80%_{mol}ZrO₂/2%_{mol}La₂O₃ et ont obtenu une conversion de BDO qui augmente avec l'augmentation de la température jusqu'à 523 K pour laquelle un rendement proche de 100% est obtenu, comme le montre la Figure 1.17.

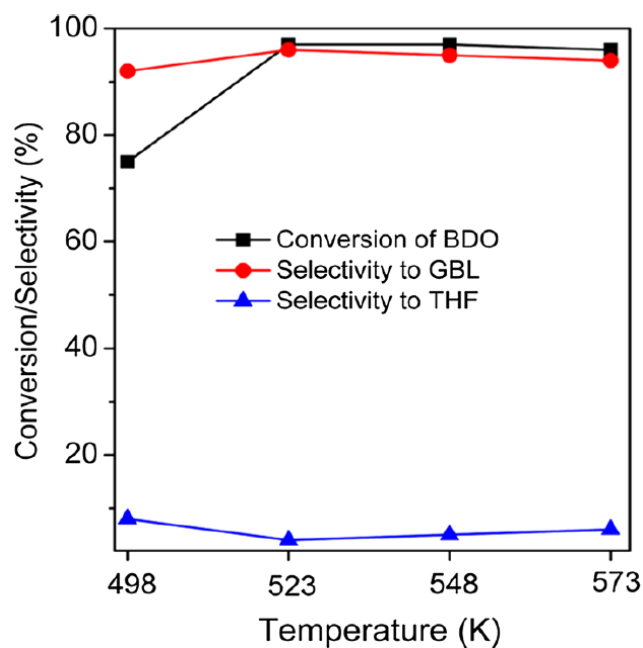


Figure 1.17: Effet de la température de la réaction sur la déshydrogénation de BDO en GBL en présence du catalyseur Cu/ZrO₂/5%La₂O₃ [193].

1.5. Modèles cinétiques proposés pour l'hydrogénation de GBL et la déshydrogénation de BDO

Contrairement aux études portant sur la nature des catalyseurs pour les réactions d'hydrogénation de GBL ou de déshydrogénation de BDO, les travaux sur la cinétique des réactions ne sont pas abondants. Par ailleurs, comme discuté précédemment, la majorité des études consacrées à l'hydrogénation de GBL et la déshydrogénation de BDO concernent plus largement la valorisation de l'acide succinique et de furfural issus de la biomasse ou de l'anhydride maléique issu du pétrole.

Dans cette partie, les modèles cinétiques proposés dans la littérature pour décrire les vitesses des réactions d'hydrogénation de GBL et de déshydrogénation de BDO seront discutés.

1.5.1. Modèles cinétiques d'hydrogénation de GBL

Un modèle cinétique a été développé dans la thèse rédigée par Schlander [202] de l'université d'Erlangen en étudiant, en phase gazeuse, la réaction d'hydrogénation de GBL en BDO comme une étape de la réaction d'hydrogénation de maléate de diméthyle en présence d'un catalyseur Cu/ZnO/Al₂O₃ dans un réacteur tubulaire continu dans une gamme de température de 200 à 240 °C et une pression de 25 à 35 bar. Les espèces considérées dans cette étude cinétique sont le THF, le BuOH et le BDO (Figure 1.18).

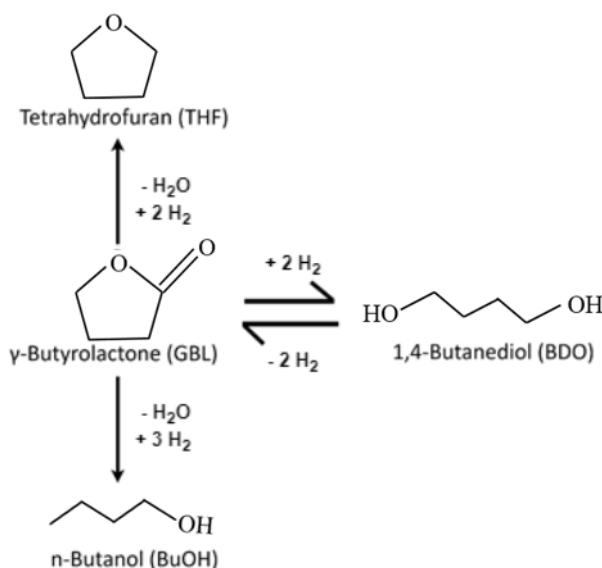


Figure 1.18: Schéma réactionnel utilisé par Schlander pour la modélisation cinétique [202].

Le modèle proposé inclut des ordres 1 par rapport à chaque composé liquide et un ordre zéro par rapport à H₂. L'évolution de la concentration des espèces impliquées suit les équations différentielles suivantes :

$$r_{GBL} = k_{BDO}x_{BDO} - k_{GBL}x_{GBL} - k_{THF}x_{GBL} - k_{BuOH}x_{GBL} \quad (1.5)$$

$$r_{BDO} = k_{GBL}x_{GBL} - k_{BDO}x_{BDO} \quad (1.6)$$

$$r_{THF} = k_{THF}x_{GBL} \quad (1.7)$$

$$r_{BuOH} = k_{BuOH}x_{GBL} \quad (1.8)$$

Les résultats ont montré un bon accord entre les paramètres modélisés et les données expérimentales pour des températures de 200, 220 et 240 °C et des pressions de 25 et 35 bar. Gautier *et al.* [203] a développé un modèle cinétique à partir du mécanisme et des résultats expérimentaux de la thèse de Schlender [202] pour la réaction d'hydrogénation de GBL en phase gazeuse. Le modèle cinétique développé par Gautier *et al.* [203] est extrapolable en température (200-240 °C) et en pression (25 et 35 bar) et a permis de prédire les résultats expérimentaux avec une bonne précision.

Chaudhari *et al.* [204] ont étudié la modélisation cinétique de l'hydrogénation du maléate de diéthyle (DEM) en phase liquide en présence d'un catalyseur cuivre-chrome dans un réacteur continu en étudiant l'effet de la température dans une gamme de 190 à 270 °C, de la pression d'hydrogène de 10 à 80 bar et du débit de maléate de diéthyle de 5 à 25 kg.h⁻¹. Les principaux produits formés au cours de cette réaction sont le succinate de diéthyle (DES), la GBL, le THF et le BDO issus de l'hydrogénation de GBL comme le montre le schéma réactionnel présenté dans la Figure 1.19.

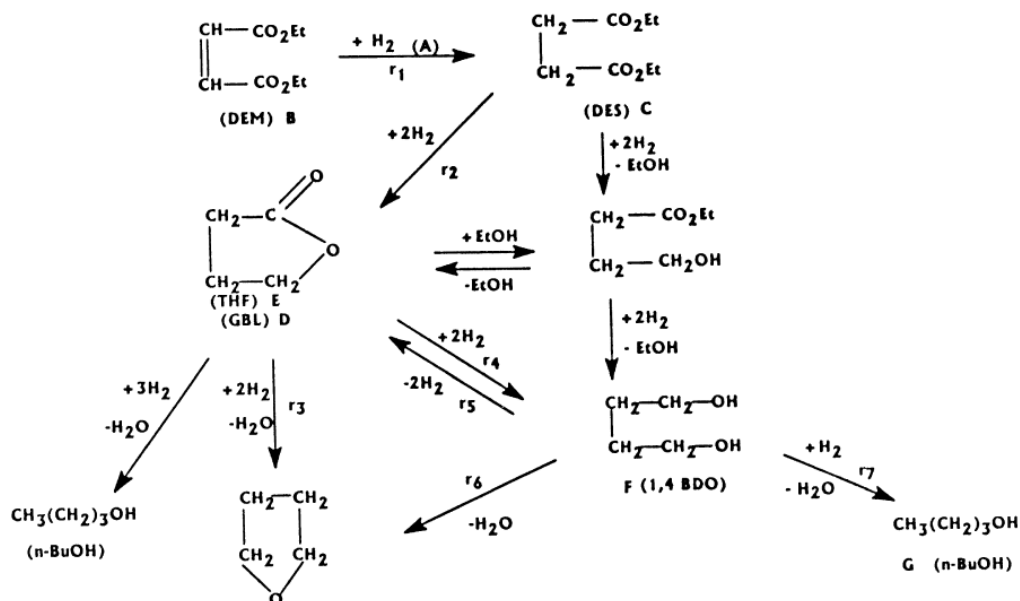


Figure 1.19: Schéma réactionnel proposé par Chaudhari *et al.* pour l'établissement d'un modèle cinétique (copié de [204]).

D'après ce schéma, des équations de vitesse de type Langmuir-Hinshelwood ont été proposées pour représenter la cinétique intrinsèque des différentes étapes du mécanisme. Leurs résultats ont montré un bon accord entre les concentrations modélisées et expérimentales (pour la GBL, le BDO et le THF) à 230 °C et 40 bar. Malheureusement, aucun calcul d'incertitude n'a été rapporté dans leur publication. De plus, les données expérimentales montrent des valeurs de concentrations sans dimension rendant le modèle impossible à tester.

Herrmann *et al.* [176] ont étudié la cinétique d'hydrogénation en phase liquide de l'anhydride maléique (MA) à l'aide d'un catalyseur cuivre-zinc dans un réacteur continu en étudiant l'effet de la concentration des réactifs ($0,3-1,8 \text{ mol.L}^{-1}$) et de la pression de l'hydrogène (30-90 bar). Au cours de cette réaction, les principaux produits formés étaient l'anhydride succinique issu de l'hydrogénation du MA, la GBL, le BDO issu de l'hydrogénation de la GBL et le THF. Dans le but de mieux comprendre cette réaction, les auteurs se sont également focalisé sur une étude de l'hydrogénation de GBL en BDO. Le modèle cinétique développé pour l'hydrogénation de GBL comprend un mécanisme en quatre étapes (Figure 1.20). La première, est l'adsorption de GBL, la deuxième est l'adsorption de l'hydrogène sur le même type de site actif selon la théorie de l'adsorption de Langmuir. La troisième étape est la formation d'un intermédiaire adsorbé (I-s) dans la réaction de GBL et l'hydrogène. Cet intermédiaire se combine alors avec

l'hydrogène adsorbé pour former de BDO en phase liquide. Les réactions de ce mécanisme sont présentées dans la Figure 1.20 :

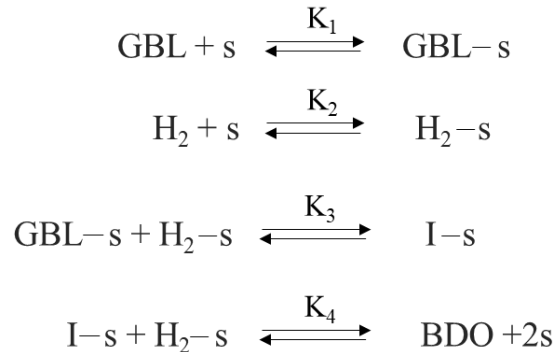


Figure 1.20: mécanisme proposé par Herrmann *et al.* [176] pour l'établissement d'un modèle cinétique.

Le mécanisme décrit se traduit par l'équation de vitesse (1.9) en supposant l'étape 4 comme l'étape déterminante de la vitesse.

$$r = \frac{k_3 K_1 K_2 \left(C_{\text{GBL}} C_{\text{H}_2} - \frac{C_{\text{BDO}}}{K_e C_{\text{H}_2}} \right)}{\left(1 + K_1 C_{\text{GBL}} + K_2 C_{\text{H}_2} + \frac{C_{\text{BDO}}}{C_{\text{H}_2} K_2 K_4} \right)^2} \quad (1.9)$$

Les mesures cinétiques ont été effectuées en variant la concentration de GBL (0,3-1,8 mol/L) et la pression du réacteur (30-90 bar) à température constante de 210 °C. L'ajustement obtenu est satisfaisant pour des concentrations plus élevées de GBL (>1 mol/L), tandis que les calculs pour de petites concentrations entraînent des écarts remarquables.

Les valeurs des constantes cinétiques et d'équilibre sont présentées dans le Tableau 1.12:

k_3 (mol/L.s)	K_1 (L/mol)	K_2 (L/mol)	K_e (L ² /mol ²)	K_4 (mol/L)
$3,20 \times 10^{-3} \pm 2,10 \times 10^{-3}$	$0,82 \pm 0,58$	$1,12 \pm 1,29$	$207,5 \pm 3325,6$	$143,0 \pm 10442,2$

Tableau 1.12: Paramètres du modèle cinétique d'hydrogénation en phase liquide de GBL en BDO proposé par Herrmann *et al.* [176].

La thèse de doctorat rédigée par Küksal [155] de l'université d'Erlangen portait sur l'étude de l'hydrogénation de l'anhydride maléique en phase liquide sous 240 °C et 80 bar et en présence d'un catalyseur cuivre/zinc, dans laquelle l'hydrogénation de GBL en BDO a été réalisée en étudiant l'influence du rapport cuivre/zinc du catalyseur sur la cinétique de la réaction. Il a proposé le schéma réactionnel présenté dans la Figure 1.21.

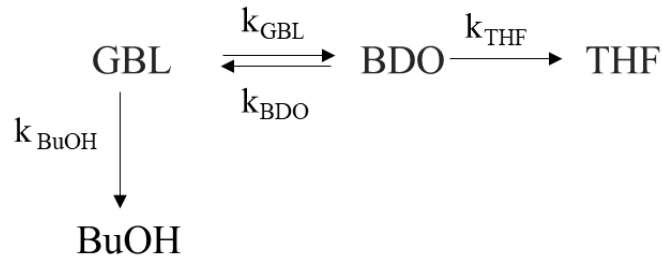


Figure 1.21: Schéma réactionnel proposé par Küksal [155] pour l'établissement d'un modèle cinétique pour la déshydrogénation de BDO.

D'après ce schéma réactionnel qui montre la formation de BDO, du THF et du BuOH, un modèle cinétique, basé sur des ordres 1 par rapport à chaque composé liquide et nul vis-à-vis de l'hydrogène, a été proposé comme suit :

$$r_{GBL} = -k_{GBL}C_{GBL}C_{H_2} + k_{BDO}C_{BDO} - k_{BuOH}C_{GBL} \quad (1.10)$$

$$r_{BDO} = -k_{THF}C_{BDO} - k_{BDO}C_{BDO} + k_{GBL}C_{GBL} \quad (1.11)$$

$$r_{THF} = k_{THF}C_{BDO} \quad (1.12)$$

$$r_{BuOH} = k_{BuOH}C_{GBL} \quad (1.13)$$

Les mesures cinétiques ont été effectuées en variant les teneurs en cuivre-zinc (10-90%). La comparaison entre les prédictions du modèle et les données expérimentales a présenté un accord satisfaisant.

1.5.2. Modèles cinétiques de déshydrogénation de BDO

Seuls deux articles traitent de la cinétique de la déshydrogénation de BDO. Parmi ces deux articles, Ichikawa *et al.* [174] visent à expliquer le mécanisme de la réaction et à développer un modèle cinétique de la réaction. L'autre article, écrit par Javaid *et al.* [205], est basé sur les données expérimentales d'Ichikawa *et al.* [174] afin d'extrapoler un modèle simple en une loi

d'Arrhenius. Ainsi, un seul article présente des données expérimentales exploitables pour établir un modèle cinétique pour la déshydrogénation de BDO sur un catalyseur cuivre-zinc.

Ichikawa *et al.* [174] ont utilisé un catalyseur $\text{CuO}:\text{ZnO}:\text{ZrO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ pour leur étude. La portée de leur étude était de déterminer le mécanisme réactionnel de la déshydrogénation en phase gazeuse de BDO en GBL. Ils ont observé la formation de 2-hydroxytétrahydrofurane (2-HTHF) comme intermédiaire de la réaction. Ainsi, Ichikawa *et al.* [174] ont proposé le mécanisme de réaction présenté dans la Figure 1.22.

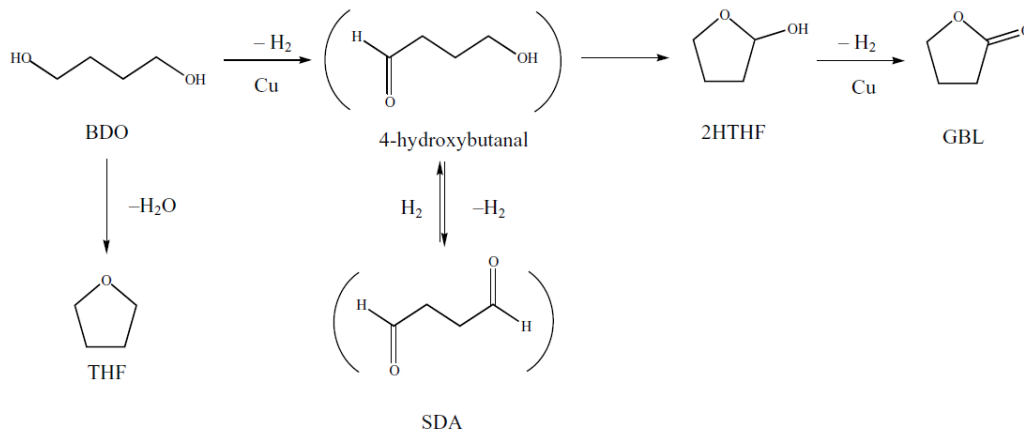


Figure 1.22: Schéma réactionnel proposé par Ichikawa *et al.* [174] pour l'établissement d'un modèle cinétique pour la déshydrogénation de BDO.

Le modèle cinétique présenté dans cet article représente un schéma de réaction en deux étapes (Figure 1.23), chaque réaction étant décrite par une loi d'ordre 1 (équation (1.14-1.16)) :



Figure 1.23: Schéma réactionnel en deux étapes proposé par Ichikawa *et al.* [174] pour l'établissement d'un modèle cinétique pour la déshydrogénation de BDO.

$$x_{\text{BDO}} = \exp(-k_1 t) \quad (1.14)$$

$$x_{2\text{HTHF}} = \left(\frac{k_1}{k_1 - k_2} \right) [\exp(-k_2 t) - \exp(-k_1 t)] \quad (1.15)$$

$$x_{\text{GBL}} = 1 - x_{\text{BDO}} - x_{2\text{HTHF}} \quad (1.16)$$

Une comparaison entre les prédictions du modèle et les données expérimentales a présenté un bon accord. Cependant, le modèle ne permet pas l'extrapolation en température. Pour cette raison, Javaid *et al.* [205] ont utilisé une approche beaucoup plus simple pour construire un modèle dépendant de la température. Le modèle de Javaid *et al.* [205] ne comporte qu'une seule étape (réaction de la Figure 1.24) et donc une seule équation (1.17) qui modélise la réaction de BDO en GBL. La constante cinétique a été ajustée par la loi d'Arrhenius avec les données d'Ichikawa *et al.* [174].

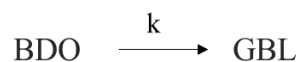


Figure 1.24: Schéma réactionnel en une étape proposé par Javaid *et al.* [205] pour l'établissement d'un modèle cinétique pour la déshydrogénation de BDO.

$$k = 4,57 \cdot 10^{17} \exp\left(-\frac{5800}{T(^{\circ}\text{C})}\right) \quad (\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}) \quad (1.17)$$

Les modèles cinétiques existant dans la littérature sont peu nombreux. Toutes les publications modélisant l'hydrogénation de GBL en phase liquide ont montré un accord satisfaisant entre les données expérimentales et modélisées. Mais tous ces modèles ne sont pas extrapolables en température. Par conséquent, ces modèles sont difficilement applicables dans un contexte de procédé, où la sensibilité de la réaction à la température peut imposer des défis de conception. On peut toutefois citer le travail de Chaudhari *et al.* [204] qui ont considéré l'extrapolation du modèle cinétique en température mais qui n'ont pas reporté de calculs d'incertitudes. De plus, les données expérimentales présentées montrent des valeurs de concentrations sans dimension rendant le modèle impossible à tester.

1.6. Modèles de réacteur proposés dans la littérature pour l'hydrogénation de GBL et la déshydrogénation de BDO

Dans la littérature, il n'existe pas d'étude sur la modélisation et la simulation des réacteurs pour le stockage/déstockage d'hydrogène par des LOHC en phase liquide. Toutefois, Herrmann *et al.* [206] ont étudié les performances d'un réacteur tubulaire à colonne à bulles pour la réaction

d'hydrogénation d'anhydride maléique en GBL et en BDO en utilisant un catalyseur à base de cuivre ($50_{\text{mol}}\% \text{Cu}-50_{\text{mol}}\% \text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$). Le diamètre interne et la hauteur du réacteur sont de 30 et 600 mm, respectivement. Le réacteur est triphasique constitué d'une phase liquide, gazeuse (H_2) et solide (catalyseur). Les bilans massiques pour les phases du réacteur sont basés sur des volumes élémentaires comme le montre la Figure 1.25:

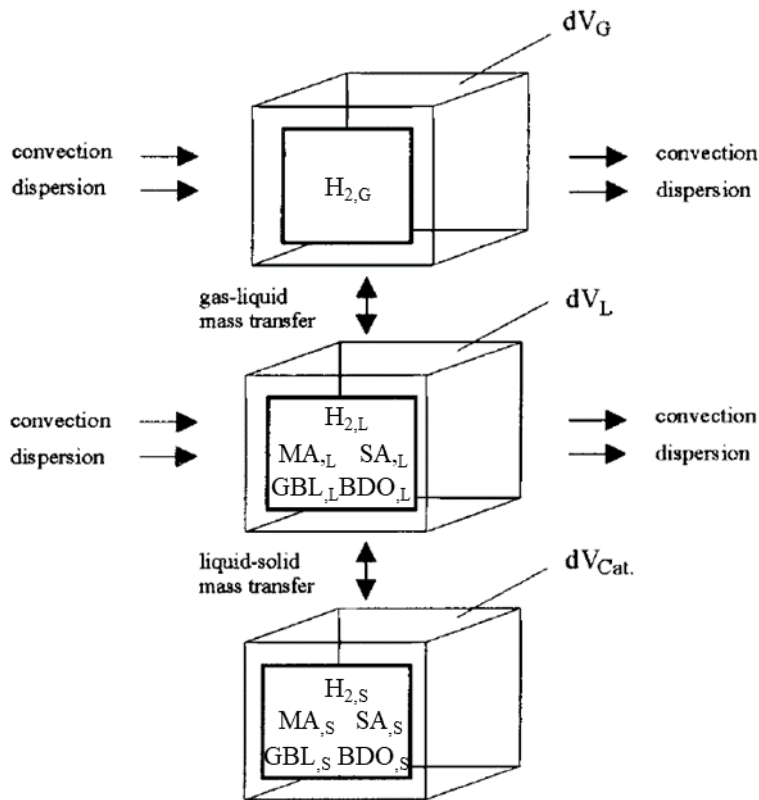


Figure 1.25: Volumes élémentaires de la phase gazeuse (dV_G), liquide (dV_L) et solide (catalyseur) ($dV_{\text{Cat.}}$) utilisés pour les bilans de matière sur l'hydrogénation de l'anhydride maléique dans un réacteur à colonne à bulles [206] (les indices G et L représentent les phases gazeuse et liquide, respectivement).

La modélisation du réacteur a été réalisée en régime stationnaire. De plus, les auteurs ont supposé que : le lit catalytique est isotherme, les gradients de température entre le liquide et la surface du catalyseur ainsi qu'à l'intérieur de pastilles de catalyseur sont négligeables et les pertes de pression dans le lit catalytique sont négligeables.

Le modèle de réacteur appliqué est un modèle hétérogène, unidimensionnel (1D) et isotherme. Le transport de matière dans les deux phases fluides (liquide, gaz) est supposé être basé sur la convection et la dispersion. Le transfert de matière gaz-liquide et liquide-solide est considéré à

l'aide des coefficients de transfert de matière correspondants k_{LaB} et k_{sa_p} et le transfert de matière gaz-solide a été négligé en raison du mouillage des particules de catalyseur. Ces coefficients ont été calculés à l'aide des équations de Reiss [207] et Specchia *et al.* [208]. Les coefficients de diffusion moléculaire ont été calculés avec l'équation de Wilke-Chang (Wilke et Chang) [209]. Le coefficient de dispersion axiale de la phase liquide ($D_{ax,L}$) et la rétention liquide (ε_L) ont été déterminés selon Stiegel et Shah [210], et le coefficient de dispersion de la phase gazeuse ($D_{ax,G}$) a été estimé par une corrélation de Hofmann [211]. La perte de pression a été estimée par la corrélation de Turpin et Huntington [212]. La rétention de la phase gazeuse (ε_G) a été calculée par l'équation (1.18).

$$\varepsilon_G = \varepsilon_T - \varepsilon_L \quad (1.18)$$

où ε_T est la rétention totale des phases gazeuse et liquide et est déterminée à partir de la densité du lit de catalyseur (ρ_{lit}) et de la densité apparente des pastilles de catalyseur (ρ_{cata}) selon l'équation (1.19).

$$\varepsilon_T = 1 - \frac{\rho_{lit}}{\rho_{cata}} \quad (1.19)$$

Les valeurs ρ_{lit} et ρ_{cata} ont été déterminées expérimentalement. Le modèle de réacteur a ainsi été décrit par les équations suivantes :

Phase gazeuse :

$$0 = -u_G \frac{dC_{H_2,G}}{dz} + D_{ax,G} \varepsilon_G \frac{d^2 C_{H_2,G}}{dz^2} - k_L a_B (C_{H_2,L}^* - C_{H_2,L}) \quad (1.20)$$

Phase liquide :

$$0 = -u_L \frac{dC_{H_2,L}}{dz} + D_{ax,L} \varepsilon_L \frac{d^2 C_{H_2,L}}{dz^2} + (k_L a_B)_i \times (C_{H_2,L}^* - C_{H_2,L}) - (k_s a_p)_{H_2} (C_{H_2,L} - C_{H_2,S}) \quad (1.21)$$

Phase liquide :

$$0 = -u_L \frac{dC_{i,L}}{dz} + D_{ax,L} \varepsilon_L \frac{d^2 C_{i,L}}{dz^2} - (k_s a_p)_i (C_{i,L} - C_{i,S}) \quad (1.22)$$

i: autres composés

Phase liquide :

$$0 = (k_s a_p)_i (C_{i,L} - C_{i,S}) + w r_{m,eff,i}(C_{i,S}) \quad (1.23)$$

Avec, z est la distance axiale du réacteur ; u_G et u_L sont les vitesses superficielles de la phase gazeuse et liquide, respectivement, ; l'indice S représente la surface externe du catalyseur et $r_{m,eff,i}$ est la vitesse de formation ou de consommation de l'espèce i par rapport à la masse m de catalyseur. Le liquide à l'entrée du réacteur est supposé saturé en hydrogène, pour cela, l'équation suivante a été utilisée pour la concentration en hydrogène en phase liquide :

$$C_{H_2,0,L} = \frac{C_{H_2,0,G}}{H} \quad (1.24)$$

H : coefficient d'Henry

Les paramètres du modèle de réacteur ont été calculés à l'aide des corrélations présentées dans le Tableau 1.13:

parameter	correlation	reference
u_G	$u_G = \frac{V_G}{A}$	
u_L	$u_L = \frac{V_L}{A}$	
$D_{ax,G}$	$D_{ax,G} = (6.02 \times 10^2) Re_G^{0.12} Re_L^{0.55} \nu_L$	[211]
$D_{ax,L}$	$Pe_{ax,L} = \frac{u_L d_p}{D_{ax,L}} = \epsilon_L 0.128 Re_L^{0.245} Re_G^{-0.16} (a_S d_p)^{0.53}$	[210]
ϵ_L	$\epsilon_L = \epsilon_T 1.47 Re_L^{0.11} Re_G^{0.19} (a_S d_p)^{-0.41}$	[210]
ϵ_T	$\epsilon_T = 1 - \frac{\rho_{bed}}{\rho_{cat}}$	
$k_L a_B$	$k_L a_B = (5.48 \times 10^{-3}) \left(u_L \frac{\Delta p}{H_{react.}} \right)^{0.5}$	[207]
$\frac{\Delta p}{H_{react.}}$	$\frac{\Delta p}{H_{react.}} = \frac{2 f_{CL} u_G^2 \rho_G}{d_{pe}}$	[212]
k_s	$k_s = \left(0.48 \ln \left(\frac{Re_G \times 10^2}{Re_L} \right) - 0.03 \left[\ln \left(\frac{Re_G \times 10^2}{Re_L} \right) \right]^2 - 0.3 \right) \frac{D_{12} Sh_0}{d_p}$	[208]
Sh_0	$Sh_0 = (2.14 Re_L^{0.5} + 0.99) \left(\frac{\eta_L}{\rho_L D_{12}} \right)^{0.333}$	[208]
D_{12}	$D_{12} = (7.4 \times 10^{-10}) \frac{T(XM_{Solvent})^{0.5}}{\eta_{Solvent} V_{K_p}^{0.6}}$	[209]

Tableau 1.13: Corrélations utilisées pour le calcul des paramètres du modèle du réacteur développé par Hermann *et al.* [206].

Dans leur travail, l'influence de certains paramètres a été étudiée, tels que la température (230-250 °C, la pression (90-150 bar) et la taille des particules (0,5-2,0 mm). La comparaison entre les données expérimentales et le modèle de réacteur a montré un bon accord. Cependant, dans leur modèle de réacteur, le lit catalytique est supposé isotherme et les phénomènes hydrodynamiques ne sont pas étudiés.

1.7. Conclusion du premier chapitre

L'ensemble des études sur le stockage d'hydrogène montre l'importance des liquides organiques transporteurs d'hydrogène (LOHC) pour pouvoir stocker de l'énergie sous forme chimique. Dernièrement, l'utilisation du DBT a attiré l'attention des chercheurs parce qu'il présente de bonnes capacités de stockage d'hydrogène. Cependant, ce système est coûteux et énergivore. Il nécessite également l'utilisation de catalyseurs à base de métaux nobles, l'enthalpie de déshydrogénation est élevée et le DBT, ainsi que les autres LOHC aromatiques sont dérivés de produits pétroliers. Dans ce contexte, un nouveau couple de molécules GBL/BDO a été proposé par le CEA [144] en tant que LOHC. Les liquides organiques GBL et BDO peuvent être issues des ressources renouvelables, disponibles avec un coût raisonnable. L'enthalpie de déshydrogénation correspondante est inférieure à celle du DBT. De plus, le BDO possède une viscosité dynamique beaucoup plus faible que celle du H18-DBT. Toutefois, ce couple possède une plus faible teneur massique en hydrogène.

La littérature montre que les réactions d'hydrogénation de GBL et les réactions de déshydrogénation de BDO peuvent s'effectuer en phase liquide ou gazeuse dans un réacteur batch ou continu en présence de catalyseurs hétérogènes à base de cuivre supporté. Ces derniers conduisent à de bons rendements par rapport à ceux à base de métaux nobles ou aux catalyseurs homogènes. L'addition de certains métaux au cuivre, tel que le zinc et le cobalt, conduit à une amélioration de l'activité catalytique en augmentant la dispersion de cuivre.

Différents paramètres ont une influence sur le rendement des réactions d'hydrogénation de GBL et de déshydrogénation de BDO, comme, la température, la pression, la vitesse spatiale, la composition du catalyseur et l'acidité du catalyseur. Il a été montré dans la littérature que le support ne doit pas contenir des sites acides forts afin de limiter la formation de sous-produits. Certaines études montrent que, dans le cas d'utilisation d'un support qui possède des sites acides comme l'alumine, l'ajout de certains éléments peut diminuer l'acidité du catalyseur et donc inhiber les réactions secondaires et empêcher la production des sous-produits indésirables.

Des mécanismes réactionnels pour les réactions d'hydrogénation de GBL et de déshydrogénation de BDO ont été proposés dans quelques publications. Ces mécanismes ont servi de base aux études de la cinétique de la réaction d'hydrogénation de GBL en phases gaz et liquide et en phase gaz pour la réaction de déshydrogénation de BDO. La plupart de ces études ont pris en compte les réactions de formation de THF ou de BuOH comme sous-produits.

Enfin, un modèle de réacteur développé par Hermann a été décrit pour la réaction d'hydrogénation de l'anhydride maléique.

1.8. Objectifs du travail

L'objectif principal de la thèse est de valider l'utilisation du couple GBL/BDO en tant que LOHC dans un réacteur unique pour le stockage stationnaire de l'hydrogène, en utilisant le même catalyseur (à base de cuivre) dans les deux réactions d'hydrogénation de GBL et de déshydrogénation de BDO avec des sélectivités très élevées afin de pouvoir réaliser plusieurs cycles. Il apparaît également important d'effectuer ces réactions en phase liquide afin d'éviter l'étape de vaporisation des produits qui nécessite un supplément d'énergie et en travaillant sans solvant afin de pouvoir suivre la réaction dans son état réel et d'éviter l'étape supplémentaire de séparation du solvant complexe et coûteuse pour une application industrielle. De plus, l'effet du solvant n'est généralement pas bien compris car il peut participer au mécanisme de réaction et ses impuretés peuvent également avoir un impact sur l'activité catalytique et la sélectivité. En outre, le solvant peut fortement affecter la solubilité et la diffusion de l'hydrogène dans la phase liquide. Par conséquent, un criblage du catalyseur effectué avec l'utilisation de solvant peut conduire à une sélection incorrecte des catalyseurs pour une utilisation dans des conditions réelles, dans lesquelles des LOHC purs sont considérés. En particulier, les objectifs du travail sont les suivants :

- Le premier objectif est de synthétiser des catalyseurs à base de cuivre supportés sur des oxydes métalliques à différentes acido-basicités afin de pouvoir étudier l'effet de ce paramètre sur l'activité catalytique et la sélectivité. De plus, l'addition de cobalt semble également prometteuse et sera étudiée. Ces catalyseurs seront caractérisés par différentes techniques dans le but d'établir des liens entre certaines propriétés et leur activité et sélectivité. Ces catalyseurs seront ensuite testés dans un réacteur semi-batch et leurs performances seront comparées entre eux et avec celles d'un catalyseur commercial à base de cuivre. Le but de cette partie est de sélectionner un catalyseur performant dans la réaction d'hydrogénation de GBL et de déshydrogénation de BDO.
- Le deuxième objectif est de développer des modèles cinétiques qui décrivent le comportement des réactions d'hydrogénation de GBL et de déshydrogénation de BDO

dans différentes conditions. Les deux modèles doivent pouvoir prédire les concentrations des différents produits de la réaction au cours du temps à différentes températures.

- L'objectif final est de simuler le comportement d'un réacteur continu pour l'hydrogénation de GBL et la déshydrogénation de BDO dans différentes conditions de fonctionnement. Pour cela, un modèle numérique du réacteur catalytique pour les deux réactions doit être développé. Ce modèle comprend l'étude de la quantité de mouvement, le transfert de matière et le transfert de chaleur en implémentant les modèles cinétiques établis pour les deux réactions. Enfin, des tests expérimentaux en réacteur continu seront présentés afin de valider le modèle du réacteur sur la base des résultats expérimentaux.

Les méthodes expérimentales seront présentées au chapitre 2. Cette section comprend les outils expérimentaux mis en œuvre pour réaliser les réactions d'hydrogénation de GBL et de déshydrogénation de BDO, les protocoles de synthèse de différents catalyseurs, les techniques de caractérisation et les méthodes analytiques et exploitation des données.

Le chapitre 3 présente les résultats de la synthèse et la caractérisation d'une série de catalyseurs de cuivre supporté ainsi que les résultats des tests catalytiques réalisés en réacteur semi-batch en étudiant certains facteurs influençant les réactions d'hydrogénation de GBL et de déshydrogénation de BDO. Le but de ce chapitre est de sélectionner un catalyseur qui présente une importante activité et sélectivité pour les deux réactions.

Le chapitre 4 décrira le développement des modèles cinétiques pour les réactions d'hydrogénation de GBL et de déshydrogénation de BDO à travers des tests expérimentaux en réacteur semi-batch.

Enfin le chapitre 5 représentera la validation du modèle réacteur à travers une modélisation d'un réacteur tubulaire continu et des tests expérimentaux en réacteur à lit fixe catalytique.

1.9. Références du chapitre 1

- [1] D. Langohr, “A study on hydrogen storage through adsorption in nanostructured carbons,” p. 243, 2005.
- [2] “Ministère de la transition écologique et solidaire. Plan de déploiement de l’hydrogène pour la transition énergétique.” 2022.
- [3] G. Şefkat and M. A. Özel, “Experimental and numerical study of energy and thermal management system for a hydrogen fuel cell-battery hybrid electric vehicle,” *Energy*, vol. 238, p. 121794, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.energy.2021.121794.
- [4] S. Foorginezhad, M. Mohseni-Dargah, Z. Falahati, R. Abbassi, A. Razmjou, and M. Asadnia, “Sensing advancement towards safety assessment of hydrogen fuel cell vehicles,” *J. Power. Sources*, vol. 489, p. 229450, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.jpowsour.2021.229450.
- [5] O. Bethoux, “Hydrogen Fuel Cell Road Vehicles: State of the Art and Perspectives.,” 2020, doi: 10.3390/en13215843.
- [6] J. Van Mierlo and G. Maggetto, “Fuel Cell or Battery: Electric Cars are the Future,” *Fuel Cells*, vol. 7, no. 2, pp. 165–173, Apr. 2007, doi: 10.1002/fuce.200600052.
- [7] H. P. Neitzke, S. Moser, S. Kleinhüchelkotten, A. Lannen, and M. Bilharz, “Gute Absichten, hoher CO₂-Ausstoss: Die Rolle von Privathaushalten in reichen Ländern Good intentions, big footprints: Facing household energy use in rich countries,” 2016, doi: 10.7892/BORIS.89610.
- [8] I. Kheirbek, J. Haney, S. Douglas, K. Ito, and T. Matte, “The contribution of motor vehicle emissions to ambient fine particulate matter public health impacts in New York City: a health burden assessment,” *Environ Health*, p. 89, Dec. 2016, doi: 10.1186/s12940-016-0172-6.
- [9] Y. Yang, J. Li, X. Sun, and J. Chen, “Measuring external oil supply risk: A modified diversification index with country risk and potential oil exports,” *Energy*, vol. 68, pp. 930–938, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.energy.2014.02.091.
- [10] “ENEA Consulting. Application des systèmes hydrogène pour les besoins du développement à horizon 2020-2025.,” 2011.
- [11] N. Bento, “La transition vers une économie de l’hydrogène: infrastructures et changement technique,” 2010.

- [12] E. Tzimas and Europäische Kommission, Eds., *Hydrogen storage: state-of-the-art and future perspective*. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 2003.
- [13] A. C. Dillon and M. J. Heben, "Hydrogen storage using carbon adsorbents: past, present and future:," *Appl. Phys. Mater. Sci. Process*, vol. 72, no. 2, pp. 133–142, Feb. 2001, doi: 10.1007/s003390100788.
- [14] S. Satyapal, J. Petrovic, C. Read, G. Thomas, and G. Ordaz, "The U.S. Department of Energy's National Hydrogen Storage Project: Progress towards meeting hydrogen-powered vehicle requirements," *Catal. Today*, vol. 120, no. 3–4, pp. 246–256, Feb. 2007, doi: 10.1016/j.cattod.2006.09.022.
- [15] "L'Association Française pour l'Hydrogène et les Piles à Combustible. Stockage de l'hydrogène sous forme de gaz comprimé.," www.AFHYPAC.org, 2016.
- [16] G. Pourcelly, "Stockage de l'hydrogène, Piles à combustibles.," www.cnrs.fr, 2013.
- [17] C. Djafar, "Gestion énergétique d'un ensemble réservoir d'hydrogène à hydrure et une pile à combustible PEM. Thèse de Doctorat, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard," 2019.
- [18] R. McCarty, J. Hord, and H. Roder, *Selected Properties of Hydrogen (Engineering Design Data)*, Center for Chemical Engineering, National Engineering Laboratory. 1981.
- [19] F. Wetzel, "Improved handling of liquid hydrogen at filling stations: Review of six years' experience," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 23, no. 5, pp. 339–348, May 1998, doi: 10.1016/S0360-3199(97)00064-5.
- [20] Á. Berenguer-Murcia, J. P. Marco-Lozar, and D. Cazorla-Amorós, "Hydrogen Storage in Porous Materials: Status, Milestones, and Challenges," *Chem. Rec.*, vol. 18, no. 7–8, pp. 900–912, Jul. 2018, doi: 10.1002/tcr.201700067.
- [21] Y. Xia, Z. Yang, and Y. Zhu, "Porous carbon-based materials for hydrogen storage: advancement and challenges," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 33, p. 9365, 2013, doi: 10.1039/c3ta10583k.
- [22] H. W. Langmi, J. Ren, B. North, M. Mathe, and D. Bessarabov, "Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks: A Review," *Electrochimica Acta*, vol. 128, pp. 368–392, May 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2013.10.190.
- [23] J. Germain, J. M. J. Fréchet, and F. Svec, "Nanoporous Polymers for Hydrogen Storage," *Small*, vol. 5, no. 10, pp. 1098–1111, May 2009, doi: 10.1002/sml.200801762.
- [24] J. Weitkamp, M. Fritz, and S. Ernst, "Zeolites as media for hydrogen storage.," in *Proceedings from the Ninth International Zeolite Conference*, R. von Ballmoos, J. B.

- Higgins, and M. M. J. Treacy, Eds. Butterworth-Heinemann, 1993, pp. 11–19. doi: 10.1016/B978-1-4832-8383-8.50086-6.
- [25] T. S. Blankenship, N. Balahmar, and R. Mokaya, “Oxygen-rich microporous carbons with exceptional hydrogen storage capacity,” 2017, doi: 10.1038/s41467-017-01633-x.
- [26] D. P. Broom, C. J. Webb, K. E. Hurst, P. A. Parilla, T. Gennett, C. M. Brown, R. Zacharia, E. Tylianakis, E. Klontzas, G. E. Froudakis, Th. A. Steriotis, P. N. Trikalitis, D. L. Anton, B. Hardy, D. Tamburello, C. Corgnale, B. A. van Hassel, D. Cossement, R. Chahine, and M. Hirscher, “Outlook and challenges for hydrogen storage in nanoporous materials,” *Appl. Phys. A*, vol. 122, no. 3, p. 151, Mar. 2016, doi: 10.1007/s00339-016-9651-4.
- [27] T. S. Blankenship and R. Mokaya, “Cigarette butt-derived carbons have ultra-high surface area and unprecedented hydrogen storage capacity,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 10, no. 12, pp. 2552–2562, 2017, doi: 10.1039/C7EE02616A.
- [28] A. F. Dalebrook, W. Gan, M. Grasmann, S. Moret, and G. Laurency, “Hydrogen storage: beyond conventional methods,” *Chem. Commun.*, vol. 49, no. 78, p. 8735, 2013, doi: 10.1039/c3cc43836h.
- [29] K. Müller, “Technologies for the Storage of Hydrogen Part 1: Hydrogen Storage in the Narrower Sense,” *CBEN*, p. cben.201900009, May 2019, doi: 10.1002/cben.201900009.
- [30] A. H. Zeaiter, “Caractérisation et modélisation du comportement des alliages TiFe dédiés au stockage solide d’hydrogène. : Application à l’amélioration des performances d’un réservoir à hydrures métalliques,” Thèse de doctorat. Université de Bourgogne franche-comité, 2017.
- [31] I. Bürger, M. Dieterich, C. Pohlmann, L. Röntzsch, and M. Linder, “Standardized hydrogen storage module with high utilization factor based on metal hydride-graphite composites,” *J. Power. Sources*, vol. 342, pp. 970–979, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.12.108.
- [32] B. Sakintuna, F. Lamaridarkrim, and M. Hirscher, “Metal hydride materials for solid hydrogen storage,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 32, no. 9, pp. 1121–1140, Jun. 2007, doi: 10.1016/j.ijhydene.2006.11.022.
- [33] N. A. A. Rusman and M. Dahari, “A review on the current progress of metal hydrides material for solid-state hydrogen storage applications,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 41, no. 28, pp. 12108–12126, Jul. 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.05.244.
- [34] W. A. Amos, “Costs of Storing and Transporting Hydrogen,” *NREL/TP-570-25106*, ON: DE00006574, 6574, Jan. 1999. doi: 10.2172/6574.

- [35] A. Züttel, “Materials for hydrogen storage,” *Mater. Today*, vol. 6, no. 9, pp. 24–33, Sep. 2003, doi: 10.1016/S1369-7021(03)00922-2.
- [36] E. I. Gkanas and S. S. Makridis, “Effective thermal management of a cylindrical MgH₂ tank including thermal coupling with an operating SOFC and the usage of extended surfaces during the dehydrogenation process,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 41, no. 13, pp. 5693–5708, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.01.165.
- [37] K. Naito, T. Matsunami, K. Okuno, M. Matsuoka, and C. Iwakura, “Electrochemical characteristics of hydrogen storage alloys modified by electroless nickel coatings,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 24, no. 8, pp. 808–813, Aug. 1994, doi: 10.1007/BF00578099.
- [38] B. H. Liu and J. Y. Lee, “The electrochemical activation and surface properties of Zr-based AB₂ metal hydride electrodes,” *J. Alloys Compd.*, vol. 255, no. 1–2, pp. 43–49, Jun. 1997, doi: 10.1016/S0925-8388(96)02875-7.
- [39] J. Ott, F. Pontzen, E. Fiedler, G. Grossmann, D. B. Kersebohm, G. Weiss, and C. Witte, “Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry. Livre,” Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012, p. a16_465.pub3. doi: 10.1002/14356007.a16_465.pub3.
- [40] A. Goeppert, M. Czaun, J. P. Jones, G. Surya Prakash, and G. A. Olah, “Recycling of carbon dioxide to methanol and derived products – closing the loop,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 23, pp. 7995–8048, Jun. 2014, doi: 10.1039/C4CS00122B.
- [41] L. Guczi and A. Erdöhelyi, Eds., *Catalysis for alternative energy generation*. Livre, 1st ed. Springer, 2012.
- [42] O. Özcan and A. N. Akın, “Thermodynamic analysis of methanol steam reforming to produce hydrogen for HT-PEMFC: An optimization study,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 44, no. 27, pp. 14117–14126, May 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.12.211.
- [43] L. K. Rihko-Struckmann, A. Peschel, R. Hanke-Rauschenbach, and K. Sundmacher, “Assessment of Methanol Synthesis Utilizing Exhaust CO₂ for Chemical Storage of Electrical Energy,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, no. 21, pp. 11073–11078, Nov. 2010, doi: 10.1021/ie100508w.
- [44] M. Pérez-Fortes, J. C. Schöneberger, A. Boulamanti, and E. Tzimas, “Methanol synthesis using captured CO₂ as raw material: Techno-economic and environmental assessment,” *Appl. Energy*, vol. 161, pp. 718–732, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.apenergy.2015.07.067.
- [45] N. Richards, J. Needels, and P. Erickson, “Autothermal-reformation enhancement using a stratified-catalyst technique,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 42, no. 41, pp. 25914–25923, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.08.050.

- [46] Z. Jin Zhong, L. Jinghong, L. Yat, and Z. Yiping, Hydrogen generation, storage and utilization. 2014.
- [47] A. Klerke, C. H. Christensen, J. K. Nørskov, and T. Vegge, “Ammonia for hydrogen storage: challenges and opportunities,” *J. Mater. Chem.*, vol. 18, no. 20, p. 2304, 2008, doi: 10.1039/b720020j.
- [48] H. Liu, “Ammonia synthesis catalyst 100 years: Practice, enlightenment and challenge,” *Chin. J. Catal.*, vol. 35, no. 10, pp. 1619–1640, Oct. 2014, doi: 10.1016/S1872-2067(14)60118-2.
- [49] N. Morlanés, W. Almaksoud, R. K. Rai, S. Ould-Chikh, M. M. Ali, B. Vidjayacoumar, B. E. Al-Sabban, K. Albahily, and J. M. Basset, “Development of catalysts for ammonia synthesis based on metal phthalocyanine materials,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 10, no. 3, pp. 844–852, 2020, doi: 10.1039/C9CY02326G.
- [50] M. Grasemann and G. Laurenczy, “Formic acid as a hydrogen source – recent developments and future trends,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 8, p. 8171, 2012, doi: 10.1039/c2ee21928j.
- [51] J. Artz, T. E. Müller, K. Thenert, J. Kleinekorte, R. Meys, A. Sternberg, A. Bardow, and W. Leitner, “Sustainable Conversion of Carbon Dioxide: An Integrated Review of Catalysis and Life Cycle Assessment,” *Chem. Rev.*, vol. 118, no. 2, pp. 434–504, Jan. 2018, doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00435.
- [52] M. Pérez-Fortes, J. C. Schöneberger, A. Boulamanti, G. Harrison, and E. Tzimas, “Formic acid synthesis using CO₂ as raw material: Techno-economic and environmental evaluation and market potential,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 41, no. 37, pp. 16444–16462, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.05.199.
- [53] K. Müller, K. Brooks, and T. Autrey, “Hydrogen Storage in Formic Acid: A Comparison of Process Options,” *Energy Fuels*, vol. 31, no. 11, pp. 12603–12611, Nov. 2017, doi: 10.1021/acs.energyfuels.7b02997.
- [54] “Chiyoda’s hydrogen supply business. www.chiyodacorp.com/en/service/spera-hydrogen/,” 2020.
- [55] P. M. Modisha, C. N. M. Ouma, R. Garidzirai, P. Wasserscheid, and D. Bessarabov, “The Prospect of Hydrogen Storage Using Liquid Organic Hydrogen Carriers,” *Energy Fuels*, vol. 33, no. 4, pp. 2778–2796, Apr. 2019, doi: 10.1021/acs.energyfuels.9b00296.
- [56] D. Teichmann, K. Stark, K. Müller, G. Zöttl, P. Wasserscheid, and W. Arlt, “Energy storage in residential and commercial buildings via Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC),” *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 10, p. 9044, 2012, doi: 10.1039/c2ee22070a.

- [57] P. K. E. Preuster, “Développement d’un réacteur pour la déshydrogénation de porteurs d’hydrogène chimique en tant que composante d’un système de stockage d’énergie décentralisé et stationnaire.,” 2017.
- [58] H. Wang, X. Zhou, and M. Ouyang, “Efficiency analysis of novel Liquid Organic Hydrogen Carrier technology and comparison with high pressure storage pathway,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 41, no. 40, pp. 18062–18071, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.08.003.
- [59] J. Andersson and S. Grönkvist, “Large-scale storage of hydrogen,” *I Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 44, no. 23, pp. 11901–11919, May 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.03.063.
- [60] Q. L. Zhu and Q. Xu, “Liquid organic and inorganic chemical hydrides for high-capacity hydrogen storage,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 2, pp. 478–512, 2015, doi: 10.1039/C4EE03690E.
- [61] N. Brückner, K. Obesser, A. Bösmann, D. Teichmann, W. Arlt, J. Dungs, and P. Wasserscheid, “Evaluation of Industrially Applied Heat-Transfer Fluids as Liquid Organic Hydrogen Carrier Systems,” *Chem. Sus. Chem.*, vol. 7, no. 1, pp. 229–235, Jan. 2014, doi: 10.1002/cssc.201300426.
- [62] P. T. Aakko-Saksa, C. Cook, J. Kiviaho, and T. Repo, “Liquid organic hydrogen carriers for transportation and storing of renewable energy – Review and discussion,” *J. Power Sources*, vol. 396, pp. 803–823, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.04.011.
- [63] D. Teichmann, W. Arlt, and P. Wasserscheid, “Liquid Organic Hydrogen Carriers as an efficient vector for the transport and storage of renewable energy,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 37, no. 23, pp. 18118–18132, Dec. 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.08.066.
- [64] U. Eberle, M. Felderhoff, and F. Schüth, “Chemical and Physical Solutions for Hydrogen Storage,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 48, no. 36, pp. 6608–6630, Aug. 2009, doi: 10.1002/anie.200806293.
- [65] M. Reuß, T. Grube, M. Robinius, P. Preuster, P. Wasserscheid, and D. Stolten, “Seasonal storage and alternative carriers: A flexible hydrogen supply chain model,” *Appl. Energy*, vol. 200, pp. 290–302, Aug. 2017, doi: 10.1016/j.apenergy.2017.05.050.
- [66] A. Shukla, S. Karmakar, and R. B. Biniwale, “Hydrogen delivery through liquid organic hydrides: Considerations for a potential technology,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 37, no. 4, pp. 3719–3726, Feb. 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.04.107.

- [67] R. Biniwale, S. Rayalu, S. Devotta, and M. Ichikawa, "Chemical hydrides: A solution to high capacity hydrogen storage and supply," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 33, no. 1, pp. 360–365, Jan. 2008, doi: 10.1016/j.ijhydene.2007.07.028.
- [68] S. Niaz, T. Manzoor, and A. H. Pandith, "Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 50, pp. 457–469, Oct. 2015, doi: 10.1016/j.rser.2015.05.011.
- [69] A. Bourane, M. Elanany, T. V. Pham, and S. P. Katikaneni, "An overview of organic liquid phase hydrogen carriers," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 41, no. 48, pp. 23075–23091, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.07.167.
- [70] H. Jorschick, P. Preuster, S. Dürr, A. Seidel, K. Müller, A. Bösmann, and P. Wasserscheid, "Hydrogen storage using a hot pressure swing reactor," *Energy Environ. Sci.*, vol. 10, no. 7, pp. 1652–1659, 2017, doi: 10.1039/C7EE00476A.
- [71] R. H. Crabtree, "Hydrogen storage in liquid organic heterocycles," *Energy Environ. Sci.*, vol. 1, no. 1, p. 134, 2008, doi: 10.1039/b805644g.
- [72] "Energy Storage with Liquid Organic Hydrogen Carriers," <https://www.framatome.com/>, 2016.
- [73] "Using LOHC technology to store energy.," www.h2-industries.com, 2020.
- [74] "Kick-off for construction and operation of the world's largest plant for storing green hydrogen in Liquid Organic Hydrogen Carrier.," 2021. <https://www.hydrogenious.net> (accessed Mar. 03, 2021).
- [75] N. Kariya, A. Fukuoka, and M. Ichikawa, "Efficient evolution of hydrogen from liquid cycloalkanes over Pt-containing catalysts supported on active carbons under 'wet-dry multiphase conditions,'" *Appl. Catal. Gen.*, vol. 233, no. 1–2, pp. 91–102, Jul. 2002, doi: 10.1016/S0926-860X(02)00139-4.
- [76] G. Cacciola, N. Giordano, and G. Restuccia, "Cyclohexane as a liquid phase carrier in hydrogen storage and transport," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 9, no. 5, pp. 411–419, 1984, doi: 10.1016/0360-3199(84)90062-4.
- [77] W. Wang, H. Liu, T. Wu, P. Zhang, G. Ding, S. Liang, T. Jiang, and B. Han, "Ru catalyst supported on bentonite for partial hydrogenation of benzene to cyclohexene," *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 355, pp. 174–179, Mar. 2012, doi: 10.1016/j.molcata.2011.12.013.
- [78] R. B. Biniwale, N. Kariya, and M. Ichikawa, "Dehydrogenation of Cyclohexane Over Ni Based Catalysts Supported on Activated Carbon using Spray-pulsed Reactor and Enhancement in Activity by Addition of a Small Amount of Pt," *Catal. Lett.*, vol. 105, no. 1–2, pp. 83–87, Nov. 2005, doi: 10.1007/s10562-005-8009-x.

- [79] J. V. Pande, A. Shukla, and R. B. Biniwale, "Catalytic dehydrogenation of cyclohexane over Ag-M/ACC catalysts for hydrogen supply," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 37, no. 8, pp. 6756–6763, Apr. 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.01.069.
- [80] Z. Xia, H. Lu, H. Liu, Z. Zhang, and Y. Chen, "Cyclohexane dehydrogenation over Ni-Cu/SiO₂ catalyst: Effect of copper addition," *Catal. Commun.*, vol. 90, pp. 39–42, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.catcom.2016.10.036.
- [81] N. Kariya, A. Fukuoka, T. Utagawa, M. Sakuramoto, Y. Goto, and M. Ichikawa, "Efficient hydrogen production using cyclohexane and decalin by pulse-spray mode reactor with Pt catalysts," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 247, no. 2, pp. 247–259, Jul. 2003, doi: 10.1016/S0926-860X(03)00104-2.
- [82] "INRS. Cyclohexane (FT 17). Généralités - Fiche toxicologique." 2010.
- [83] "Flixborough (Nypro UK) Explosion 1st June 1974." 2015.
- [84] S. Lin and M. Vannice, "Toluene Hydrogenation Over Supported Platinum Catalysts.," *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2008, doi: 10.1016/S0167-2991(08)64062-8.
- [85] J. W. Thybaut, M. Saeys, and G. B. Marin, "Hydrogenation kinetics of toluene on Pt/ZSM-22," *Chem. Eng. J.*, vol. 90, no. 1–2, pp. 117–129, 2002, doi: 10.1016/S1385-8947(02)00073-6.
- [86] S. Chytil, W. R. Glomm, E. Vollebakk, H. Bergem, J. Walmsley, J. Sjöblom, and E. A. Blekkan, "Platinum nanoparticles encapsulated in mesoporous silica: Preparation, characterisation and catalytic activity in toluene hydrogenation," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 86, no. 1–3, pp. 198–206, 2005, doi: 10.1016/j.micromeso.2005.06.037.
- [87] Z. Liu, J. Mi, Y. Yang, Y. Song, and L. Deng, "Synthesis of Pt-containing ordered mesoporous carbons and their catalysis for toluene hydrogenation," *Mater. Lett.*, vol. 65, no. 23–24, pp. 3548–3551, 2011, doi: 10.1016/j.matlet.2011.07.099.
- [88] V. V. Pushkarev, K. An, S. Alayoglu, S. K. Beaumont, and G. A. Somorjai, "Hydrogenation of benzene and toluene over size controlled Pt/SBA-15 catalysts: Elucidation of the Pt particle size effect on reaction kinetics," *J. Catal.*, vol. 292, pp. 64–72, 2012, doi: 10.1016/j.jcat.2012.04.022.
- [89] J. Chupin, NS. Gnep, S. Lacombe, and M. Guisnet, "Influence of the metal and of the support on the activity and stability of bifunctional catalysts for toluene hydrogenation," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 206, no. 1, pp. 43–56, 2001, doi: 10.1016/S0926-860X(00)00585-8.

- [90] J. L. Rousset, L. Stievano, F. J. C. S. Aires, C. Geantet, A. J. Renouprez, and M. Pellarin, "Hydrogenation of Toluene over γ -Al₂O₃-Supported Pt, Pd, and Pd–Pt Model Catalysts Obtained by Laser Vaporization of Bulk Metals," *J. Catal.*, vol. 197, no. 2, pp. 335–343, 2001, doi: 10.1006/jcat.2000.3083.
- [91] T. Salmi, S. Smeds, and L. Lindfors, "Kinetics of toluene hydrogenation on Ni/Al₂O₃ catalyst," p. 16, 1993, doi: 0009-2509/93.
- [92] A. Masalska, "Ni-loaded catalyst containing ZSM-5 zeolite for toluene hydrogenation," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 294, no. 2, pp. 260–272, 2005, doi: 10.1016/j.apcata.2005.07.039.
- [93] Á. Szegedi, M. Popova, V. Mavrodinova, M. Urbán, I. Kiricsi, and C. Minchev, "Synthesis and characterization of Ni-MCM-41 materials with spherical morphology and their catalytic activity in toluene hydrogenation," *Micropor. Mesopor. Mat.*, vol. 99, no. 1–2, pp. 149–158, 2007, doi: 10.1016/j.micromeso.2006.07.040.
- [94] G. M. S. ElShafei, T. Zaki, Gh. Eshaq, and M. Riad, "Studies of Ni/Kaolinite Catalysts for the Hydrogenation of Toluene," *Adsorpt. Sci. Technol.*, vol. 24, no. 10, pp. 833–849, 2006, doi: 10.1260/026361707781422031.
- [95] P. Kluson, J. Had, Z. Belohlav, and L. Cervený, "Selective hydrogenation of toluene over ruthenium catalysts prepared by the sol-gel method," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 149, no. 2, pp. 331–339, 1997, doi: 10.1016/S0926-860X(96)00278-5.
- [96] M. Zieliński and M. Wojciechowska, "Iridium supported on MgF₂–MgO as catalyst for toluene hydrogenation," *Catal. Commun.*, vol. 18, pp. 1–4, 2012, doi: 10.1016/j.catcom.2011.11.006.
- [97] R. Atsumi, K. Kobayashi, C. Xieli, T. Nanba, H. Matsumoto, K. Matsuda, and T. Tsujimura, "Effects of steam on toluene hydrogenation over a Ni catalyst," *Appl. Catal. Gen.*, p. 8, 2020, doi: 10.1016/j.apcata.2019.117374.
- [98] Y. Okada, E. Sasaki, E. Watanabe, S. Hyodo, and H. Nishijima, "Development of dehydrogenation catalyst for hydrogen generation in organic chemical hydride method," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 31, no. 10, pp. 1348–1356, Aug. 2006, doi: 10.1016/j.ijhydene.2005.11.014.
- [99] G. Zhu, B. Yang, and S. Wang, "Nanocrystallites-forming hierarchical porous Ni/Al₂O₃–TiO₂ catalyst for dehydrogenation of organic chemical hydrides," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 36, no. 21, pp. 13603–13613, Oct. 2011, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.07.112.
- [100] A. A. Shukla, P. V. Gosavi, J. V. Pande, V. P. Kumar, K. V. R. Chary, and R. B. Biniwale, "Efficient hydrogen supply through catalytic dehydrogenation of methylcyclohexane

- over Pt/metal oxide catalysts,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 35, no. 9, pp. 4020–4026, May 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.02.014.
- [101] C. Zhang, X. Liang, and S. Liu, “Hydrogen production by catalytic dehydrogenation of methylcyclohexane over Pt catalysts supported on pyrolytic waste tire char,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 36, no. 15, pp. 8902–8907, Jul. 2011, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.04.175.
- [102] N. Boufaden, R. Akkari, B. Pawelec, J. L. G. Fierro, M. S. Zina, and A. Ghorbel, “Dehydrogenation of methylcyclohexane to toluene over partially reduced silica-supported Pt-Mo catalysts,” *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 420, pp. 96–106, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.molcata.2016.04.011.
- [103] Y. Wang, N. Shah, and G. P. Huffman, “Pure Hydrogen Production by Partial Dehydrogenation of Cyclohexane and Methylcyclohexane over Nanotube-Supported Pt and Pd Catalysts,” *Energy Fuels*, vol. 18, no. 5, pp. 1429–1433, Sep. 2004, doi: 10.1021/ef049959o.
- [104] T. He, Q. Pei, and P. Chen, “Liquid organic hydrogen carriers,” *J. Energy Chem.*, vol. 24, no. 5, pp. 587–594, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.jechem.2015.08.007.
- [105] A. Moores, M. Poyatos, Y. Luo, and R. H. Crabtree, “Catalysed low temperature H₂ release from nitrogen heterocycles,” *New J. Chem.*, vol. 30, no. 11, p. 1675, 2006, doi: 10.1039/b608914c.
- [106] D. E. Schwarz, T. M. Cameron, P. J. Hay, B. L. Scott, W. Tumas, and D. L. Thorn, “Hydrogen evolution from organic ‘hydrides,’” *Chem. Commun.*, no. 47, p. 5919, 2005, doi: 10.1039/b511884k.
- [107] G. P. Pez, A. R. Scott, A. C. Cooper, and H. Cheng, “Hydrogen storage by reversible hydrogenation of Pi-conjugated substrates.,” US007101530B2, 2006
- [108] K. Müller, J. Völkl, and W. Arlt, “Thermodynamic Evaluation of Potential Organic Hydrogen Carriers,” *Energy Technol.*, vol. 1, no. 1, pp. 20–24, Jan. 2013, doi: 10.1002/ente.201200045.
- [109] M. Kurahashi, M. Fukuyo, A. Shimada, A. Furusaki, and I. Nitta, “The Crystal and Molecular Structure of Carbazole, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 42, 8, 2174-2179.” 1969, doi: 10.1246/bcsj.42.2174.
- [110] H. Adkins and H. L. Coonradt, “The Selective Hydrogenation of Derivatives of Pyrrole, Indole, Carbazole and Acridine,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 63, no. 6, pp. 1563–1570, Jun. 1941, doi: 10.1021/ja01851a020.

- [111] X. Ye, Y. An, and G. Xu, “Kinetics of 9-ethylcarbazole hydrogenation over Raney-Ni catalyst for hydrogen storage,” *J. Alloys. Compd.*, vol. 509, no. 1, pp. 152–156, Jan. 2011, doi: 10.1016/j.jallcom.2010.09.012.
- [112] K. M. Eblagon, K. Tam, K. M. K. Yu, and S. C. E. Tsang, “Comparative Study of Catalytic Hydrogenation of 9-Ethylcarbazole for Hydrogen Storage over Noble Metal Surfaces,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 13, pp. 7421–7429, Apr. 2012, doi: 10.1021/jp212249g.
- [113] K. M. Eblagon, K. Tam, and S. C. E. Tsang, “Comparison of catalytic performance of supported ruthenium and rhodium for hydrogenation of 9-ethylcarbazole for hydrogen storage applications,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 9, p. 8621, 2012, doi: 10.1039/c2ee22066k.
- [114] E. Morawa, K. Tam, K. M. K. Yu, S. L. Zhao, X. Q. Gong, H. He, L. Ye, L. C. Wang, C. A. J. Ramirez, and S. C. Tsang, “Study of Catalytic Sites on Ruthenium For Hydrogenation of N-ethylcarbazole: Implications of Hydrogen Storage via Reversible Catalytic Hydrogenation,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 21, pp. 9720–9730, Jun. 2010, doi: 10.1021/jp908640k.
- [115] K. M. Eblagon, D. Rentsch, O. Friedrichs, A. Remhof, A. Zuetzel, A. J. Ramirez-Cuesta, and S. C. Tsang, “Hydrogenation of 9-ethylcarbazole as a prototype of a liquid hydrogen carrier,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 35, no. 20, pp. 11609–11621, Oct. 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.03.068.
- [116] M. Yang, Y. Dong, S. Fei, H. Ke, and H. Cheng, “A comparative study of catalytic dehydrogenation of perhydro-N-ethylcarbazole over noble metal catalysts,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 39, no. 33, pp. 18976–18983, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.09.123.
- [117] K. Müller, K. Stark, V. N. Emel’yanenko, M. A. Varfolomeev, D. H. Zaitsau, E. Shoifet, C. Schick, S. P. Verevkin, and W. Arlt, “Liquid Organic Hydrogen Carriers: Thermophysical and Thermochemical Studies of Benzyl- and Dibenzyl-toluene Derivatives,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 54, no. 32, pp. 7967–7976, Aug. 2015, doi: 10.1021/acs.iecr.5b01840.
- [118] P. Ruelle, E. Sarraf, and U. W. Kesselring, “Prediction of carbazole solubility and its dependence upon the solvent nature,” *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 104, no. 2, pp. 125–133, Apr. 1994, doi: 10.1016/0378-5173(94)90187-2.
- [119] M. Markiewicz, Y. Q. Zhang, A. Bösmann, N. Brückner, J. Thöming, P. Wasserscheid, and S. Stolte, “Environmental and health impact assessment of Liquid Organic Hydrogen

- Carrier (LOHC) systems – challenges and preliminary results,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 3, pp. 1035–1045, 2015, doi: 10.1039/C4EE03528C.
- [120] “Porsche Consulting supporting Hydrogenious’ efforts to scale up LOHC activities,” www.greencarcongress.com, 2021.
- [121] A. Leinweber and K. Müller, “Hydrogenation of the Liquid Organic Hydrogen Carrier Compound Monobenzyl Toluene: Reaction Pathway and Kinetic Effects,” *Energy Technol.*, vol. 6, no. 3, pp. 513–520, Mar. 2018, doi: 10.1002/ente.201700376.
- [122] Arkema, “Hydrogen-Peroxide-Benzyltoluene-GPS-2013-02-10-V0,” 2013.
- [123] M. Amende, A. Kaftan, P. Bachmann, R. Brehmer, P. Preuster, M. Koch, P. Wasserscheid, and J. Libuda, “Regeneration of LOHC dehydrogenation catalysts: In-situ IR spectroscopy on single crystals, model catalysts, and real catalysts from UHV to near ambient pressure,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 360, pp. 671–683, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.11.045.
- [124] S. Marlotherm, “Physical and chemical properties of dibenzyltoluen,” 2015.
- [125] “Hydrogen supply and transportation using liquid organic hydrogen carriers (HySTOC).<https://ec.europa.eu/research/participants/documents/downloadPublic?documentIds=080166e5c03da383&appId=PPGMS>,” 2018.
- [126] “JARYTHERM DBT, Fiche de donnée de sécurité. N° CAS : 26898-17-9, N° EINECS : 248-097-0.,” 2009.
- [127] S. Park, M. Naseem, and S. Lee, “Experimental Assessment of Perhydro-Dibenzyltoluene Dehydrogenation Reaction Kinetics in a Continuous Flow System for Stable Hydrogen Supply,” *Materials*, vol. 14, no. 24, p. 7613, Dec. 2021, doi: 10.3390/ma14247613.
- [128] G. Do, P. Preuster, R. Aslam, A. Bösmann, K. Müller, W. Arlt, and P. Wasserscheid, “Hydrogenation of the liquid organic hydrogen carrier compound dibenzyltoluene – reaction pathway determination by H NMR spectroscopy,” *React. Chem. Eng.*, vol. 1, no. 3, pp. 313–320, 2016, doi: 10.1039/C5RE00080G.
- [129] H. Jorschick, A. Bösmann, and P. Wasserscheid, “High temperature hydrogenation of dibenzyltoluene using alumina supported platinum catalysts - a key step for efficient hydrogen storage.,” 2018, doi: 10.13140/RG.2.2.19291.41766.
- [130] L. Shi, S. Qi, J. Qu, T. Che, C. Yi, and B. Yang, “Integration of hydrogenation and dehydrogenation based on dibenzyltoluene as liquid organic hydrogen energy carrier,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 44, no. 11, pp. 5345–5354, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.09.083.

- [131] A. Ali, G. U. Kumar, and H. J. Lee, "Investigation of hydrogenation of Dibenzyltoluene as liquid organic hydrogen carrier," *Mater. Today Proc.*, vol. 45, pp. 1123–1127, 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2020.03.232.
- [132] V. N. Emel'yanenko, M. A. Varfolomeev, S. P. Verevkin, K. Stark, K. Müller, M. Müller, A. Bösmann, P. Wasserscheid, and W. Arlt, "Hydrogen Storage: Thermochemical Studies of N -Alkylcarbazoles and Their Derivatives as a Potential Liquid Organic Hydrogen Carriers," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 47, pp. 26381–26389, Nov. 2015, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b10392.
- [133] A. Fikrt, R. Brehmer, V. O. Milella, K. Müller, A. Bösmann, P. Preuster, N. Alt, E. Schlücker, P. Wasserscheid, and W. Arlt, "Dynamic power supply by hydrogen bound to a liquid organic hydrogen carrier," *Appl. Energy*, vol. 194, pp. 1–8, May 2017, doi: 10.1016/j.apenergy.2017.02.070.
- [134] H. Jorschick, M. Geißelbrecht, M. Eßl, P. Preuster, A. Bösmann, and P. Wasserscheid, "Benzyltoluene/dibenzyltoluene-based mixtures as suitable liquid organic hydrogen carrier systems for low temperature applications," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 45, no. 29, pp. 14897–14906, May 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.03.210.
- [135] S. Hodoshima, S. Takaiwa, A. Shono, K. Satoh, and Y. Saito, "Hydrogen storage by decalin/naphthalene pair and hydrogen supply to fuel cells by use of superheated liquid-film-type catalysis," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 283, no. 1–2, pp. 235–242, Apr. 2005, doi: 10.1016/j.apcata.2005.01.010.
- [136] P. Rao and M. Yoon, "Potential Liquid-Organic Hydrogen Carrier (LOHC) Systems: A Review on Recent Progress," *Energies*, vol. 13, no. 22, p. 6040, Nov. 2020, doi: 10.3390/en13226040.
- [137] M. Niermann, A. Beckendorff, M. Kaltschmitt, and K. Bonhoff, "Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC) – Assessment based on chemical and economic properties," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 13, pp. 6631–6654, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.01.199.
- [138] V. Meille and I. Pitault, "Liquid Organic Hydrogen Carriers or Organic Liquid Hydrides: 40 Years of History," *Reactions*, vol. 2, no. 2, pp. 94–101, May 2021, doi: 10.3390/reactions2020008.
- [139] "Energy requirements for hydrogen gas compression and liquefaction as related to vehicle storage needs.," www.hydrogen.energy.gov, 2009.
- [140] "Technologies of hydrogen liquefaction, transport and storage-Paving the way to a hydrogen fueled future.," www.global.kawasaki.com, 2016.

- [141] M. Gardiner, “Energy requirements for hydrogen gas compression and liquefaction as related to vehicle storage needs.” 2009.
- [142] D. Teichmann, W. Arlt, P. Wasserscheid, and R. Freymann, “A future energy supply based on Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC),” *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 8, p. 2767, 2011, doi: 10.1039/c1ee01454d.
- [143] F. Sotoodeh and K. J. Smith, “An overview of the kinetics and catalysis of hydrogen storage on organic liquids,” *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 91, no. 9, pp. 1477–1490, Sep. 2013, doi: 10.1002/cjce.21871.
- [144] A. Chappaz and A. Bengaouer, “Utilisation de liquides organiques hydrogènes notamment dans des dispositifs de conversion d’énergie,” EP3725738, 2020
- [145] C. Le Floch, “Nouvelle méthodologie de synthèse de γ -butyrolactones par réactions domino et multicomposant métallo-catalysées entre dérivés halogénés, composés carbonylés et accepteurs de Michael,” Thèse de doctorat. Université de Paris, 2011.
- [146] A. Corma, S. Iborra, and A. Velyt, “Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals,” *Chem. Rev.*, vol. 107, no. 6, pp. 2411–2502, Jun. 2007, doi: 10.1021/cr050989d.
- [147] “Advisory Council on the Misuse of Drugs. An assessment of the harms of gamma-hydroxybutyric acid (GHB), gamma-butyrolactone (GBL), and closely related compounds.” 2020.
- [148] “ReportLinker. Global and China 1,4-butanediol (BDO) Industry.” 2017.
- [149] M. J. Schneider, “Hydrogen storage and distribution via liquid organic carriers,,” www.webbook.nist.gov, 2015.
- [150] “WebBook de Chimie NIST, SRD 69, Gamma-Butyrolactone.” 2018.
- [151] Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Ed., *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 1st ed. Wiley, 2000. doi: 10.1002/14356007.
- [152] “WebBook de Chimie NIST, SRD 69, 1,4-Butanediol.”
- [153] H. Gräffe, W. Körnig, H.-M. Weitz, W. Reiß, G. Steffan, H. Diehl, H. Bosche, K. Schneider, and H. Kieczka, “Butanediols, Butenediol, and Butynediol,” in *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000, p. a04_455. doi: 10.1002/14356007.a04_455.
- [154] “www.m-chemical.co.jp/en/products/1201001_7922.html.”
- [155] A. Küksal, “Einstufige Synthese von 1,4-Butandiol durch Hydrierung von Maleinsäureanhydrid in der Flüssigphase,” Thèse de doctorat, 2006.

- [156] M. J. Burk, A. P. Burgard, R. E. Osterhout, and J. Sun, "Microorganisms for the production of 1,4-butanediol.," US00785.8350B2, 2010
- [157] D. Sun, S. Sato, W. Ueda, A. Primo, H. Garcia, and A. Corma, "Production of C4 and C5 alcohols from biomass-derived materials," *Green Chem.*, vol. 18, no. 9, pp. 2579–2597, 2016, doi: 10.1039/C6GC00377J.
- [158] F. Li, T. Lu, B. Chen, Z. Huang, and G. Yuan, "Pt nanoparticles over TiO₂–ZrO₂ mixed oxide as multifunctional catalysts for an integrated conversion of furfural to 1,4-butanediol," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 478, pp. 252–258, May 2014, doi: 10.1016/j.apcata.2014.04.012.
- [159] M. Besson, P. Gallezot, and C. Pinel, "Conversion of Biomass into Chemicals over Metal Catalysts," *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 3, pp. 1827–1870, Feb. 2014, doi: 10.1021/cr4002269.
- [160] Z. Huang, K. J. Barnett, J. P. Chada, Z. J. Brentzel, Z. Xu, J. A. Dumesic, and G. W. Huber, "Hydrogenation of γ -Butyrolactone to 1,4-Butanediol over CuCo/TiO₂ Bimetallic Catalysts," *ACS Catal.*, vol. 7, no. 12, pp. 8429–8440, Dec. 2017, doi: 10.1021/acscatal.7b03016.
- [161] "www.roquette.com/a-propos-de-roquette/un-groupe-mondial."
- [162] H. Adkins and H. R. Billica, "The Hydrogenation of Esters to Alcohols at 25-150°," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 70, no. 9, pp. 3121–3125, Sep. 1948, doi: 10.1021/ja01189a085.
- [163] *Green Chem.*, "Highly selective catalytic conversion of furfural to γ -butyrolactone," 2016.
- [164] R. Luque, J. H. Clark, K. Yoshida, and P. L. Gai, "Efficient aqueous hydrogenation of biomass platform molecules using supported metal nanoparticles on Starbons," *Chem. Commun.*, vol. 5305–5307, p. 3, 2009, doi: 10.1039/b911877b.
- [165] K. H. Kang, S. J. Han, J. W. Lee, T. H. Kim, and I. K. Song, "Effect of boron content on 1,4-butanediol production by hydrogenation of succinic acid over Re-Ru/BMC (boron-modified mesoporous carbon) catalysts," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 524, pp. 206–213, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.apcata.2016.06.037.
- [166] X. Liu, X. Wang, G. Xu, Q. Liu, X. Mu, and H. Liu, "Tuning the catalytic selectivity in biomass-derived succinic acid hydrogenation on FeO_x-modified Pd catalysts," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 46, pp. 23560–23569, 2015, doi: 10.1039/C5TA03843J.
- [167] L. Corbel-Demilly, B. K. Ly, D. P. Minh, B. Tapin, C. Especel, F. Epron, A. Cabiac, E. Guillon, M. Besson, and C. Pinel, "Heterogeneous Catalytic Hydrogenation of Biobased

- Levulinic and Succinic Acids in Aqueous Solutions,” *Chem. Sus. Chem.*, vol. 6, no. 12, pp. 2388–2395, Dec. 2013, doi: 10.1002/cssc.201300608.
- [168] K. H. Kang, U. G. Hong, Y. Bang, J. H. Choi, J. K. Kim, J. K. Lee, S. J. Han, and I. K. Song, “Hydrogenation of succinic acid to 1,4-butanediol over Re–Ru bimetallic catalysts supported on mesoporous carbon,” *Appl. Catal. Gen.*, vol. 490, pp. 153–162, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.apcata.2014.11.029.
- [169] D. P. Minh, M. Besson, C. Pinel, P. Fuertes, and C. Petitjean, “Aqueous-Phase Hydrogenation of Biomass-Based Succinic Acid to 1,4-Butanediol Over Supported Bimetallic Catalysts,” *Top. Catal.*, vol. 53, no. 15–18, pp. 1270–1273, Sep. 2010, doi: 10.1007/s11244-010-9580-y.
- [170] M. Onoda, Y. Nagano, and K. Fujita, “Iridium-catalyzed dehydrogenative lactonization of 1,4-butanediol and reversal hydrogenation: New hydrogen storage system using cheap organic resources,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 44, no. 53, pp. 28514–28520, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.03.219.
- [171] B. Zhang, Y. Zhu, G. Ding, H. Zheng, and Y. Li, “Modification of the supported Cu/SiO₂ catalyst by alkaline earth metals in the selective conversion of 1,4-butanediol to γ -butyrolactone,” *Appl. Catal. Gen.*, vol. 443–444, pp. 191–201, Nov. 2012, doi: 10.1016/j.apcata.2012.07.042.
- [172] K. H. P. Reddy, N. Anand, P. S. S. Prasad, K. S. R. Rao, and B. D. Raju, “Influence of method of preparation of Co-Cu/MgO catalyst on dehydrogenation/dehydration reaction pathway of 1,4-butanediol,” *Catal. Commun.*, vol. 12, no. 10, pp. 866–869, May 2011, doi: 10.1016/j.catcom.2011.02.013.
- [173] J. T. Bhanushali, D. Prasad, K. N. Patil, G. V. R. Babu, I. Kainthla, K. S. R. Rao, A. H. Jadhav, and B. M. Nagaraja, “The selectively regulated vapour phase dehydrogenation of 1,4-butanediol to γ -butyrolactone employing a copper-based ceria catalyst,” *New J. Chem.*, vol. 43, no. 30, pp. 11968–11983, 2019, doi: 10.1039/C9NJ03067K.
- [174] N. Ichikawa, S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, and K. Inui, “Dehydrogenative cyclization of 1,4-butanediol over copper-based catalyst,” *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 212, no. 1–2, pp. 197–203, Apr. 2004, doi: 10.1016/j.molcata.2003.10.028.
- [175] Z. Shao, C. Li, X. Di, Z. Xiao, and C. Liang, “Aqueous-Phase Hydrogenation of Succinic Acid to γ -Butyrolactone and Tetrahydrofuran over Pd/C, Re/C, and Pd–Re/C Catalysts,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 23, pp. 9638–9645, Jun. 2014, doi: 10.1021/ie5006405.

- [176] U. Herrmann and G. Emig, "Liquid Phase Hydrogenation of Maleic Anhydride and Intermediates on Copper-Based and Noble Metal Catalysts," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 36, no. 8, pp. 2885–2896, Aug. 1997, doi: 10.1021/ie960229g.
- [177] B. K. Ly, D. P. Minh, C. Pinel, M. Besson, B. Tapin, F. Epron, and C. Especel, "Effect of Addition Mode of Re in Bimetallic Pd–Re/TiO₂ Catalysts Upon the Selective Aqueous-Phase Hydrogenation of Succinic Acid to 1,4-Butanediol," *Top. Catal.*, vol. 55, no. 7–10, pp. 466–473, Jul. 2012, doi: 10.1007/s11244-012-9813-3.
- [178] B. Tapin, F. Epron, C. Especel, B. K. Ly, C. Pinel, and M. Besson, "Influence of the Re introduction method onto Pd/TiO_x catalysts for the selective hydrogenation of succinic acid in aqueous-phase," *Catal. Today*, vol. 235, pp. 127–133, Oct. 2014, doi: 10.1016/j.cattod.2014.02.018.
- [179] J. R. Budge, T. G. Attig, and A. M. Graham, "Two stage maleic anhydride hydrogenation process for 1,4-butanediol synthesis," US005196602A, 1993
- [180] J. Wu, G. Gao, P. Sun, X. Long, and F. Li, "Synergetic Catalysis of Bimetallic CuCo Nanocomposites for Selective Hydrogenation of Bioderived Esters," *ACS Catal.*, vol. 7, no. 11, pp. 7890–7901, Nov. 2017, doi: 10.1021/acscatal.7b02837.
- [181] A. Bertola, "Process for the production of butanediol by liquid phase hydrogenation," US6191322, 2001
- [182] J. B. Franz, S. Matthias, "Manufacture of butanediol and/or tetrahydrofuran from maleic and/or succinic anhydride via γ -butyrolactone," US4048196A, 1977
- [183] J. Wu, G. Gao, Y. Li, P. Sun, J. Wang, and F. Li, "Highly chemoselective hydrogenation of lactone to diol over efficient copper-based bifunctional nanocatalysts," *ACS Catal.*, vol. 245, pp. 251–261, May 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.12.068.
- [184] Y. Zhu, X. Kong, X. Li, G. Ding, Y. Zhu, and Y.-W. Li, "Cu Nanoparticles Inlaid Mesoporous Al₂O₃ As a High-Performance Bifunctional Catalyst for Ethanol Synthesis via Dimethyl Oxalate Hydrogenation," *ACS Catal.*, vol. 4, no. 10, pp. 3612–3620, Oct. 2014, doi: 10.1021/cs5009283.
- [185] Y. Wang, Y. Shen, Y. Zhao, J. Lv, S. Wang, and X. Ma, "Insight into the Balancing Effect of Active Cu Species for Hydrogenation of Carbon–Oxygen Bonds," *ACS Catal.*, vol. 5, no. 10, pp. 6200–6208, Oct. 2015, doi: 10.1021/acscatal.5b01678.
- [186] K. Tomishige, Y. Nakagawa, and M. Tamura, "Selective hydrogenolysis and hydrogenation using metal catalysts directly modified with metal oxide species," *Green Chem.*, vol. 19, no. 13, pp. 2876–2924, 2017, doi: 10.1039/C7GC00620A.

- [187] J. Gong, H. Yue, Y. Zhao, S. Zhao, L. Zhao, J. Lv, S. Wang, and X. Ma, "Synthesis of Ethanol via Syngas on Cu/SiO₂ Catalysts with Balanced Cu⁰–Cu⁺ Sites," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 34, pp. 13922–13925, Aug. 2012, doi: 10.1021/ja3034153.
- [188] Z. Xia, H. Liu, H. Lu, Z. Zhang, and Y. Chen, "Study on catalytic properties and carbon deposition of Ni-Cu/SBA-15 for cyclohexane dehydrogenation," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 422, pp. 905–912, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.04.245.
- [189] W. Li, J. H. Xie, M. L. Yuan, and Q. L. Zhou, "Ruthenium complexes of tetradentate bipyridine ligands: highly efficient catalysts for the hydrogenation of carboxylic esters and lactones," *Green Chem.*, vol. 16, no. 9, p. 4081, Jun. 2014, doi: 10.1039/C4GC00835A.
- [190] J. Zhao and J. F. Hartwig, "Acceptorless, Neat, Ruthenium-Catalyzed Dehydrogenative Cyclization of Diols to Lactones," *Organometallics*, vol. 24, no. 10, pp. 2441–2446, May 2005, doi: 10.1021/om048983m.
- [191] O. Shinzaburo, "Studies on Lactone Formation in Vapor Phase. I. Synthesis of γ -Butyrolactone," *Bulletin of the Institute for Chemical Research, Kyoto University*, vol. 41(2-4): 220-220, 1963, doi: 10.1246/bcsj.34.12.
- [192] Y. L. Zhu, J. Yang, G. Q. Dong, H. Y. Zheng, H. H. Zhang, H. W. Xiang, and Y. W. Li, "An environmentally benign route to γ -butyrolactone through the coupling of hydrogenation and dehydrogenation," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 57, no. 3, pp. 183–190, May 2005, doi: 10.1016/j.apcatb.2004.11.004.
- [193] P. Nagaiah, M. Venkat Rao, K. Thirupathaiah, V. Venkateshwarlu, B. David Raju, and K. S. Rama Rao, "Selective vapour phase dehydrogenation of biomass-derived 1,4-butanediol to gamma butyrolactone over Cu/ZrO₂ catalysts: influence of La₂O₃ promotor," *Res. Chem. Intermed.*, vol. 44, no. 10, pp. 5817–5831, Oct. 2018, doi: 10.1007/s11164-018-3457-2.
- [194] D. W. Hwang, P. Kashinathan, J. M. Lee, J. H. Lee, U. Lee, J.-S. Hwang, Y. K. Hwang, and J. S. Chang, "Production of γ -butyrolactone from biomass-derived 1,4-butanediol over novel copper-silica nanocomposite," *Green Chem.*, vol. 13, no. 7, p. 1672, 2011, doi: 10.1039/c1gc15261k.
- [195] H. P. R. Kannapu, Y. W. Suh, A. Narani, V. Vaddeboina, D. R. Burri, and R. R. Kamaraju Seetha, "One-pot synthesis of ethylbenzene/1-phenylethanol and γ -butyrolactone from simultaneous acetophenone hydrogenation and 1,4-butanediol dehydrogenation over copper based catalysts: effects of the support," *RSC Adv.*, vol. 7, no. 56, pp. 35346–35356, 2017, doi: 10.1039/C7RA05558G.

- [196] H. J. Mercker, "Catalyst for dehydrogenating 1,4-butanediol to γ -butyrolactone," US006093677A, 2000
- [197] M. A. Raju, P. Gidyonu, P. Nagaiah, M. V. Rao, B. D. Raju, and K. S. R. Rao, "Mesoporous silica-supported copper catalysts for dehydrogenation of biomass-derived 1,4-butanediol to gamma butyrolactone in a continuous process at atmospheric pressure," *Biomass Conv. Bioref.*, vol. 9, no. 4, pp. 719–726, Dec. 2019, doi: 10.1007/s13399-019-00406-4.
- [198] J. T. Bhanushali, D. Prasad, K. N. Patil, K. S. Reddy, I. Kainthla, K. S. R. Rao, A. H. Jadhav, and B. M. Nagaraja, "Tailoring the catalytic activity of basic mesoporous Cu/CeO₂ catalyst by Al₂O₃ for selective lactonization and dehydrogenation of 1,4-butanediol to γ -butyrolactone," *Catalysis Communications*, vol. 143, p. 106049, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.catcom.2020.106049.
- [199] Harold EB, "Dehydrogenation of diols," US5110954A, 1992
- [200] T. Ichiki, K. Mori, S. Suzuki, H. Ueno, and K. Kobayashi, "Process for the preparation of gamma-butyrolactone," US005210229A, 1993
- [201] H. Liu, Y. Jiang, H. Zhao, and Z. Hou, "Preparation of highly dispersed Cu catalysts from hydrotalcite precursor for the dehydrogenation of 1,4-butanediol," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 102, pp. 251–259, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.jiec.2021.07.008.
- [202] J. H. Schlander, "Gasphasenhydrierung von Maleinsäuredimethylester zu 1.4-Butandiol, γ -Butyrolacton und Tetrahydrofuran an Kupfer-Katalysatoren," Institut für chemische Verfahrenstechnik, Universität Karlsruhe: Karlsruhe, thèse de doctorat, 2000.
- [203] V. Gautier, I. Champon, A. Chappaz, and I. Pitault, "Kinetic Modeling for the Gas-Phase Hydrogenation of the LOHC γ -Butyrolactone–1,4-Butanediol on a Copper-Zinc Catalyst," *Reactions*, vol. 3, no. 4, pp. 499–515, Sep. 2022, doi: 10.3390/reactions3040033.
- [204] R. V. Chaudhari, R. Jaganathan, S. H. Vaidya, S. T. Chaudhari, R. V. Naik, and C. V. Rode, "Hydrogenation of diethyl maleate in a "fixed-bed catalytic reactor: kinetics, reactor modelling and pilot plant studies," *Chem. Eng. Sci.*, p. 9, 1999, doi: 10.1016/S0009-2509(98)00511-9.
- [205] A. Javaid and C. S. Bildea, "Integrated Production of γ -butyrolactone through Coupling of Maleic Anhydride Hydrogenation and 1,4-butanediol Dehydrogenation," *Period. Polytech. Chem. Eng.*, vol. 58, no. 2, pp. 165–169, 2014, doi: 10.3311/PPch.7303.

- [206] U. Herrmann and G. Emig, "Liquid Phase Hydrogenation of Maleic Anhydride to 1,4-Butanediol in a Packed Bubble Column Reactor," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 37, no. 3, pp. 759–769, Mar. 1998, doi: 10.1021/ie970275w.
- [207] L. Reiss, "Cocurrent Gas-Liquid Contacting in Packed Columns," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, vol. 6, 4, 486–499, 1967, doi: 10.1021/i260024a017.
- [208] V. Specchia, G. Baldi, and A. Gianetto, "Solid-Liquid Mass Transfer in Concurrent Two-Phase Flow through Packed Beds," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, vol. 17, 3, 362–367, 1978, doi: 10.1021/i260067a027.
- [209] C. Wilke and P. Chang, "Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions," *AIChE J.*, vol. 1, 264, 1955, doi: 10.1002/aic.690010222.
- [210] G. Stiegel and Y. Shah, "Backmixing and Liquid Holdup in a Gas-Liquid Cocurrent Upflow Packed Column," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, vol. 16, 1, 37–43, 1977, doi: 10.1021/i260061a006.
- [211] H. Hofmann, "Gepackte Aufstrom-Blasensäulen," *Chem. Ing. Tech*, vol. 10, 865, 1982, doi: 10.1002/cite.330541002.
- [212] J. L. Turpin and R. L. Huntington, "Prediction of pressure drop for two-phase, two-component concurrent flow in packed beds," *AIChE J.*, vol. 13, no. 6, pp. 1196–1202, Nov. 1967, doi: 10.1002/aic.690130630.



Chapitre 2:
Méthodologie expérimentale

Table des matières du chapitre 2

2.1.	Synthèse des catalyseurs	108
2.2.	Techniques de caractérisation des catalyseurs	109
2.2.1.	Diffraction des rayons X (DRX)	110
2.2.1.1.	Principe	110
2.2.1.2.	Instrumentation et procédure	111
2.2.2.	Réduction en température programmée (TPR-H ₂)	112
2.2.2.1.	Principe	112
2.2.2.2.	Instrumentation et procédure	112
2.2.3.	Physisorption d'azote	113
2.2.3.1.	Principe	113
2.2.3.2.	Instrumentation et procédure	114
2.2.4.	Réaction de surface N ₂ O	115
2.2.4.1.	Principe	115
2.2.4.2.	Instrumentation et procédure	115
2.2.5.	Microscopie électronique à balayage (MEB) et microanalyse par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS)	116
2.2.5.1.	Principe	116
2.2.5.2.	Instrumentation et procédure	117
2.2.6.	Désorption en température programmée (TPD-CO ₂ et TPD-NH ₃)	117
2.2.6.1.	Principe	117
2.2.6.2.	Instrumentation et procédure	117
2.2.7.	Spectroscopie d'émission optique de plasma à couplage inductif (ICP-OES)	118
2.2.7.1.	Principe	118
2.2.7.2.	Instrumentation	119
2.3.	Procédure expérimentale	120

2.3.1.	Procédure expérimentale en réacteur semi-batch.....	120
2.3.2.	Procédure expérimentale en réacteur continu à lit fixe.....	122
2.4.	Analyse des milieux réactionnels par chromatographie en phase gazeuse	124
2.4.1.	Principe	124
2.4.2.	Instrumentation et procédure	126
2.4.3.	Exploitation des données : réacteur semi-batch.....	128
2.4.4.	Exploitation des données : réacteur continu	131
2.5.	Références du chapitre 2	135

Liste des figures du chapitre 2

Figure 2.1: Description de la méthode de synthèse des catalyseurs.....	109
Figure 2.2: Schéma de principe de l'analyse par DRX.....	110
Figure 2.3: Principe de la microscopie électronique à balayage.	116
Figure 2.4: Schéma de fonctionnement d'un spectromètre ICP-OES	119
Figure 2.5: Dispositif expérimental utilisé pour les réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation en réacteur semi-batch	121
Figure 2.6: Dispositif expérimental utilisé pour les réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation en réacteur continu	123
Figure 2.7: Schéma du principe de la chromatographie en phase gazeuse	125
Figure 2.8: Schéma de fonctionnement d'une GC-MS.....	126
Figure 2.9: Programme de température du four lors de l'analyse GC	127
Figure 2.10: Programme de température du four lors de l'analyse GC-MS	128
Figure 2.11: Droite d'étalonnage de la GC utilisée.	129
Figure 2.12: Droites d'étalonnages de la GC-MS utilisée.	132

Liste des tableaux du chapitre 2

Tableau 2.1: Facteurs de réponses obtenus par GC des différentes espèces.....	130
Tableau 2.2: Facteurs de réponses obtenus par GC-MS des différentes espèces.....	130
Tableau 2.3: Bilan massique pour une expérience de référence de déshydrogénation de BDO	134

Ce chapitre se concentre sur la méthode de synthèse des catalyseurs utilisée, les différentes techniques de caractérisation effectuées et les procédures suivies pour obtenir les données expérimentales en réacteur semi-batch et continu.

2.1. Synthèse des catalyseurs

Les catalyseurs utilisés dans ce travail sont des catalyseurs préparés par imprégnation et un catalyseur commercial de synthèse de méthanol à base de cuivre 63,8wt% CuO-24,6wt% ZnO-1,4wt% MgO-9,9wt% Al₂O₃ (CZMA). Les catalyseurs synthétisés sont composés d'une phase métallique cuivre-cobalt supportée sur un oxyde métallique. Cette méthode de synthèse a été choisie en raison de sa simplicité et car elle est la méthode la plus utilisée dans la littérature pour la réalisation des réactions d'hydrogénation de GBL [1]–[7] et de déshydrogénation de BDO [8]–[12].

Dans la littérature, il a été montré que l'acidité du support a un effet sur la sélectivité [6], [9], [13]–[15]. Dans ce contexte, il a été choisi de tester des supports d'acido-basicités de surface différentes afin d'étudier l'influence de ce paramètre sur la sélectivité. Les supports choisis sont les suivants : l'oxyde de cérium (CeO₂), l'oxyde de titane (TiO₂), l'oxyde d'aluminium (Al₂O₃) et oxyde de lanthane-oxyde d'aluminium (4,0wt% La₂O₃-Al₂O₃). Ces supports sont des supports commerciaux fournis par Solvay, sauf le TiO₂ qui est fourni par Evonik. Le support est imprégné avec une solution aqueuse des sels précurseurs Cu(NO₃)₂.3H₂O et Co(NO₃)₂.6H₂O de façon à obtenir les compositions désirées. Le volume d'eau utilisé est supérieur au volume poreux du support, car il n'était pas possible de dissoudre autant de sel dans si peu d'eau. Le volume d'eau à utiliser est calculé à partir des masses des sels précurseurs et leurs solubilités dans l'eau. Comme précisé précédemment, le but est d'étudier l'effet de la composition métallique du catalyseur et pour ce faire, les compositions suivantes ont été synthétisées avec la même charge métallique massique de 50wt% : 50wt%(1Cu) ; 50wt%(0,9Cu-0,1Co) ; 50wt%(0,75Cu-0,1Co) ; 50wt%(0,1Cu-0,9Co), supporté sur un même support à 50wt%. Ces teneurs sont calculées sur les métaux sous leur forme réduite.

Après la préparation de la solution aqueuse, cette dernière est agitée pendant à peu près 60 minutes (jusqu'à ce que les sels soient bien dissous dans l'eau) à 35 °C. Le support est ensuite ajouté à la solution toujours sous agitation. Après à peu près 20 minutes, le mélange est séché à 90 °C à l'étuve durant toute la nuit afin d'éliminer l'eau. L'échantillon obtenu est

calciné sous air pendant 3 h à 300°C avec une rampe de température de 3°C/min pour éliminer les nitrates.

Avant utilisation dans le réacteur, le catalyseur doit être activé par un processus de réduction. Pour cela, afin de déterminer la température de réduction des catalyseurs, tous les catalyseurs ont été caractérisés par réduction programmée en température (TPR-H₂), cette technique sera décrite dans le paragraphe 2.2.2. Les catalyseurs ont été réduits *ex-situ* sous un flux de 10% H₂/Ar. Le résumé du protocole de synthèse est rapporté dans la Figure 2.1.

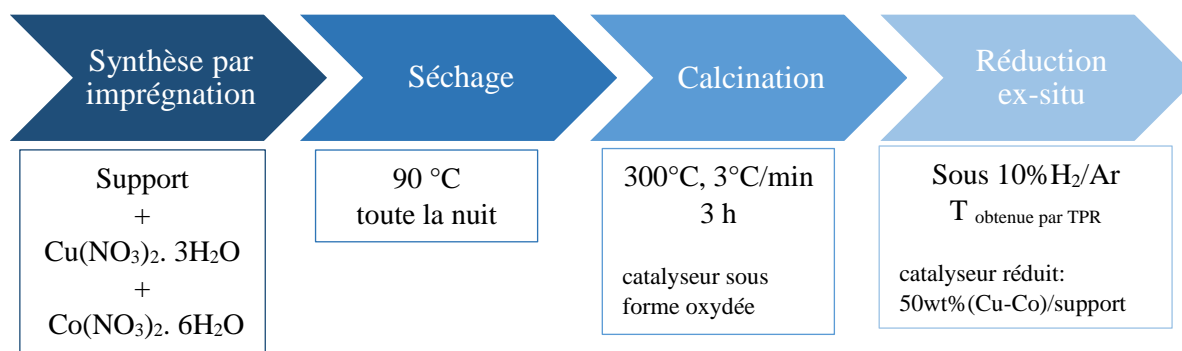


Figure 2.1: Description de la méthode de synthèse des catalyseurs

Nomenclature des catalyseurs :

Pour bien clarifier la nomination des compositions des catalyseurs, en prenant un exemple du catalyseur 50wt%(0,9Cu-0,1Co)/CeO₂, cela traduit que les métaux réduits représentent 50% massique de la charge métallique totale du catalyseur, avec une composition molaire parmi les métaux réduits de 90% en Cu et de 10% en Co. La composition massique du support est ainsi de 50wt%.

2.2. Techniques de caractérisation des catalyseurs

En catalyse il est important de connaître les propriétés physico-chimiques (structurales, texturales, morphologiques et chimiques) des catalyseurs pour comprendre leurs comportements et performances lors des réactions pour lesquelles ces matériaux sont utilisés.

De plus, les résultats obtenus peuvent fournir des informations supplémentaires pour améliorer les systèmes catalytiques lors de futurs travaux.

2.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

2.2.1.1. Principe

La diffraction des rayons X (DRX) des poudres est utilisée pour identifier la nature des phases cristallines présentes dans un solide. De plus, il est possible de déterminer à partir des diffractogrammes, la taille des cristallites ainsi que les paramètres de maille.

Cette technique est basée sur la loi de Bragg (Figure 2.2), donnée par l'équation 2.1 :

$$n\lambda = 2d.\sin\theta \quad (2.1)$$

Avec :

λ : longueur d'onde de la lumière incidente

d : distance interréticulaire

θ : angle de diffraction

n : l'ordre de la raie de diffraction

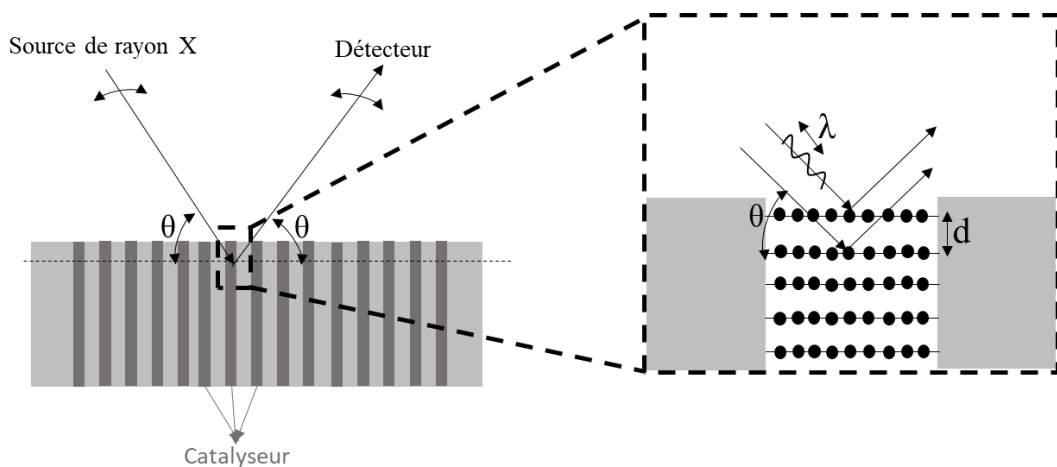


Figure 2.2: Schéma de principe de l'analyse par DRX

L'équipement se compose de trois éléments de base : un tube à rayons X, un porte-échantillon et un détecteur de rayons X. La mesure consiste à envoyer des rayons X générés par un tube à rayons cathodiques, filtrés pour produire un rayonnement monochromatique de longueur d'onde λ connu et dirigés vers l'échantillon sous un angle θ par rapport au plan sur lequel est déposé l'échantillon. L'interaction des rayons incidents avec l'échantillon produit des interférences constructives et des rayons diffractés qui sont collectés par le détecteur placé symétriquement par rapport à la source. Le signal obtenu est reporté en fonction de l'angle 2θ afin d'obtenir le diffractogramme.

Evaluation de la taille des cristallites

Il est possible de déterminer la taille moyenne des cristallites par l'équation de Debye-Scherrer (équation 2.2) à partir de la largeur à mi-hauteur de raie (FWHM) d'élargissement de DRX.

$$d_{cri} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (2.2)$$

Avec :

d_{cri} : taille moyenne des cristallites (Å)

K : constante dépendant de la forme des cristaux, $K = 0,89$ pour des cristaux sphériques

θ : angle de Bragg

β : largeur intégrale de raie (en radian),

2.2.1.2. Instrumentation et procédure

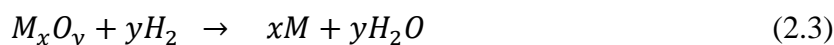
L'analyse des échantillons se fait avec un appareil Bruker D8 Advance muni d'un détecteur LYNXEYE ainsi que d'un filtre au nickel pour filtrer les radiations $K\alpha$ du Cu avec un intervalle 2θ de 10 à 95° et un pas de $0,016^\circ$ toutes les $0,50$ secondes. Cet instrument utilise une source $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) comme source de rayon X. Les résultats sont traités grâce au logiciel EVA.

2.2.2. Réduction en température programmée (TPR-H₂)

2.2.2.1. Principe

La réduction en température programmée (TPR-H₂) est une technique largement utilisée pour la caractérisation des oxydes métalliques dispersés sur un support afin d'étudier leur comportement redox. Cette technique de caractérisation permet notamment de définir la température nécessaire pour générer la phase métallique. Elle permet également d'avoir accès à des informations sur la réductibilité des oxydes métalliques. Cette réductibilité peut être calculée d'après le rapport de la quantité de l'hydrogène consommée sur la quantité de l'hydrogène théorique, sachant que dans le catalyseur, il y a théoriquement 50wt% de charge totale métallique et 50wt% de support.

Un flux d'hydrogène gazeux constant dilué balaie un lit de solide contenu dans un tube de quartz. Un thermocouple placé dans le lit mesure l'augmentation de la température pendant qu'un four électrique génère une rampe de température prédéterminée. Un détecteur de conductivité thermique (TCD) mesure en permanence la différence de concentration de gaz effluent entre l'entrée et la sortie. Les signaux correspondent à des consommations d'hydrogène, liées à des changements d'état d'oxydation (équation 2.3).



2.2.2.2. Instrumentation et procédure

Les mesures sont effectuées avec un appareil Micromeritics Autochem II. Environ 150 mg d'échantillon de catalyseur sont déposés sur un lit de laine de quartz dans un réacteur en quartz en forme de U. L'échantillon est chauffé de la température ambiante jusqu'à 900 °C avec une rampe de température de 15 °C/min puis est maintenu à 900 °C pendant 60 min le tout sous un débit de 50 NmL.min⁻¹ d'un mélange H₂/Ar = 10/90 molaire à P_{atm}. Dans le but d'avoir une comparaison fiable des échantillons, les profils TPR sont normalisés à la masse de l'échantillon.

2.2.3. Physisorption d'azote

2.2.3.1. Principe

Le principe général de cette technique est l'adsorption de molécules d'un gaz inerte (l'azote) sur la surface d'un matériau. Cette adsorption se fait par les forces de Van der Waals et se produit sans modification de la structure moléculaire. La physisorption est un processus réversible, dans lequel les molécules adsorbées peuvent être désorbées en augmentant la température ou en diminuant la pression dans la cellule d'adsorption. Ce processus conduit à l'isotherme d'adsorption/désorption de l'azote sur le matériau à étudier. Cette technique permet d'évaluer la surface spécifique d'un matériau à partir de la quantité d'azote adsorbée par masse de matériau en utilisant la méthode Brunauer, Emmet Teller (BET) selon l'équation (2.4) :

$$\frac{1}{\left[V_{\text{ads}} \left(\frac{P_0}{P} - 1 \right) \right]} = \frac{C - 1}{V_m C} \times \frac{P}{P_0} + \frac{1}{V_m C} \quad (2.4)$$

Avec,

V_{ads} : volume d'azote adsorbé à la température et la pression standards (273,15 K, P_{atm}) (mL) ;

V_m : volume de la monocouche d'azote adsorbée sur la surface du solide dans les conditions standard (mL/g) ;

P_0 : pression de vapeur saturante du gaz d'adsorbat (Pa) à la température de l'échantillon (P_{atm} à 77 K) ;

P : la pression partielle d'adsorbat à l'équilibre (Pa) ;

C : constante sans dimension qui dépend de l'enthalpie d'adsorption de la première couche à la surface du matériau (E_1) et de l'enthalpie de liquéfaction de l'azote (E_L). Les fortes interactions adsorbant-adsorbat sont caractérisées par une valeur élevée de la constante C . Elle est calculée selon l'équation 2.5.

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (2.5)$$

Avec,

R : constante des gaz parfaits, $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$;

T : température en K.

Le volume V_m peut être déterminé comme $1/(\text{pente} + \text{ordonnée à l'origine})$ à partir de la courbe

$\frac{1}{\left[V_{\text{ads}}\left(\frac{P_0}{P}-1\right)\right]}$ tracée en fonction de $\frac{P}{P_0}$ où $\frac{C-1}{V_m C}$ est la pente et $\frac{1}{V_m C}$ est l'ordonnée à l'origine.

A partir de la valeur V_m calculée, la surface spécifique du matériau (S_{BET} en m^2) est déterminée par l'équation 2.6 :

$$S_{\text{BET}} = n_m \times N_A \times \sigma_{N_2} = \frac{V_m \times N_A \times \sigma_{N_2}}{V_M} \quad (2.6)$$

Avec,

n_m : nombre de moles de gaz contenu dans une monocouche et égal à V_m/V_M ;

V_M : volume molaire du gaz dans les conditions normales de température et de pression ($V_M = 22,4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$) ;

N_A : nombre d'Avogadro ($6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) ;

σ_{N_2} : surface occupée par une molécule d'azote adsorbée ($16,2 \text{ \AA}^2$).

Les données sont acquises sous forme d'isothermes d'adsorption, cela veut dire que la quantité de gaz adsorbée est enregistrée en fonction de la pression de l'adsorbant à température constante. Différents types d'isothermes peuvent être produits et sont liés à la structure des pores. Ces isothermes sont obtenus à partir de l'adsorption-désorption d'azote gazeux représentent le volume de gaz adsorbé en fonction de la pression relative d'azote. La courbe $V_{\text{ads}} = f(P/P_0)$ est obtenue, où V_{ads} correspond au volume d'azote adsorbé par gramme d'échantillon dans les conditions standard de température et de pression, où P est la pression du système et P_0 la pression de vapeur saturante à la température de l'échantillon (P_{atm} à 77 K). Ces isothermes permettent de classer le type de matériau étudié par la forme qu'ils possèdent après adsorption-désorption d'azote. Nos catalyseurs présentent des isothermes de type IV caractéristique des solides avec des micropores et des mésopores.

2.2.3.2. Instrumentation et procédure

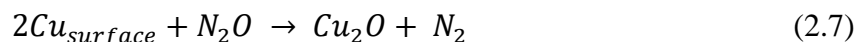
Dans ce travail, un appareil Micromeritics ASAP 2420 a été utilisé pour l'analyse par physisorption d'azote. Dans un premier temps, environ 200 mg d'échantillon sous forme de poudre, ont préalablement été dégazés sous vide à 250 °C avec une rampe de 10 °C/min pendant

5 h afin d'éliminer l'humidité adsorbée sur la surface. L'échantillon est ensuite refroidi à une température constante de -196 °C à l'azote liquide, jusqu'à atteindre une pression proche de la pression de saturation. Ensuite, afin de pouvoir effectuer l'adsorption, des doses successives d'azote gazeux sont introduites dans le tube contenant l'échantillon. Le détecteur permet de mesurer le volume d'azote adsorbé qui correspond à la différence entre le volume d'azote introduit initialement et le volume restant dans le tube contenant l'échantillon. Ensuite, les résultats des isothermes ont été obtenus sous forme d'une courbe représentant la quantité adsorbée en fonction de la pression relatives P/P_0 .

2.2.4. Réaction de surface N_2O

2.2.4.1. Principe

Le principe de la technique de la réaction de surface N_2O est basé sur le potentiel chimique de l'interaction adsorbat-adsorbant. Elle est utilisée pour déterminer la surface active du métal présent dans le catalyseur [16]. La réaction de l'oxydation du cuivre métallique de surface en présence de N_2O en formant Cu_2O est la suivante :



2.2.4.2. Instrumentation et procédure

La consommation de N_2O a été mesurée en utilisant un appareil Micromeritics AutoChem II 2920 couplé à un spectromètre de masse Pfeiffer Vacuum. Une masse d'environ 200 mg a été introduite sur une couche de laine de quartz dans un réacteur en quartz. L'échantillon a été préalablement réduit à 300 °C avec une rampe de température de 3 °C/min pendant 3 h (temps suffisant pour une réduction complète) sous un flux de 50 mL/min de 10% H_2/Ar . La surface métallique du catalyseur est oxydée par un flux de 50 mL/min de N_2O (2%) dilué dans l'argon. Dans notre cas, des catalyseurs bimétalliques sont utilisés (Cu-Co) où les deux métaux ont la capacité de décomposer le N_2O et non pas le cuivre seul [17], [18]. C'est pourquoi la grandeur mesurée est la quantité de N_2O consommée par la phase métallique qui ne peut pas être ramenée uniquement à la surface métallique de cuivre. L'oxydation de cobalt de surface par le N_2O dans les conditions d'analyse n'est pas reportée dans la littérature, mais des mesures sur un catalyseur à 100% de cobalt permet de penser à une oxydation au moins partielle. La quantité de N_2O

consommée est calculée à partir de l'intégration des aires des pics obtenus de N_2O consommé et le débit de N_2O (50 mL/min).

2.2.5. Microscopie électronique à balayage (MEB) et microanalyse par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS)

2.2.5.1. Principe

La Figure 2.3 montre le principe de fonctionnement de la microscopie électronique à balayage. Cette technique consiste à produire des images en balayant la surface d'un échantillon par un faisceau d'électrons à haute énergie. Lorsque les électrons interagissent avec l'échantillon, ils produisent des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés et des rayons X caractéristiques. Ces signaux sont collectés par un ou plusieurs détecteurs pour former des images permettant de connaître la morphologie de l'échantillon. Les longueurs d'onde spécifiques des émissions de rayons X, caractéristiques de la structure atomique des éléments, peuvent être analysées par un détecteur à dispersion d'énergie. Les éléments peuvent ainsi être identifiés, ce qui permet d'accéder à la composition de surface et sub-surface de l'échantillon. Cette procédure est connue sous le nom de la spectroscopie de rayon X à dispersion d'énergie (EDS) [19].

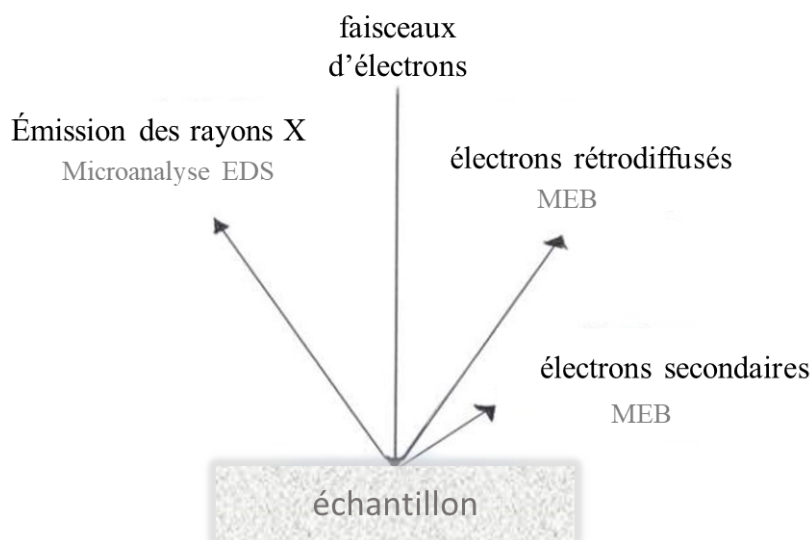


Figure 2.3: Principe de la microscopie électronique à balayage.

2.2.5.2. Instrumentation et procédure

Dans ce travail, l'analyse MEB a été réalisée sur un modèle ZEISS GeminiSEM 500. Il est équipé de cinq détecteurs différents pour l'imagerie et d'un détecteur de rayons X pour la microanalyse élémentaire par EDS. Tous les échantillons ont été déposés sur une couche de carbone afin d'éviter les effets de charge générés par l'accumulation d'électrons à la surface de l'échantillon.

2.2.6. Désorption en température programmée (TPD-CO₂ et TPD-NH₃)

2.2.6.1. Principe

Les propriétés acido-basiques d'un catalyseur sont des paramètres très importants qui ont une influence sur l'activité catalytique et la sélectivité et donc le rendement d'une réaction chimique catalysée. La technique de caractérisation TPD permet de mesurer la quantité des sites acides ou basiques présents à la surface du catalyseur ainsi que leur force associée. Un gaz sonde (molécule sonde basique NH₃ qui sert à titrer les sites acides, et molécule sonde acide CO₂ qui sert à titrer les sites basiques) est utilisé pour la désorption en température programmée. La première étape de cette technique est ici la réduction du catalyseur (300 °C avec une rampe de 3 °C/min). L'échantillon est ensuite refroidi sous un flux de gaz inerte et le catalyseur est alors saturé par le gaz sonde. Une fois cette saturation atteinte, l'excès du gaz sonde est purgé par un débit d'argon puis l'échantillon est chauffé à haute température avec une rampe de température fixe. La quantité des sites acides ou basiques est calculée à partir des intégrations des aires des pics obtenus.

2.2.6.2. Instrumentation et procédure

L'étude de la basicité de surface des différents catalyseurs a été réalisée par TPD-CO₂ en utilisant un analyseur Micromeritics Autochem II 2920 avec un détecteur de conductivité thermique (TCD). La laine de quartz a été introduite dans un réacteur en quartz en forme de U, puis une masse de 200 mg du catalyseur a été déposée sur cette couche de laine de quartz dans le réacteur. Le catalyseur est prétraité sous un flux de 10% H₂/Ar à 300°C avec une rampe de température de 3 °C/min pendant 2 h. Ensuite, l'échantillon est refroidi à 50 °C puis l'adsorption de CO₂ (20 mL/min) est réalisée jusqu'à saturation. L'échantillon est laissé ensuite équilibré à

50 °C sous un flux d'hélium à 20 mL/min, puis une rampe de température de 20 °C/min est appliquée jusqu'à 900 °C suivie d'un palier de 1 h à cette température. La même procédure est appliquée pour l'étude de l'acidité de surface du catalyseur, sauf que le CO₂ est remplacé par la molécule sonde NH₃.

En TPD-CO₂, la force des sites basiques, c'est-à-dire faibles, intermédiaires, forts et très forts, est estimée à partir des profils de désorption de CO₂, pour les plages de températures de 50-250, 250-400, 400-650 et >650 °C, respectivement [20].

En TPD-NH₃, la force des sites acides est estimée à partir des profils de désorption de NH₃ à des plages de températures de 100-170, 170-230, 230-370 et >370 °C pour les sites acides faibles, intermédiaires, forts et très forts, respectivement [21].

2.2.7. Spectroscopie d'émission optique de plasma à couplage inductif (ICP-OES)

Afin d'avoir une idée sur la stabilité des catalyseurs, en contact avec un milieu réactionnel liquide lors des réactions d'hydrogénation/déshydrogénation, il paraît important d'étudier le phénomène de lixiviation des catalyseurs lors de leur utilisation. Afin de déterminer les pertes métalliques, le milieu réactionnel a été analysé par ICP-OES après les tests de différents catalyseurs en conditions maîtrisées.

2.2.7.1. Principe

La technique ICP-OES repose sur l'analyse par spectrométrie optique de photons générés par un plasma à couplage inductif. Un spectromètre ICP est divisé en quatre parties (Figure 2.4) [22]:

- Le système d'introduction de l'échantillon ;
- Le système d'atomisation et d'excitation ;
- Le système optique ;
- Le système de détection ;

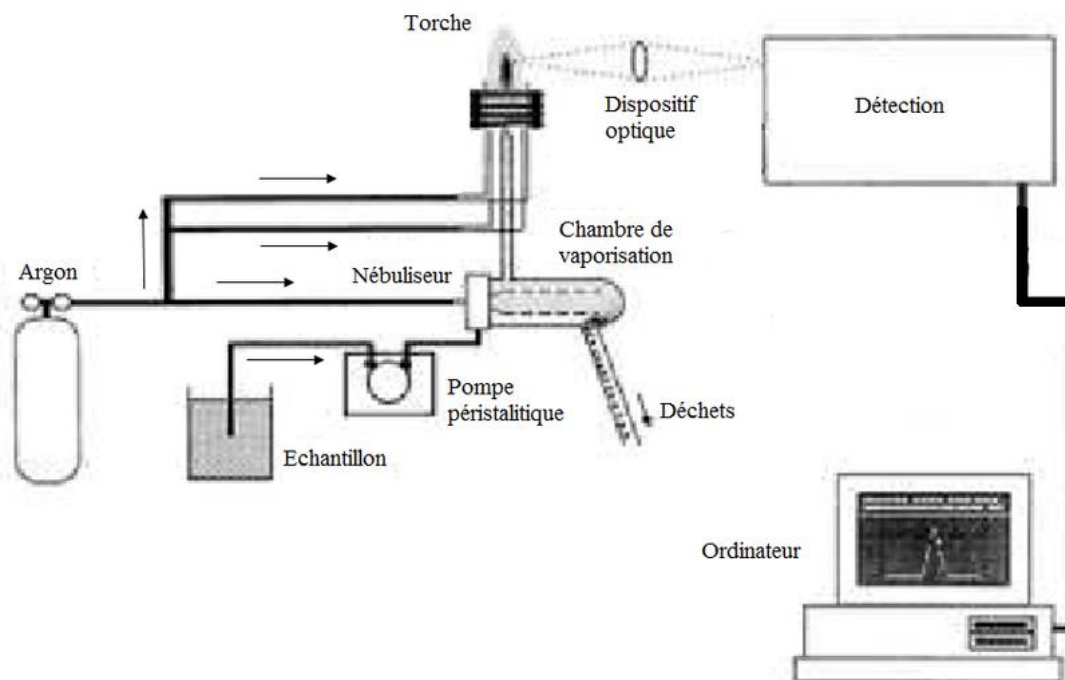


Figure 2.4: Schéma de fonctionnement d'un spectromètre ICP-OES. [22]

Cette technique de caractérisation consiste à ioniser la solution à analyser en l'injectant dans un plasma d'argon. Cela signifie que les atomes de l'échantillon à analyser sont transformés en ions par une flamme à une température extrêmement élevée (supérieure à 6000 K). Lorsque les atomes excités (ionisés) quittent le plasma, ils vont se combiner avec des électrons en émettant des photons dont l'énergie (et donc la longueur d'onde) est caractéristique de l'atome excité et son intensité est proportionnelle au nombre d'atomes. La lumière émise par l'élément recherché est alors détectée et mesurée et son intensité est comparée à celle émise par le même élément dans un échantillon de concentration connue analysé dans les mêmes conditions.

2.2.7.2. Instrumentation

Les analyses des échantillons liquides récupérés après réaction catalytique ont été analysés par ICP-OES en utilisant un appareil Agilent 720-ES de la marque Varian.

2.3. Procédure expérimentale

2.3.1. Procédure expérimentale en réacteur semi-batch

L'objectif des expériences effectuées dans ce réacteur est de tester les différents catalyseurs de cette étude, dans le but de sélectionner le catalyseur le plus performant dans les réactions d'hydrogénation de GBL et de déshydrogénation de BDO.

Après la sélection du catalyseur le plus efficace, ce réacteur est utilisé pour réaliser des tests cinétiques en variant les valeurs de température, la vitesse d'agitation et la taille des particules du catalyseur. Cette seconde série de tests servira pour le développement des modèles cinétiques qui est l'un des objectifs de cette thèse.

Le banc d'essais utilisé pour l'étude catalytique et cinétique est situé à l'ICPEES à Strasbourg. Le schéma de ce banc est illustré en Figure 2.5.

Avant chaque réaction, le catalyseur calciné est réduit *ex-situ* dans un réacteur métallique d'un autre montage à 300 °C avec une rampe de 3,0 °C/min pendant 10 h sous un flux de 8,5 mL/min d'hydrogène et 23,8 mL/min d'argon. Le débit total est contrôlé par un débitmètre à bulles de savon à la sortie du réacteur.

L'organigramme schématique du montage expérimental utilisé dans cette étude est présenté dans la Figure 2.5. Les tests catalytiques d'hydrogénation de GBL et de déshydrogénation de BDO ont été réalisés dans un réacteur semi-batch (marque Parr, modèle 4560 Mini réacteur) en acier inoxydable de 300 mL (1) pouvant supporter une pression de 200 bar et une température de 623 K. La température a été appliquée à travers un four (2) qui entoure le réacteur. Le réacteur est fermé par deux demi-coquilles et son étanchéité est assurée par un joint plat en Téflon. Le temps initial (t_0) est considéré dès que la température et la pression désirées sont atteintes et que le premier échantillon de liquide est prélevé par la vanne (3).

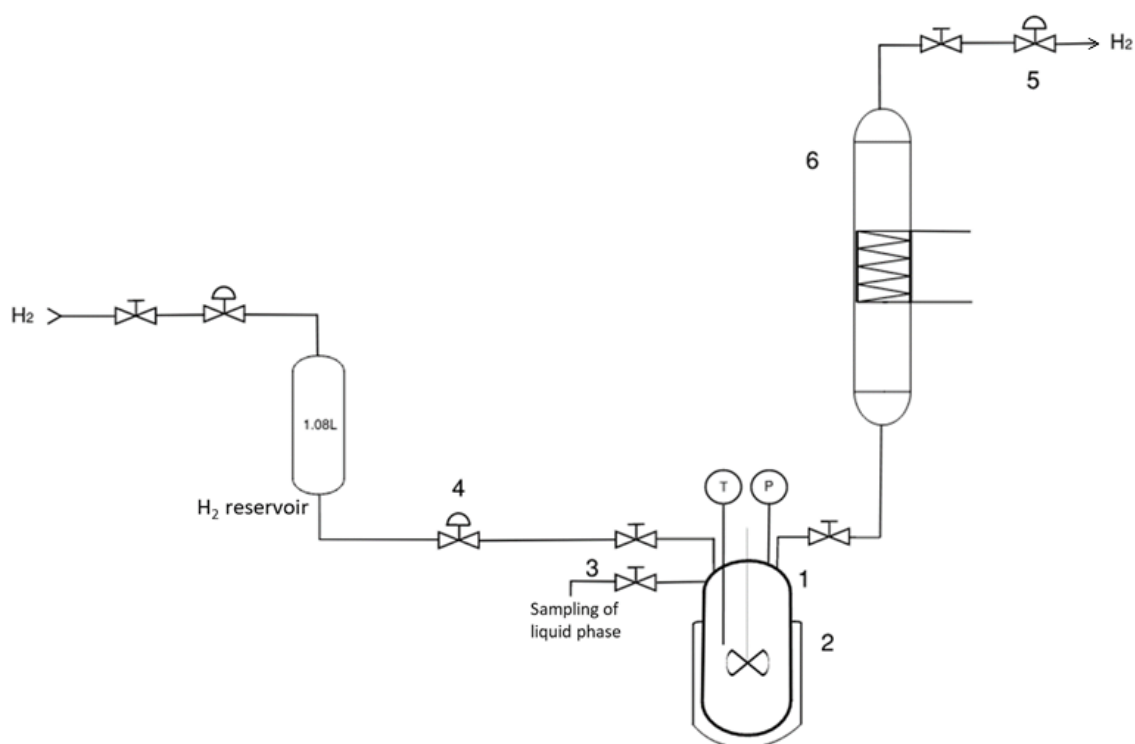


Figure 2.5: Dispositif expérimental utilisé pour les réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation en réacteur semi-batch.

Dans une expérience d'hydrogénation typique, le réacteur a été rempli avec 120 mL de GBL, 6,0 g de catalyseur réduit, fermé et agité à 800 tr/min. Avant le test, le réacteur a été purgé avec de l'hydrogène afin d'éliminer toute trace d'oxygène dans le système, et la pression du réservoir H₂ était d'environ 70 bar. Le réacteur a ensuite été chauffé jusqu'à 200 °C et pressurisé avec de l'hydrogène jusqu'à 50 bar. Pendant l'expérience, la pression a été maintenue constante grâce à un manodétendeur (4). Les vannes en sortie (1) et (5) restent fermées pendant la réaction d'hydrogénation.

Pour la réaction de déshydrogénation, le mode opératoire est le même que celui de l'hydrogénation, sauf la pression qui est de 3,0 bar et qui reste constante durant l'expérience grâce à un déverseur (5). La vanne (4) est donc maintenue fermée et l'eau est mise en circulation dans le condenseur (6) à 25 °C.

Au cours de la réaction, environ 2 mL de la phase liquide ont été régulièrement prélevés (entraînant une variation du volume liquide total inférieur à 10 % pendant toute l'expérience) et

analysés par chromatographie en phase gazeuse, avec occasionnellement une identification supplémentaire des composés par GC-MS.

2.3.2. Procédure expérimentale en réacteur continu à lit fixe

Comme évoqué précédemment, un des objectifs de ce travail de thèse est de réaliser des tests expérimentaux en réacteur continu à lit catalytique à plus grande échelle et de développer ensuite un modèle de ce réacteur.

Le dispositif expérimental est situé au sein du Laboratoire Réacteur et Procédés (LRP) du CEA-LITEN. Il est composé de 7 parties :

- 1- alimentation en gaz
- 2- alimentation en liquide
- 3- réacteur
- 4- condensation
- 5- séparation gaz-liquide
- 6- récupération du produit liquide
- 7- analyse en ligne du gaz

Le dispositif expérimental du réacteur continu à lit fixe catalytique est présenté dans la Figure 2.6.

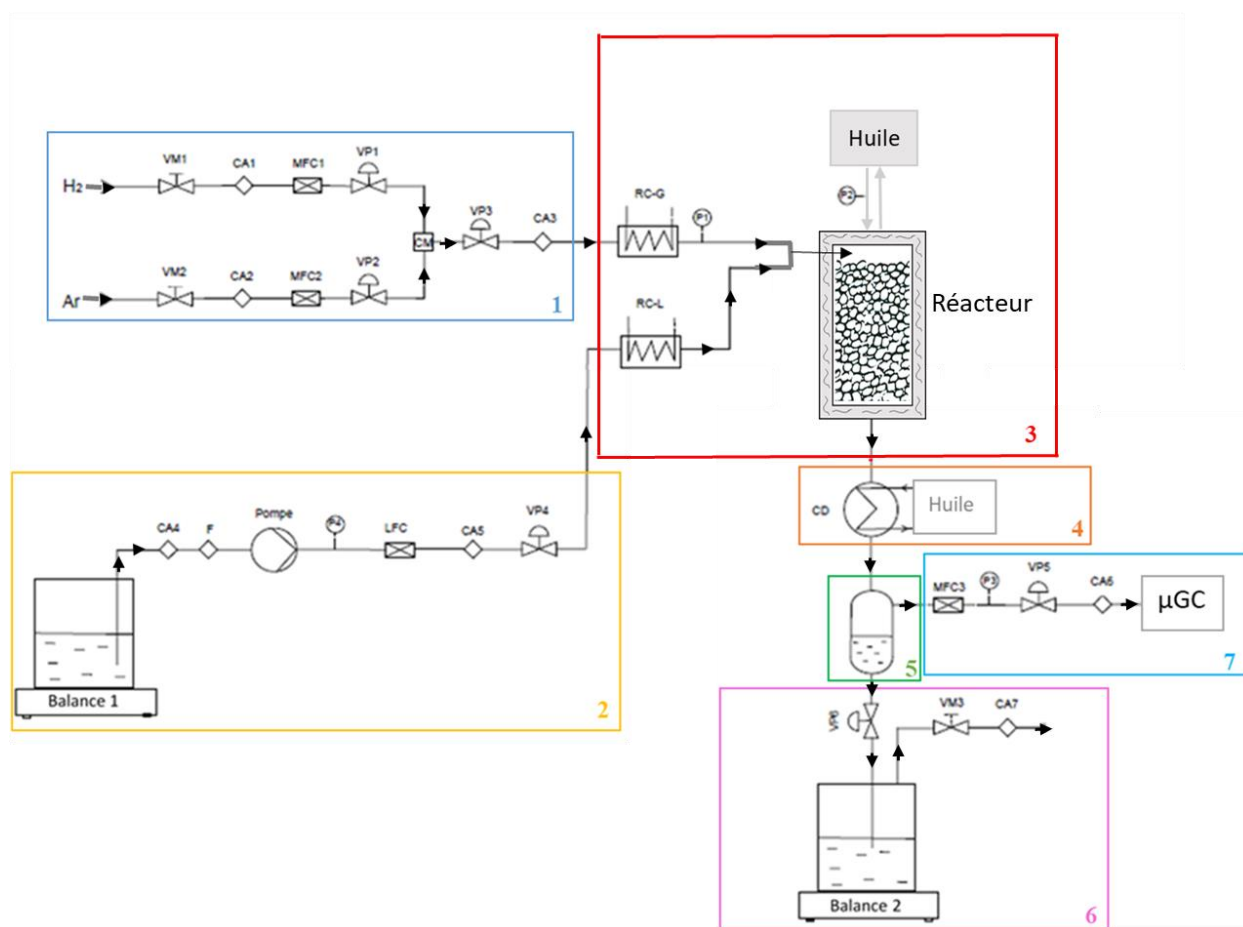


Figure 2.6: Dispositif expérimental utilisé pour les réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation en réacteur continu.

La zone d'alimentation en gaz comprend 2 lignes de gaz pour H_2 et Ar. Chaque ligne est équipée d'un clapet anti-retour (CA1 et CA2), d'un contrôleur de débit massique (MFC1 et MFC2) et d'une vanne électro-pneumatique (VP1 et VP2). Les gaz à l'entrée sont regroupés dans une ligne équipée d'un mélangeur, d'une vanne électro-pneumatique (VP3) et d'un clapet anti-retour (CA3). Le gaz est ensuite chauffé jusqu'à la température souhaitée en traversant une résistance électrique (RC-G) avant d'entrer dans le réacteur.

La zone d'alimentation en liquide comprend un réservoir contenant une masse du liquide réactif. Ce réservoir est déposé sur une balance qui permet de suivre la masse du liquide réactif. Cette zone est constituée d'une ligne équipée d'un clapet anti-retour (CA4), une pompe de circulation qui permet l'apport du liquide à la pression souhaitée, et un contrôleur de débit à effet Coriolis (LFC) permet d'ajuster son débit. Enfin, le liquide, en amont du réacteur, passe à travers une résistance électrique (RC-L) pour être chauffé à la température désirée.

Le réacteur est sous forme d'un tube en acier inoxydable d'un diamètre intérieur de 16 mm et d'une longueur totale de 486 mm. Une canne de thermocouple de diamètre externe de 2 mm contenant 12 thermocouples est placée au centre du réacteur, permettant la mesure du profil axial de température. Le réacteur est équipé d'un échangeur où circule un fluide caloporteur permettant la régulation de la température de réaction. Le fluide caloporteur utilisé est le thermofluide DW-Therm HT de Huber Peter avec un point d'ébullition de 335 °C. La pression est mesurée à l'entrée et à la sortie du réacteur grâce aux capteurs de pression P1 et P2.

Le débit en sortie de réacteur passe à travers un condenseur maintenu à une température de 25 °C par circulation d'un fluide thermique puis par un séparateur gaz-liquide. La phase liquide est ainsi collectée dans un réservoir pesé afin de mesurer sa masse.

Le débit de gaz en sortie de séparateur est quantifié par un débitmètre coriolis après séparation gaz-liquide, puis analysé en ligne par un micro-GC afin de vérifier la pureté de l'hydrogène en sortie.

Ce banc expérimental communique avec un automate qui permet de choisir le mode opératoire (réduction, hydrogénation, déshydrogénation et dépressurisation).

2.4. Analyse des milieux réactionnels par chromatographie en phase gazeuse

Les échantillons liquides prélevés au cours de la réaction en réacteur semi-batch sont analysés par chromatographie en phase gazeuse équipée d'un détecteur à ionisation de flamme (FID), et dans certains cas, par chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur à ionisation de flamme couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS-FID). Les échantillons récupérés en réacteur continu sont analysés par GC-MS-FID.

2.4.1. Principe

Le principe général d'une GC (Figure 2.7) [23], repose sur la répartition des composants du mélange entre une phase stationnaire et un gaz vecteur (phase mobile). Cette dernière phase permet de transporter le mélange à travers la phase stationnaire et donc une interaction entre les composés de la phase mobile et la phase stationnaire a lieu. La colonne est placée dans un four afin de pouvoir augmenter progressivement sa température. En raison de la différence des

propriétés physico-chimiques et structurales des composés, l'affinité de chaque composé avec la phase stationnaire est différente, et les composés sortent donc de la colonne à différents temps de rétention.

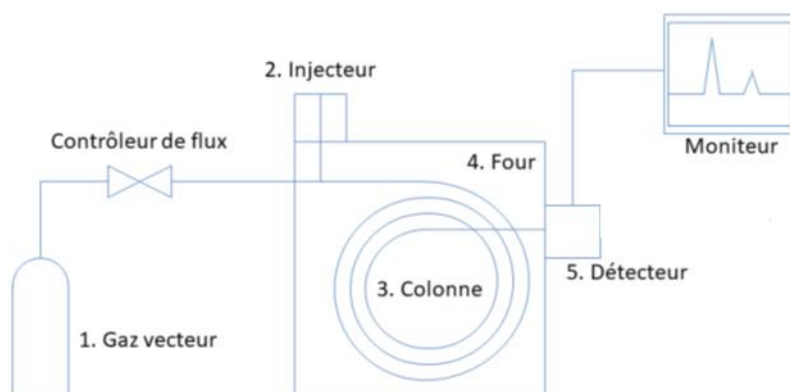


Figure 2.7: Schéma du principe de la chromatographie en phase gazeuse (copié de [23]).

Pour injecter l'échantillon à analyser, un injecteur split/splitless est utilisé. Le rôle de l'injecteur est la vaporisation des composés liquides permettant leur transport par la phase mobile vers la colonne. L'injecteur en mode split (avec diviseur de flux) permet d'injecter de très faibles volumes ce qui permet de ne pas saturer la colonne et le détecteur. Il permet également d'empêcher les dilutions élevées des échantillons. Le mode splitless (sans diviseur de flux) est souvent utilisé pour la détection des traces. [24]

Le détecteur FID permet la quantification des composés en sortie de colonne. Ce détecteur est composé d'une flamme générée par la combustion d'hydrogène et d'oxygène, où y est brûlé l'échantillon gazeux sortant de la colonne de la GC. Les composés sont ionisés une fois en contact avec la flamme. [23]

Le détecteur MS est utilisé pour la détection et l'identification des composés en fonction de leur rapport masse sur charge. Il permet d'identifier des espèces en très petites quantités. Son principe général est la fragmentation des molécules présentes dans le mélange. L'analyse se décompose en plusieurs modules (Figure 2.8) [25]. La première étape est l'ionisation de l'échantillon. Pour cela, il est envoyé dans une source d'ionisation (EI) qui va permettre de vaporiser les molécules et de les ioniser. Ensuite, une rupture de liaison se produit pour former des fragments qui sont ensuite accélérés et envoyés vers l'analyseur qui permet de séparer les ions en fonction de leur rapport masse/charge (m/z). Enfin, le détecteur reçoit ces ions pour établir un spectre de masse. [25]

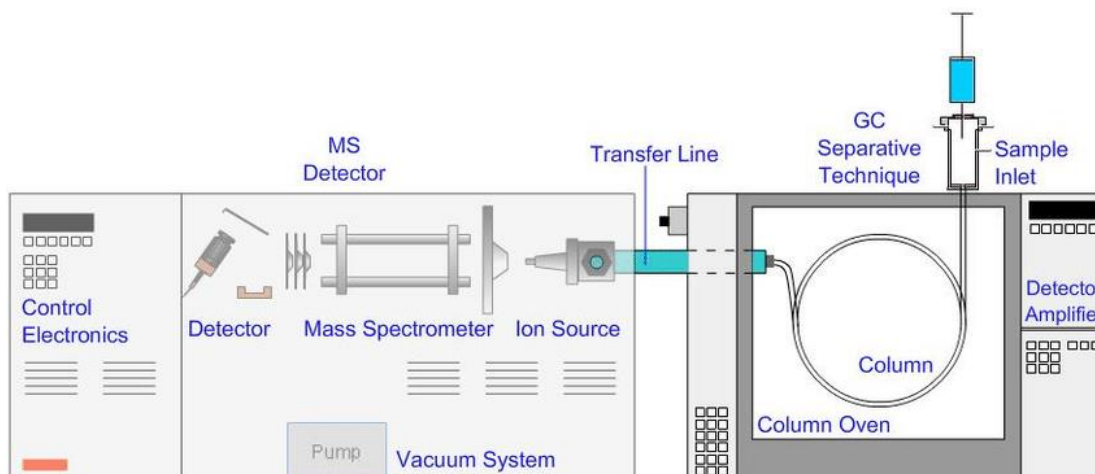


Figure 2.8: Schéma de fonctionnement d'une GC-MS (copié de [25]).

2.4.2. Instrumentation et procédure

Le chromatographe utilisé est de la marque Agilent Technologies 6890N équipé d'une colonne polaire WAX (60 m × 0,25 mm × 1 µm).

La méthode de chromatographie utilisée est la suivante :

- Dilution : dans 1,4-dioxane (x 10)
- Volume injecté : 2,0 µL
- Injection : 200 °C ; débit de gaz vecteur : 63,1 mL.min⁻¹ ; split (x 200)
- Gaz vecteur : Hélium
- Programme du four (Figure 2.9) :

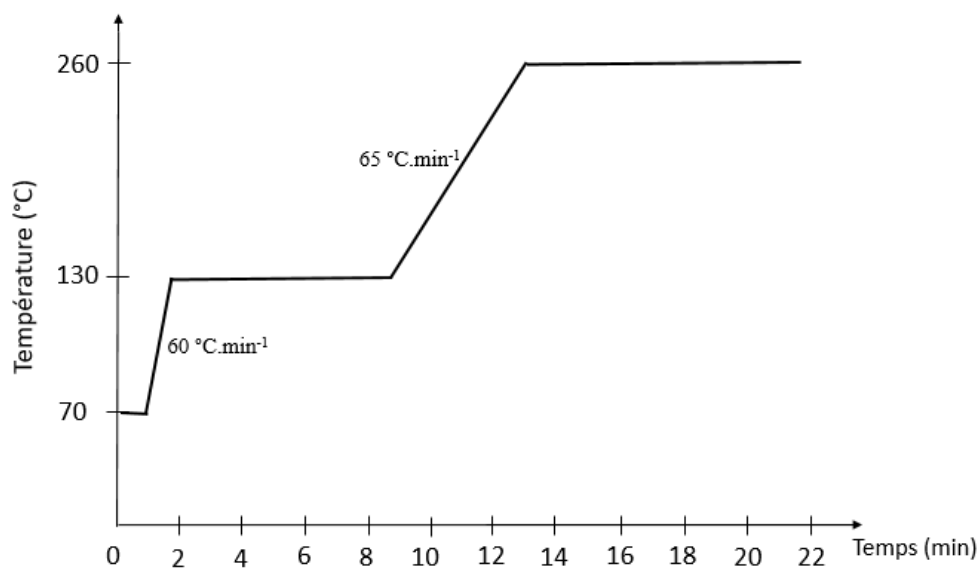


Figure 2.9: Programme de température du four lors de l'analyse GC

La GC-MS utilisée pour l'analyse des échantillons est de la marque Hewlett Packard HP 6890 équipée d'une colonne apolaire VF 5HT ULTIMETAL CP90, 92 (30 m × 0,25 mm × 0,1 μm), pouvant être utilisée jusqu'à 400°C.

La méthode de la GC-MS utilisée est la suivante :

- Dilution : dans acétonitrile et dodécane (x 250)
- Volume injecté : 1,0 μL
- Injection : 270 °C ; débit de gaz vecteur : 60 mL.min⁻¹ ; splitless
- Niveau de vide : 34 mbar
- Gaz vecteur : Hélium
- Programme du four (Figure 2.10) :

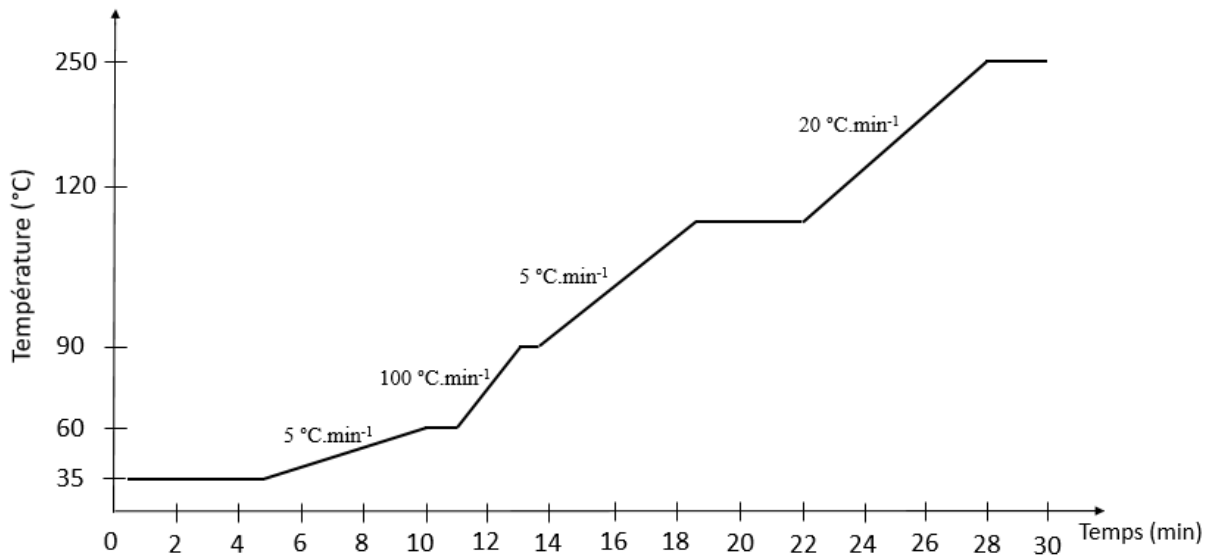


Figure 2.10: Programme de température du four lors de l'analyse GC-MS

2.4.3. Exploitation des données : réacteur semi-batch

La quantification est faite à partir d'une calibration de la GC-FID. Une droite d'étalonnage a été tracée en représentant le rapport d'aire BDO/GBL en fonction du rapport molaire BDO/GBL. Comme le montre la Figure 2.11, une droite d'étalonnage satisfaisante a été obtenue avec un facteur de réponse molaire de BDO (FR_{BDO}) de 1,18. Ce facteur de réponse molaire est un facteur relatif à la GBL qui est prise comme référence.

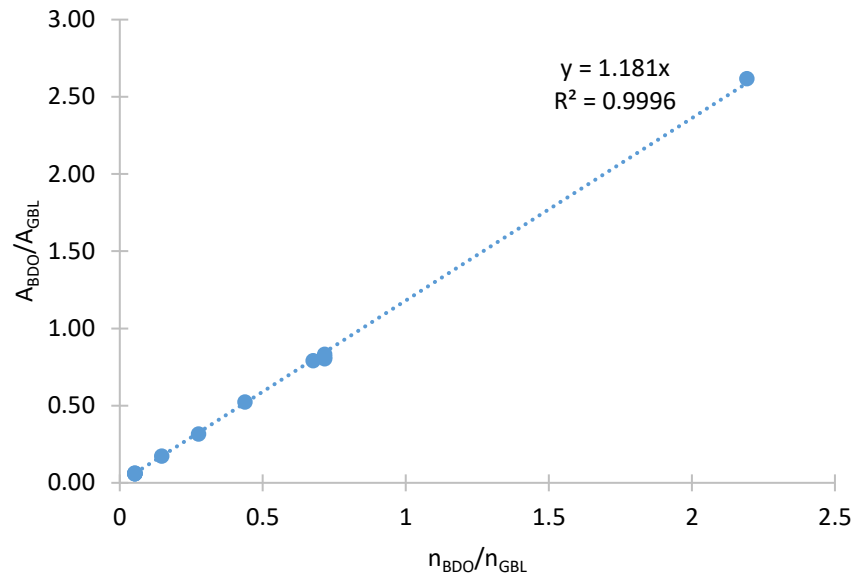


Figure 2.11: Droite d'étalonnage de la GC utilisée.

Un volume de phase liquide constant a été supposé car les densités de GBL et de BDO sont proches et le rendement en sous-produits est faible. La conversion (X), la sélectivité (S) et la concentration (C) sont calculées à partir des aires mesurées par GC comme suit :

Hydrogénation de GBL en BDO :

$$X_{GBL} = \frac{A'_{BDO} + 2 \sum A'_{SP}}{A'_{BDO} + A'_{GBL} + 2 \sum A'_{SP}} \quad (2.8)$$

$$S_{BDO} = \frac{A'_{BDO}}{A'_{BDO} + 2 \sum A'_{SP}} \quad (2.9)$$

$$S_{SP} = \frac{2A'_{SP}}{A'_{BDO} + 2 \sum A'_{SP}} \quad (2.10)$$

Avec,

$$A'_i = \frac{A_i}{FR_i}$$

A_i est l'aire de l'espèce i

FR_i est le facteur de réponse molaire de l'espèce i (GBL, BDO, SP) (Tableau 2.1)

	Facteur de réponse molaire (FR)
GBL	1
BDO	1,18
SP (4-HHB et DG)	2

Tableau 2.1: Facteurs de réponses obtenus par GC des différentes espèces.

Le facteur de réponse de 2 pour les sous-produits (SP : 4-HHB et DG) a été pris proportionnellement au nombre de carbone, car il n'est pas possible d'effectuer des étalonnages avec ces sous-produits (la nature des sous-produits sera discutée dans le chapitre 4).

Les concentrations en phase liquide sont calculées à partir des équations suivantes :

$$C_{GBL} = \frac{A'_{GBL}}{A'_{GBL} + A'_{BDO} + 2 \sum A'_{SP}} \times n_{0,GBL} \times \frac{1}{V_{0,GBL}} \quad (2.11)$$

$$C_{BDO} = \frac{A'_{BDO}}{A'_{GBL} + A'_{BDO} + 2 \sum A'_{SP}} \times n_{0,GBL} \times \frac{1}{V_{0,GBL}} \quad (2.12)$$

$$C_{SP} = \frac{A'_{SP}}{A'_{GBL} + A'_{BDO} + 2 \sum A'_{SP}} \times n_{0,GBL} \times \frac{1}{V_{0,GBL}} \quad (2.13)$$

Avec
$$n_{0,GBL} = \frac{V_{0,GBL} \cdot d_{GBL}}{M_{GBL}} \quad (2.14)$$

Où d_{GBL} , $V_{0,GBL}$, et $n_{0,GBL}$ sont respectivement la densité, le volume et le nombre de moles initiaux de GBL.

Déshydrogénation de BDO en GBL :

$$X_{BDO} = \frac{A'_{GBL} + 2 \sum A'_{SP}}{A'_{GBL} + A'_{BDO} + 2 \sum A'_{SP}} \quad (2.15)$$

$$S_{GBL} = \frac{A'_{GBL}}{A'_{GBL} + 2 \sum A'_{SP}} \quad (2.16)$$

$$S_{SP} = \frac{2A'_{SP}}{A'_{GBL} + 2 \sum A'_{SP}} \quad (2.17)$$

Les concentrations sont calculées à partir des équations suivantes :

$$C_{GBL} = \frac{A'_{GBL}}{A'_{GBL} + A'_{BDO} + 2 \sum A'_{SP}} \times n_{0,BDO} \times \frac{1}{V_{0,BDO}} \quad (2.18)$$

$$C_{BDO} = \frac{A'_{BDO}}{A'_{GBL} + A'_{BDO} + 2 \sum A'_{SP}} \times n_{0,BDO} \times \frac{1}{V_{0,BDO}} \quad (2.19)$$

$$C_{SP} = \frac{A'_{SP}}{A'_{GBL} + A'_{BDO} + 2 \sum A'_{SP}} \times n_{0,BDO} \times \frac{1}{V_{0,BDO}} \quad (2.20)$$

$$\text{Avec,} \quad n_{0,BDO} = \frac{V_{0,BDO} \cdot d_{BDO}}{M_{BDO}} \quad (2.21)$$

Où d_{BDO} , $V_{0,BDO}$ et $n_{0,BDO}$ sont respectivement la densité, le volume et le nombre de moles initiaux de BDO.

2.4.4. Exploitation des données : réacteur continu

La quantification est faite à partir d'une calibration de la GC-MS. Des droites d'étalonnages ont été tracées en représentant le rapport d'aires de l'espèce i (GBL, BDO, THF, BuOH) / dodécane (solvant) en fonction du rapport molaire de l'espèce i (GBL, BDO, THF, BuOH)

/dodécane. Comme le montre la Figure 2.12, des droites d'étalonnage satisfaisantes ont été obtenues avec les facteurs de réponse molaires de chaque espèce i . le Tableau 2.2 représente les facteurs de réponse molaires obtenus pour chaque espèce. L'étalonnage pour le DG n'a pas été réalisé en raison de la non commercialisation de cette molécule. Un facteur de réponse du DG de 0,2 a été donc pris arbitrairement, car tous les facteurs de réponse obtenus pour les autres espèces sont très proches et autour de 0,2.

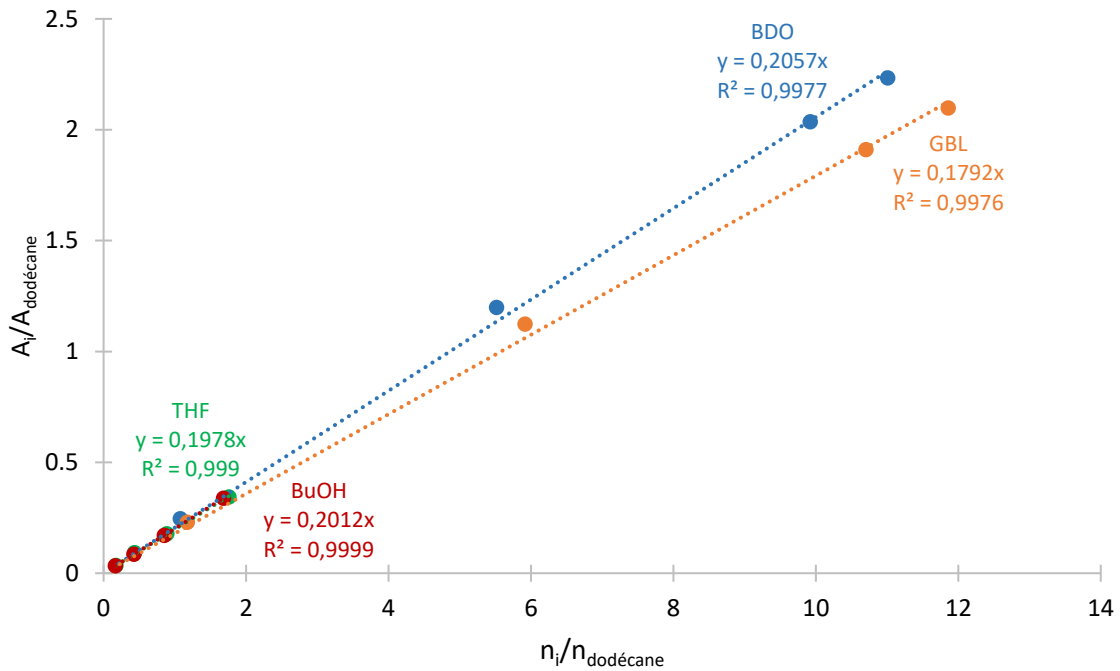


Figure 2.12: Droites d'étalonnages de la GC-MS utilisée.

Facteur de réponse molaire (FR')	
GBL	0,1792
BDO	0,2057
THF	0,1978
BuOH	0,2012
DG	0,2

Tableau 2.2: Facteurs de réponses obtenus par GC-MS des différentes espèces.

Pour la réaction de déshydrogénation de BDO, les conversions (X) et sélectivités (S) sont calculées à partir des aires mesurées par GC-MS comme suit :

$$X_{BDO} = \frac{A'_{GBL} + A'_{THF} + A'_{BuOH} + 2A'_{DG}}{A'_{GBL} + A'_{BDO} + A'_{THF} + A'_{BuOH} + 2A'_{DG}} \quad (2.22)$$

$$S_{GBL} = \frac{A'_{GBL}}{A'_{GBL} + A'_{THF} + A'_{BuOH} + 2A'_{DG}} \quad (2.23)$$

$$S_{THF} = \frac{A'_{THF}}{A'_{GBL} + A'_{THF}} \quad (2.24)$$

$$S_{BuOH} = \frac{A'_{BuOH}}{A'_{GBL} + A'_{BuOH}} \quad (2.25)$$

$$S_{DG} = \frac{2A'_{DG}}{A'_{GBL} + 2A'_{DG}} \quad (2.26)$$

Avec,

$$A'_i = \frac{A_i}{FR'_i}$$

Un bilan massique a été réalisé sur une expérience de référence de déshydrogénation de BDO en réacteur continu (Tableau 2.3), afin de vérifier si les outils analytiques utilisés permettent de décrire la plupart des espèces, et que nos réactions respectent la loi de la conservation de la masse.

D'après l'analyse des échantillons par GC-MS, les produits détectés sont BDO, GBL, THF, DG et H₂, l'équation de bilan massique est donc comme suit :

$$Q_{m\ BDO,e} + Q_{m\ H_2,e} = Q_{m\ BDO,s} + Q_{m\ GBL,s} + Q_{m\ THF,s} + Q_{m\ DG,s} + Q_{m\ H_2,s} \quad (2.27)$$

T (°C)	200
P _{H2} (bar)	48,0
LHSV (h ⁻¹)	3,40
rapport molaire H ₂ /GBL	2,00
$Q_{m\ BDO,e}$ (g.h ⁻¹)	387,0
$Q_{m\ H_2,e}$ (g.h ⁻¹)	10,71
$Q_{m\ BDO,s}$ (g.h ⁻¹)	232,0
$Q_{m\ GBL,s}$ (g.h ⁻¹)	138,3
$Q_{m\ THF,s}$ (g.h ⁻¹)	0,730
$Q_{m\ DG,s}$ (g.h ⁻¹)	17,12
$Q_{m\ H_2,s}$ (g.h ⁻¹)	7,100
$\frac{\sum Q_{m\ i,s}}{\sum Q_{m\ i,e}}$	99,4 %

Tableau 2.3: Bilan massique pour une expérience de référence de déshydrogénation de BDO

Avec,

$Q_{m\ i,e}$: débit massique de l'espèce i à l'entrée du réacteur

$Q_{m\ i,s}$: débit massique de l'espèce i à la sortie du réacteur

2.5. Références du chapitre 2

- [1] Z. Shao, C. Li, X. Di, Z. Xiao, and C. Liang, “Aqueous-Phase Hydrogenation of Succinic Acid to γ -Butyrolactone and Tetrahydrofuran over Pd/C, Re/C, and Pd–Re/C Catalysts,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 23, pp. 9638–9645, Jun. 2014, doi: 10.1021/ie5006405.
- [2] X. Liu, X. Wang, G. Xu, Q. Liu, X. Mu, and H. Liu, “Tuning the catalytic selectivity in biomass-derived succinic acid hydrogenation on FeO_x-modified Pd catalysts,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 46, pp. 23560–23569, 2015, doi: 10.1039/C5TA03843J.
- [3] B. K. Ly, D. P. Minh, C. Pinel, M. Besson, B. Tapin, F. Epron, and C. Especel, “Effect of Addition Mode of Re in Bimetallic Pd–Re/TiO₂ Catalysts Upon the Selective Aqueous-Phase Hydrogenation of Succinic Acid to 1,4-Butanediol,” *Top. Catal.*, vol. 55, no. 7–10, pp. 466–473, Jul. 2012, doi: 10.1007/s11244-012-9813-3.
- [4] B. Tapin, F. Epron, C. Especel, B. K. Ly, C. Pinel, and M. Besson, “Influence of the Re introduction method onto Pd/TiO_x catalysts for the selective hydrogenation of succinic acid in aqueous-phase,” *Catal. Today*, vol. 235, pp. 127–133, Oct. 2014, doi: 10.1016/j.cattod.2014.02.018.
- [5] J. R. Budge, T. G. Attig, and A. M. Graham, “Two stage maleic anhydride hydrogenation process for 1,4-butanediol synthesis,” US005196602A, 1993
- [6] Z. Huang, K. J. Barnett, J. P. Chada, Z. J. Brentzel, Z. Xu, J. A. Dumesic, and G. W. Huber, “Hydrogenation of γ -Butyrolactone to 1,4-Butanediol over CuCo/TiO₂ Bimetallic Catalysts,” *ACS Catal.*, vol. 7, no. 12, pp. 8429–8440, Dec. 2017, doi: 10.1021/acscatal.7b03016.
- [7] J. Wu, G. Gao, Y. Li, P. Sun, J. Wang, and F. Li, “Highly chemoselective hydrogenation of lactone to diol over efficient copper-based bifunctional nanocatalysts,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 245, pp. 251–261, May 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.12.068.
- [8] M. A. Raju, P. Gidyonu, P. Nagaiah, M. V. Rao, B. D. Raju, and K. S. R. Rao, “Mesoporous silica-supported copper catalysts for dehydrogenation of biomass-derived 1,4-butanediol to gamma butyrolactone in a continuous process at atmospheric pressure,” *Biomass Conv. Bioref.*, vol. 9, no. 4, pp. 719–726, Dec. 2019, doi: 10.1007/s13399-019-00406-4.
- [9] B. Zhang, Y. Zhu, G. Ding, H. Zheng, and Y. Li, “Modification of the supported Cu/SiO₂ catalyst by alkaline earth metals in the selective conversion of 1,4-butanediol to γ -

- butyrolactone,” *Appl. Catal. Gen.*, vol. 443–444, pp. 191–201, Nov. 2012, doi: 10.1016/j.apcata.2012.07.042.
- [10] H. J. Mercker, “Catalyst for dehydrogenating 1,4-butanediol to γ -butyrolactone,” US006093677A, 2000
- [11] J. T. Bhanushali, D. Prasad, K. N. Patil, G. V. R. Babu, I. Kainthla, K. S. R. Rao, A. H. Jadhav, and B. M. Nagaraja, “The selectively regulated vapour phase dehydrogenation of 1,4-butanediol to γ -butyrolactone employing a copper-based ceria catalyst,” *New J. Chem.*, vol. 43, no. 30, pp. 11968–11983, 2019, doi: 10.1039/C9NJ03067K.
- [12] J. T. Bhanushali, D. Prasad, K. N. Patil, K. S. Reddy, I. Kainthla, K. S. R. Rao, A. H. Jadhav, and B. M. Nagaraja, “Tailoring the catalytic activity of basic mesoporous Cu/CeO₂ catalyst by Al₂O₃ for selective lactonization and dehydrogenation of 1,4-butanediol to γ -butyrolactone,” *Catal. Commun.*, vol. 143, p. 106049, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.catcom.2020.106049.
- [13] N. Ichikawa, S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, and K. Inui, “Dehydrogenative cyclization of 1,4-butanediol over copper-based catalyst,” *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 212, no. 1–2, pp. 197–203, Apr. 2004, doi: 10.1016/j.molcata.2003.10.028.
- [14] P. Nagaiah, M. Venkat Rao, K. Thirupathaiah, V. Venkateshwarlu, B. David Raju, and K. S. Rama Rao, “Selective vapour phase dehydrogenation of biomass-derived 1,4-butanediol to gamma butyrolactone over Cu/ZrO₂ catalysts: influence of La₂O₃ promotor,” *Res. Chem. Intermed.*, vol. 44, no. 10, pp. 5817–5831, Oct. 2018, doi: 10.1007/s11164-018-3457-2.
- [15] M. Onoda, Y. Nagano, and K. Fujita, “Iridium-catalyzed dehydrogenative lactonization of 1,4-butanediol and reversal hydrogenation: New hydrogen storage system using cheap organic resources,” *I Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 44, no. 53, pp. 28514–28520, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.03.219.
- [16] O. Hinrichsen, T. Genger, and M. Muhler, “Chemisorption of N₂O and H₂ for the Surface Determination of Copper Catalysts,” *Chem. Eng. Technol.*, vol. 23, no. 11, pp. 956–959, Nov. 2000, doi: 10.1002/1521-4125(200011)23:11<956::AID-CEAT956>3.0.CO;2-L.
- [17] S. Xiong, J. Chen, N. Huang, S. Yang, Y. Peng, and J. Li, “Balance between Reducibility and N₂O Adsorption Capacity for the N₂O Decomposition: Cu_xCo_y Catalysts as an Example,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 53, no. 17, pp. 10379–10386, Sep. 2019, doi: 10.1021/acs.est.9b02892.

- [18] A. Bordoloi, J. Anton, H. Ruland, M. Muhler, and S. Kaluza, “Metal–support interactions in surface-modified Cu–Co catalysts applied in higher alcohol synthesis,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 5, no. 7, pp. 3603–3612, 2015, doi: 10.1039/C5CY00421G.
- [19] S. Ebnesajjad, “Handbook of Adhesives and Surface Preparation,” pp. 31-48, 2011, doi: 10.1016/B978-1-4377-4461-3.10004-5.
- [20] M. A. Naeem, A. S. Al-Fatesh, W. U. Khan, A. E. Abasaheed, and A. H. Fakeeha, “Syngas Production from Dry Reforming of Methane over Nano Ni Polyol Catalysts,” *IJCEA*, pp. 315–320, 2013, doi: 10.7763/IJCEA.2013.V4.317.
- [21] L. Lin, X. Zhang, N. He, J. Liu, Q. Xin, and H. Guo, “Operando Dual Beam FTIR Study of Hydroxyl Groups and Zn Species over Defective HZSM-5 Zeolite Supported Zinc Catalysts,” *Catalysts*, vol. 9, no. 1, pp. 100, 2019, doi: 10.3390/catal9010100.
- [22] F. Denis, “Eurofins Analyse pour l’Environnement France. Mise en application de processus analytique complexe,” pp. 42, 2011.
- [23] G. Guillaume, “La chromatographie en phase gazeuse-principe. Culture Sciences-Chimie.” 2017.
- [24] “L’injecteur de CPG. www.lachimie.fr,” 2022.
- [25] S. Z. Hussain and K. Maqbool, “GC-MS: Principle, Technique and its application in Food Science,” pp. 11, 2014.

Chapitre 3:
**Etude des catalyseurs pour l'hydrogénation de
GBL et la déshydrogénation de BDO**

Table des matières du chapitre 3

3.1. Caractérisation des catalyseurs.....	145
3.1.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	146
3.1.2. Réduction en température programmée (TPR-H ₂)	149
3.1.3. Physisorption d'azote.....	152
3.1.4. Réaction de surface de N ₂ O	155
3.1.5. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	156
3.1.6. Désorption de CO ₂ en température programmée (TPD-CO ₂).....	158
3.1.7. Désorption de NH ₃ à température programmée (TPD-NH ₃)	161
3.2. Tests catalytiques en réacteur semi-batch	164
3.2.1. Choix des conditions opératoires	165
3.2.2. Test blanc et tests de répétabilité.....	167
3.2.3. Effet de la nature du support.....	168
3.2.4. Effet de la composition métallique	171
3.2.5. Test de catalyseur CZMA dans la réaction de déshydrogénation de BDO.....	173
3.2.6. Test de catalyseur CZMA dans la réaction d'hydrogénation de GBL.....	174
3.3. Etude de la lixiviation des catalyseurs	177
3.4. Conclusion du chapitre 3.....	179
3.5. Références du chapitre 3	180

Liste des figures du chapitre 3

Figure 3.1: Diffractogrammes des rayons X des catalyseurs supportés sur différents supports. Composition métallique des catalyseurs : 50wt%(0,9Cu-0,1Co)	147
Figure 3.2: Diffractogrammes des rayons X des catalyseurs à différentes composition molaires Co-Cu. Teneur en métal des catalyseurs : 50wt%/CeO ₂	148
Figure 3.3: Profils des températures de réduction pour les catalyseurs supportés sur les différents supports, support CeO ₂ seul et le catalyseur CZMA.	150
Figure 3.4: Profils des températures de réduction pour les catalyseurs à différentes compositions molaires et du support CeO ₂ seul.	150
Figure 3.5: Validation du protocole de réduction.	152
Figure 3.6: Isothermes d'adsorption N ₂ pour les catalyseurs supportés sur les différents supports et les supports seuls.	153
Figure 3.7: Isothermes d'adsorption N ₂ pour les catalyseurs à différentes compositions molaires supporté sur le support CeO ₂	154
Figure 3.8: Quantités de N ₂ O consommées pour les catalyseurs supportés sur les différents supports.	155
Figure 3.9: Quantités de N ₂ O consommées pour les catalyseurs à différentes compositions molaires.	156
Figure 3.10: Clichés MEB réalisés sur les catalyseurs supportés sur les différents supports.	157
Figure 3.11: Clichés MEB réalisés sur les catalyseurs à différentes compositions molaires.	158
Figure 3.12: Profils TPD-CO ₂ des catalyseurs supportés sur les différents supports: 50wt%(0,75Cu-0,25Co)/CeO ₂ ; 50wt%(0,9Cu-0,1Co)/(LaAl) ₂ O ₃ ; 50wt%(0,9Cu-0,1Co)/Al ₂ O ₃ ; 50wt%(0,9Cu-0,1Co)/TiO ₂	159
Figure 3.13: Profils TPD-CO ₂ des catalyseurs à différentes compositions molaires: 50wt%(0,1Cu-0,9Co)/CeO ₂ ; 50wt%(0,75Cu-0,25Co)/CeO ₂ ; 50wt%(1Cu)/CeO ₂	161
Figure 3.14: Profils TPD-NH ₃ des catalyseurs supportés sur les différents supports: 50wt%(0,75Cu-0,25Co)/CeO ₂ ; 50wt%(0,9Cu-0,1Co)/(LaAl) ₂ O ₃ ; 50wt%(0,9Cu-0,1Co)/Al ₂ O ₃ ; 50wt%(0,9Cu-0,1Co)/TiO ₂	162
Figure 3.15: Les profils TPD-NH ₃ des catalyseurs à différentes compositions molaires: 50wt%(0,1Cu-0,9Co)/CeO ₂ ; 50wt%(0,75Cu-0,25Co)/CeO ₂ ; 50wt%(1Cu)/CeO ₂ ; CeO ₂	163
Figure 3.16: Conversion maximale à l'équilibre thermodynamique à différentes températures et pressions pour la réaction d'hydrogénation de GBL.	166

Figure 3.17: Conversion maximale à l'équilibre thermodynamique à différentes températures et pressions pour la réaction de déshydrogénation de BDO.	166
Figure 3.18: Test blanc de la réaction de déshydrogénation de BDO ($T = 200^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 3,0 \text{ bar}$, $m_{\text{cata}} : 6,0\text{g}$).....	167
Figure 3.19: Tests de répétabilité pour la réaction d'hydrogénation de GBL. a) Conversion de GBL en fonction du temps. b) Sélectivité en BDO en fonction de la conversion de GBL. Conditions des tests: $T = 200^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 50 \text{ bar}$, $m_{\text{cata}} = 6,0 \text{ g}$, $V_{\text{GBL}} = 120 \text{ mL}$	168
Figure 3.20: Tests de répétabilité pour la réaction de déshydrogénation de BDO. a) Conversion de BDO en fonction du temps. b) Sélectivité en GBL en fonction de la conversion de BDO. Conditions des tests: $T = 200^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 3,0 \text{ bar}$, $m_{\text{cata}} = 6,0 \text{ g}$, $V_{\text{BDO}} = 120 \text{ mL}$	168
Figure 3.21: Conversion de BDO en fonction du temps obtenues pour les catalyseurs supportés sur les différents supports. (X_{eq} : conversion à l'équilibre thermodynamique = 99 %). $T = 200^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 3,0 \text{ bar}$, $m_{\text{cata}} = 6,0\text{g}$	169
Figure 3.22: Sélectivité en GBL en fonction de la conversion de BDO obtenues pour les catalyseurs supportés sur les différents supports. (X_{eq} : conversion à l'équilibre thermodynamique = 99 %). $T = 200^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 3,0 \text{ bar}$, $m_{\text{cata}} = 6,0\text{g}$	169
Figure 3.23: Conversion de BDO en fonction du temps obtenues pour les catalyseurs à différentes compositions métalliques molaires (X_{eq} : conversion à l'équilibre thermodynamique = 99 %). $T = 200^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 3,0 \text{ bar}$, $m_{\text{cata}} = 6,0\text{g}$	171
Figure 3.24: Sélectivité en GBL en fonction de la conversion de BDO obtenues pour les catalyseurs à différentes compositions métalliques molaires. (X_{eq} : conversion à l'équilibre thermodynamique = 99 %). $T = 200^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 3,0 \text{ bar}$, $m_{\text{cata}} = 6,0\text{g}$	172
Figure 3.25: Conversion de BDO en fonction du temps obtenues pour le catalyseur CZMA et le catalyseur synthétisé 50wt%(0,9Cu-0,1Co)/CeO ₂ . ($X_{\text{eq}} = 99 \%$).....	173
Figure 3.26: Sélectivité en GBL en fonction de la conversion de BDO obtenues pour le catalyseur commercial et pour 50wt%(0,9Cu-0,1Co)/CeO ₂ . ($X_{\text{eq}} = 99 \%$).	174
Figure 3.27: Résultats de la conversion de GBL en fonction du temps de test de catalyseur CZMA et de catalyseur synthétisé 50wt%(0,9Cu-0,1Co)/CeO ₂ . ($X_{\text{eq}} = 72 \%$). Conditions de tests : 200°C ; 50 bar ; 6,0 g du catalyseur réduit ; 120 mL de BDO.....	175
Figure 3.28: Résultats de la sélectivité en BDO en fonction de la conversion de GBL de test de catalyseur commercial. (X_{eq} : conversion à l'équilibre thermodynamique = 72 %). Conditions de tests : 200°C ; 50 bar ; 6,0 g du catalyseur réduit ; 120 mL de BDO.....	175

Liste des tableaux du chapitre 3

Tableau 3.1: Ensemble des différents supports et catalyseurs utilisés	144
Tableau 3.2: Taille des cristallites de CuO et Co ₃ O ₄ pour les catalyseurs supportés sur les différents supports et pour les catalyseurs à différentes compositions molaires métalliques.	149
Tableau 3.3: Conditions opératoires des réactions de déshydrogénation de BDO et d'hydrogénation de GBL.	167
Tableau 3.4: Pertes métalliques déterminées par ICP-OES des catalyseurs supportés sur les différents supports (200 °C ; 3,0 bar ; 25 h de réaction).	177
Tableau 3.5: Pertes métalliques déterminées par ICP-OES des catalyseurs à différentes compositions molaires.	178
Tableau 3.6: Pertes métalliques déterminées par ICP-OES du catalyseur CZMA après la réaction d'hydrogénation de GBL et de déshydrogénation de BDO (200°C, P _{H2} : 50 bar pour l'hydrogénation et 3,0 bar pour la déshydrogénation, 6,0 g de catalyseur et 6 h de réaction)	178

Un des objectifs de la thèse est de réaliser les réactions d'hydrogénation de GBL et de déshydrogénation de BDO au sein d'un réacteur unique en utilisant un même catalyseur pour les deux réactions. Pour atteindre cet objectif, il est nécessaire dans une première étape de développer un catalyseur efficace pour réaliser ces réactions.

Comme discuté dans le premier chapitre, les catalyseurs à base de cuivre ont été largement utilisés pour les réactions d'hydrogénation de GBL [1]–[6] et de déshydrogénation de BDO [7]–[21] en raison de leur activité élevée et de leur faible coût. Il a été montré que les espèces de cuivre avec différents états chimiques présents à la surface des catalyseurs possèdent une activité importante dans l'hydrogénation des dérivés d'acide carboxylique comportant au moins une double liaison C=O, tels que les esters, les lactones et les amides. Il a été suggéré que les sites Cu^0 sont principalement responsables de l'activation de H_2 et que les sites Cu^+ peuvent agir comme des sites électrophiles ou acides de Lewis qui peuvent adsorber et activer les liaisons C=O et C–O [22]–[26].

Dans les travaux de la littérature, il a également été montré que les performances catalytiques, notamment l'activité et la stabilité des catalyseurs à base de cuivre sont généralement dépendantes de différents facteurs, tels que l'addition d'éléments promoteurs, comme le cobalt, le zinc et le magnésium pouvant améliorer les performances des catalyseurs, la composition de la phase métallique et la nature de support. En effet, il a été discuté que l'acidité et la basicité du support ont un effet sur la sélectivité [1], [11], [12], [17], [27]. Dans ce contexte, la synthèse de catalyseurs composés d'une phase bimétallique cuivre-cobalt a été choisie dans ce travail. Ainsi, il a été choisi de tester des supports présentant des propriétés acido-basiques de surface différentes afin d'étudier l'influence de ce paramètre sur les réactions d'hydrogénation de GBL et de déshydrogénation de BDO.

Les supports et catalyseurs qui seront discutés dans ce chapitre sont présentés dans le Tableau 3.1. De plus, pour une meilleure lecture, ce tableau présente également un code couleur ainsi qu'une simplification de notation qui sera utilisée tout au long du chapitre :

Supports	Code utilisé	Fournisseurs
CeO ₂	CeO ₂	Solvay
TiO ₂	TiO ₂	Evonik
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Solvay
4%La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	(La-Al) ₂ O ₃	Solvay
Catalyseurs sur différents supports		
50wt%(0,9Cu-0,1Co)/CeO ₂	/ CeO ₂	
50wt%(0,9Cu-0,1Co)/TiO ₂	/ TiO ₂	
50wt%(0,9Cu-0,1Co)/Al ₂ O ₃	/ Al ₂ O ₃	
50wt%(0,9Cu-0,1Co)/(La-Al) ₂ O ₃	/ (La-Al) ₂ O ₃	
Catalyseurs à différentes compositions molaires métalliques		
50wt%(0,1Cu-0,9Co)/CeO ₂	0,1Cu-0,9Co	
50wt%(0,75Cu-0,25Co)/ CeO ₂	0,75Cu-0,25Co	
50wt%(0,9Cu-0,1Co)/ CeO ₂	0,9Cu-0,1Co	
50wt%(1Cu)/ CeO ₂	1Cu	
Catalyseur commercial de synthèse de méthanol		
58wt%Cu-24,6wt%ZnO-1,4wt%MgO-9,9wt%Al ₂ O ₃	CZMA	

Tableau 3.1: Ensemble des différents supports et catalyseurs utilisés

Les catalyseurs supportés sur différents supports (/ CeO₂, / TiO₂, / Al₂O₃ et / (La-Al)₂O₃) ont la même charge totale métallique massique (50wt%) et la même composition molaire en cuivre (90%) et en cobalt (10%). Les catalyseurs à différentes compositions molaires de phase métallique ont la même charge totale métallique massique (50wt%) supportée sur le même

support CeO₂ (50wt%) avec les teneurs molaires en cuivre qui varient de 10 à 100% (0,1Cu-0,9Co ; 0,75Cu-0,25Co ; 0,9Cu-0,1Co ; 1Cu).

Ce chapitre se concentre sur la sélection d'un catalyseur efficace à la fois pour les réactions d'hydrogénation de GBL et de déshydrogénation de BDO. Pour cela, la démarche suivie est de tester les différents catalyseurs bimétalliques synthétisés en étudiant l'effet de certains facteurs, tels que la nature du support et la composition métallique, en réaction de déshydrogénation en premier lieu, puis de tester le meilleur catalyseur de déshydrogénation en réaction d'hydrogénation. Le choix de débiter la sélection par la réaction de déshydrogénation est guidé par le fait que celle-ci est très peu étudiée en phase liquide dans la littérature et les quelques résultats reportés dans ces conditions semblent indiquer qu'obtenir une bonne activité accompagnée d'une sélectivité importante en GBL reste un challenge.

Il sera donc présenté dans ce chapitre, les résultats des caractérisations et des tests catalytiques de deux grandes familles de catalyseurs : catalyseurs supportés sur différents supports à charge et composition métalliques constantes et catalyseurs à différentes compositions de phase métallique à charge totale métallique et support donné. De plus, un catalyseur commercial à base de cuivre 58wt%Cu-24,6wt%ZnO-1,4wt%MgO-9,9wt%Al₂O₃ (CZMA), conçu pour la synthèse de méthanol sera présenté et testé.

3.1. Caractérisation des catalyseurs

Les catalyseurs ont été caractérisés par différentes techniques dans le but d'obtenir des informations sur leurs propriétés physico-chimiques et caractéristiques structurales afin de les corréler avec leur comportement catalytique (conversion, sélectivité, stabilité) dans le but de développer des matériaux catalytiques plus performants pour les réactions visées.

Une caractérisation des catalyseurs par diffraction des rayons X (DRX) est réalisée dans un premier temps, afin de valider la bonne synthèse des catalyseurs et d'identifier les phases cristallines. Ensuite, une caractérisation par la technique de réduction en température programmée par H₂ (TPR-H₂) est nécessaire afin de valider la teneur métallique et de déterminer la température de réduction des catalyseurs. Une caractérisation par la physisorption d'azote permet de connaître la surface spécifique des catalyseurs. Une caractérisation par la réaction de surface N₂O conduit à la détermination de la surface métallique ou la quantité des sites actifs présente dans les catalyseurs, permettant d'accéder à la dispersion métallique.

Ensuite, une caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'avoir des informations sur la texture des catalyseurs. Des caractérisations par désorption de CO₂ en température programmée (TPD-CO₂) et désorption de NH₃ en température programmée (TPD-NH₃) permettent de déterminer la quantité et la force des sites basiques et acides présents dans les catalyseurs, respectivement. Enfin, une caractérisation par spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES) des mélanges réactionnels après les tests catalytiques est nécessaire dans le but d'avoir une idée sur la stabilité des catalyseurs à la lixiviation.

3.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Les catalyseurs frais sous forme oxydée ont été caractérisés par diffraction des rayons X, dans le but de valider les synthèses des différents catalyseurs et d'identifier les phases cristallines présentes.

Les diffractogrammes des rayons X des catalyseurs supportés sont présentés dans la Figure 3.1.

Les raies de diffraction identifiées aux positions 2θ à 32,6 ; 35,6 ; 38,8 ; 46,4 ; 48,9 ; 53,6 ; 58,3 ; 61,7 ; 65,9 ; 66,4 ; 68,2 ; 72,5 ; 75,1 ; 75,3° sont les raies caractéristiques de CuO cubique (fiche JCPDS n° 48-1548). Les raies identifiées aux positions 2θ à 32,5 ; 36,9 ; 45,0 ; 59,6 ; 65,3° sont les raies caractéristiques de Co₃O₄ cubique (fiche JCPDS n° 43-1003). Pour le catalyseur / CeO₂ les raies identifiées aux positions 2θ à 28,6 ; 33,2 ; 47,5 ; 56,4 sont les raies caractéristiques de support CeO₂. Pour le catalyseur / TiO₂ les raies identifiées aux positions 2θ à 25,7 ; 27,8 ; 38,2 ; 41,6 ; 48,4 ; 54,3 ; 56,9 ; 63,0 ; 69,1 ; 70,6 sont les raies caractéristiques du support TiO₂. Pour les catalyseurs / Al₂O₃ et / (La-Al)₂O₃ les raies identifiées aux positions 2θ à 46,5 ; 51,7 sont les raies caractéristiques des supports Al₂O₃ et (La-Al)₂O₃. Aucun oxyde mixte CuO-Co₃O₄ n'a été détecté.

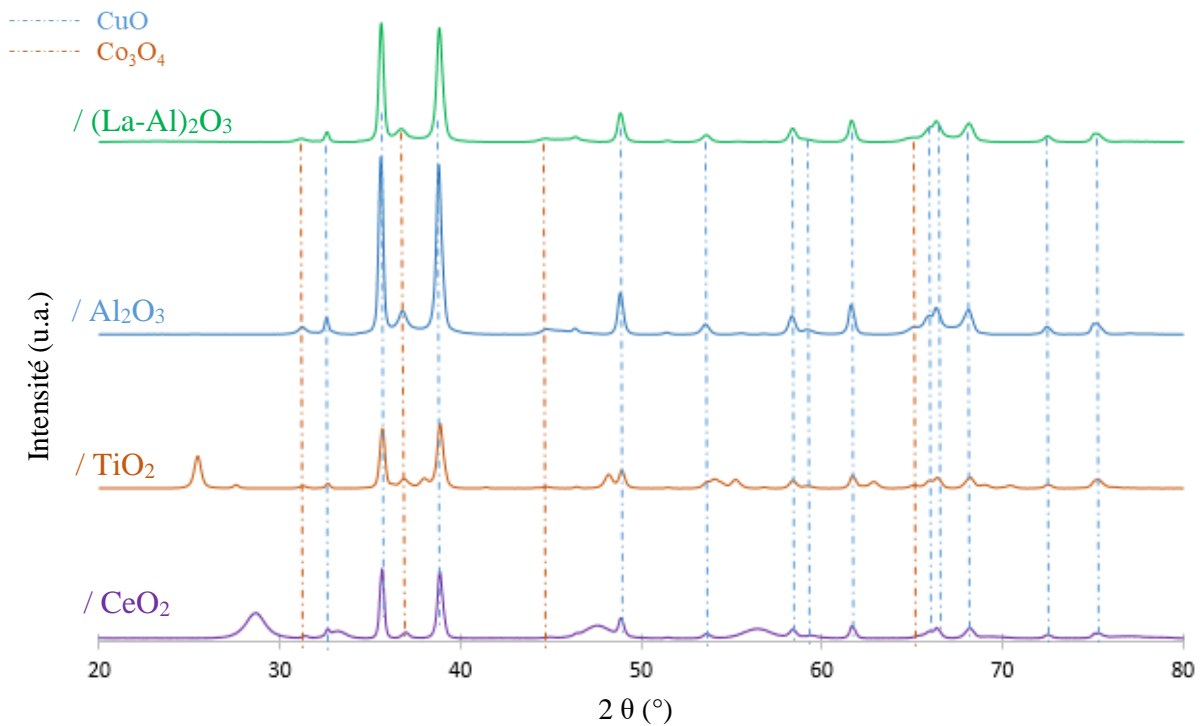


Figure 3.1: Diffractogrammes des rayons X des catalyseurs supportés sur différents supports. Composition métallique des catalyseurs :50wt%(0,9Cu-0,1Co).

La Figure 3.2 présente une superposition des diffractogrammes des rayons X des catalyseurs à différentes compositions molaires en cuivre-cobalt.

Les raies caractéristiques de CuO et Co_3O_4 sont aux mêmes positions que celles discutées en Figure 3.1. L'augmentation de la proportion de CuO entre 50wt%(0,1Cu-0,9Co)/ CeO_2 et 50wt%(1Cu)/ CeO_2 est perceptible sur les diffractogrammes obtenus, l'intensité relative des raies caractéristiques de CuO par rapport aux raies caractéristiques de Co_3O_4 augmentant avec la proportion de CuO .

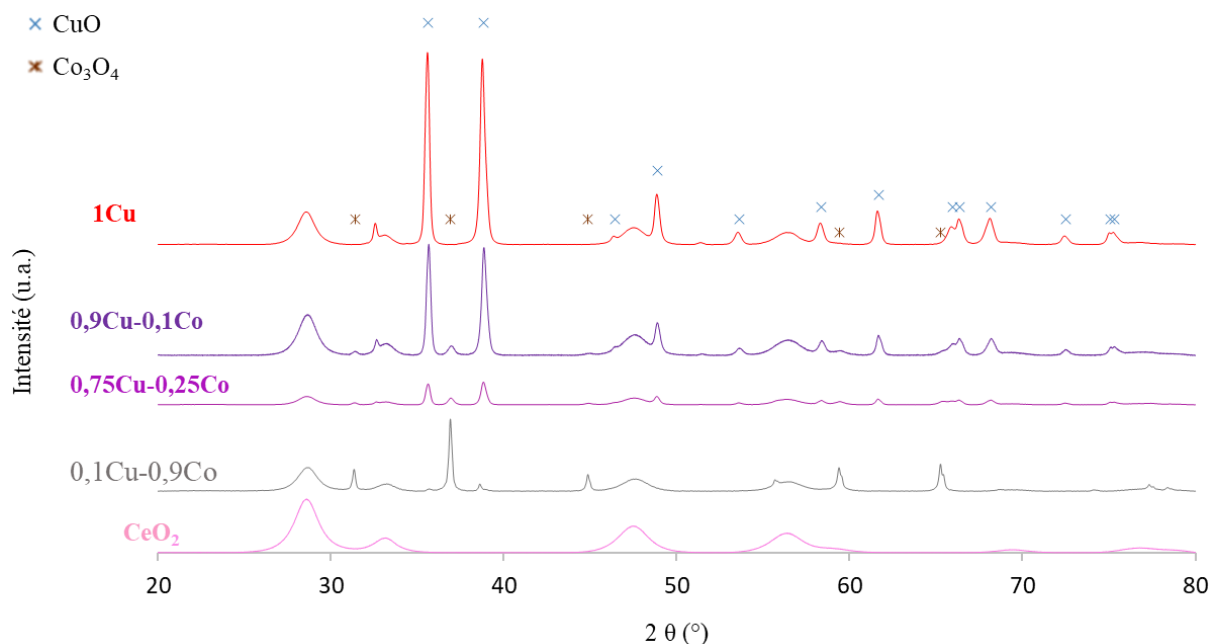


Figure 3.2: Diffractogrammes des rayons X des catalyseurs à différentes composition molaires Co-Cu. Teneur en métal des catalyseurs : 50wt%/CeO₂.

Les résultats de la diffraction des rayons X pour les catalyseurs sur les différents supports et les catalyseurs à différentes compositions molaires ont confirmé la présence de toutes les phases cristallines, cela indique que le dépôt métallique sur les supports a été bien réalisé.

La taille des cristallites de CuO et Co₃O₄ a été déterminée à partir des diffractogrammes pour tous les catalyseurs (Tableau 3.2). Les tailles de CuO et de Co₃O₄ ne sont pas affectées par le support avec des valeurs de l'ordre de 55 et 20 nm respectivement. Sur CeO₂, ces tailles varient également peu avec la composition de la phase métallique quand celle-ci est riche en cuivre. Pour une teneur faible en CuO (0,1Cu-0,9Co), la taille des cristallites de CuO diminue à environ 32 nm alors que celle des cristallites de Co₃O₄ augmente à 44 nm.

Catalyseurs	Taille des cristallites (nm)	
	CuO	Co ₃ O ₄
/ CeO ₂	54	20
/ TiO ₂	54	24
/ Al ₂ O ₃	58	21
/ (La-Al) ₂ O ₃	55	19
0,1Cu-0,9Co	32	44
0,75Cu-0,25Co	56	24
1Cu	59	–

Tableau 3.2: Taille des cristallites de CuO et Co₃O₄ pour les catalyseurs supportés sur les différents supports et pour les catalyseurs à différentes compositions molaires métalliques.

3.1.2. Réduction en température programmée (TPR-H₂)

Les catalyseurs ont été analysés par TPR après calcination. Le but de cette analyse est de valider la teneur métallique totale et de déterminer la température de réduction des différents catalyseurs. Les profils de réduction en température programmée sont présentés dans la Figure 3.3 pour les catalyseurs supportés et la Figure 3.4 pour les catalyseurs à différentes compositions, supportés sur CeO₂.

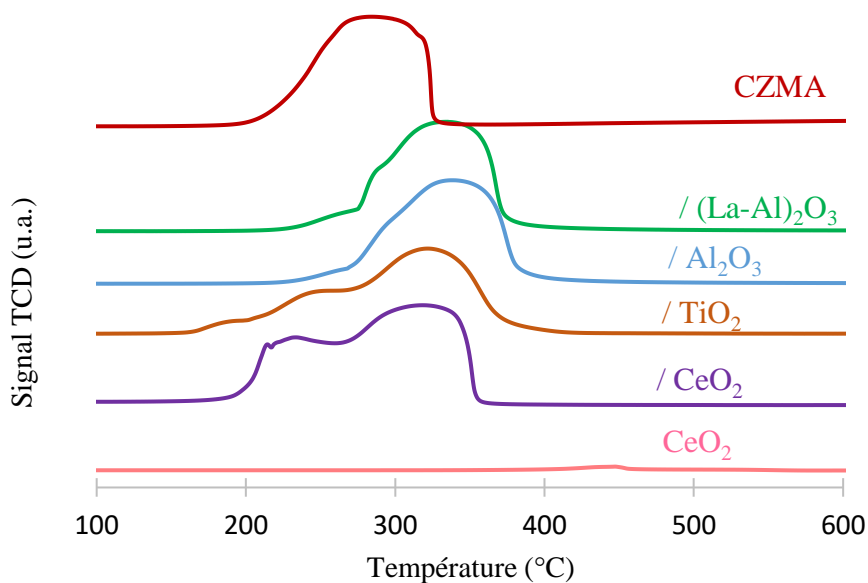


Figure 3.3: Profils des températures de réduction pour les catalyseurs supportés sur les différents supports, support CeO₂ seul et le catalyseur CZMA.

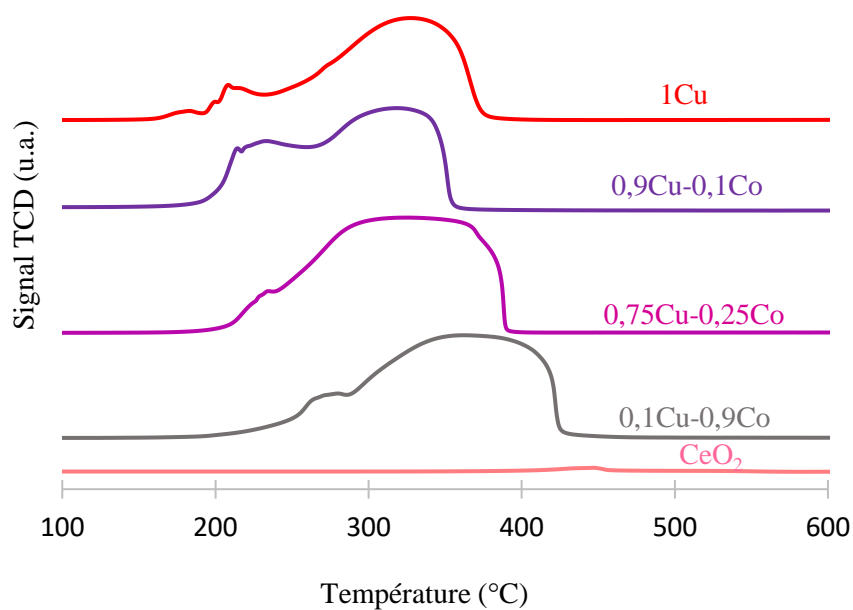


Figure 3.4: Profils des températures de réduction pour les catalyseurs à différentes compositions molaires et du support CeO₂ seul.

Les signaux du détecteur de conductivité thermique (TCD) pour les différents catalyseurs montrent qu'au début de l'analyse, l'hydrogène ne réagit pas avec l'échantillon parce que la température est trop faible et aucun changement n'est donc observé dans le signal, ce qui permet d'établir une ligne de base. Puis l'échantillon commence à réagir avec l'hydrogène lorsque la température augmente. La consommation atteint un maximum puis commence à diminuer jusqu'à revenir à la ligne de base. L'analyse des supports seuls a montré, comme attendu, qu'il n'y a pas de consommation de l'hydrogène, sauf pour le support CeO_2 qui se réduit avec une réductibilité de 30 % à une température de réduction proche de 450 °C comme montré dans les Figures 3.3 et 3.4 pour le support CeO_2 seul.

La teneur métallique totale des catalyseurs a été confirmée par cette technique de caractérisation ($50\% \pm 4\%$), le calcul de cette teneur a été basé sur CuO et Co_3O_4 sur l'hypothèse que ces oxydes métalliques se réduisent complètement.

La réduction des catalyseurs à une composition plus faible de Co_3O_4 (1Cu et 0,9Cu-0,1Co) se produit à une température plus basse (autour de 330 °C) par rapport à la température de réduction des catalyseurs à une composition plus élevée en Co_3O_4 (0,75Cu-0,25Co et 0,1Cu-0,9Co) qui est autour de 380 °C, ce qui est cohérent avec les travaux de Huang *et al.* [1] qui ont montré que la température de réduction augmente pour des teneurs en Co_3O_4 élevées pour des catalyseurs Cu-Co/ TiO_2 .

D'une manière générale, une gamme de température de réduction de 200 – 380 °C a été obtenue pour tous les catalyseurs. En conséquence, le protocole de la réduction *ex-situ* de tous les catalyseurs est de 300 °C avec une rampe de température de 3 °C/min sous un flux de 10% H_2/Ar durant 10 h. Ces conditions permettent une réduction totale des oxydes métalliques. Pour valider ce protocole de réduction, un catalyseur a été soumis à ce protocole et après 10 h de réduction, il a été analysé par TPR. Il s'est avéré qu'il n'y a pas de consommation d'hydrogène, comme le montre la Figure 3.5, indiquant l'absence de métaux sous leur forme oxyde.

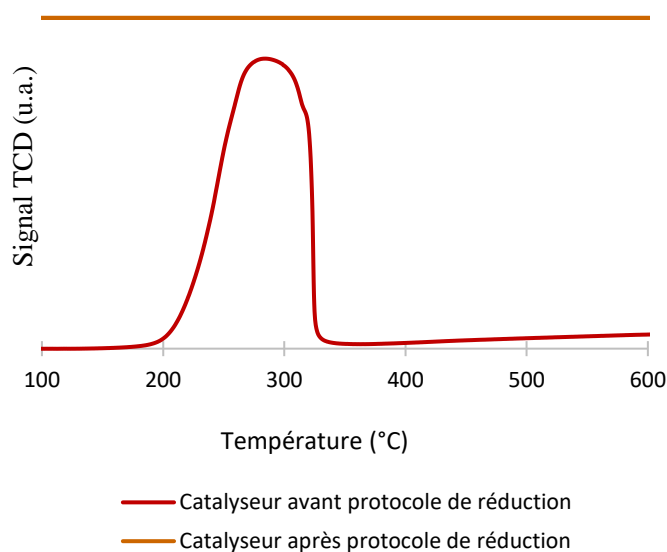


Figure 3.5: Validation du protocole de réduction.

3.1.3. Physisorption d'azote

Afin de connaître les propriétés texturales des différents supports et catalyseurs, des caractérisations par physisorption d'azote ont été effectuées. Les Figures 3.6 et 3.7 présentent les isothermes et les surfaces spécifiques obtenues pour les catalyseurs supportés sur les différents supports et les catalyseurs à différentes compositions molaires, respectivement.

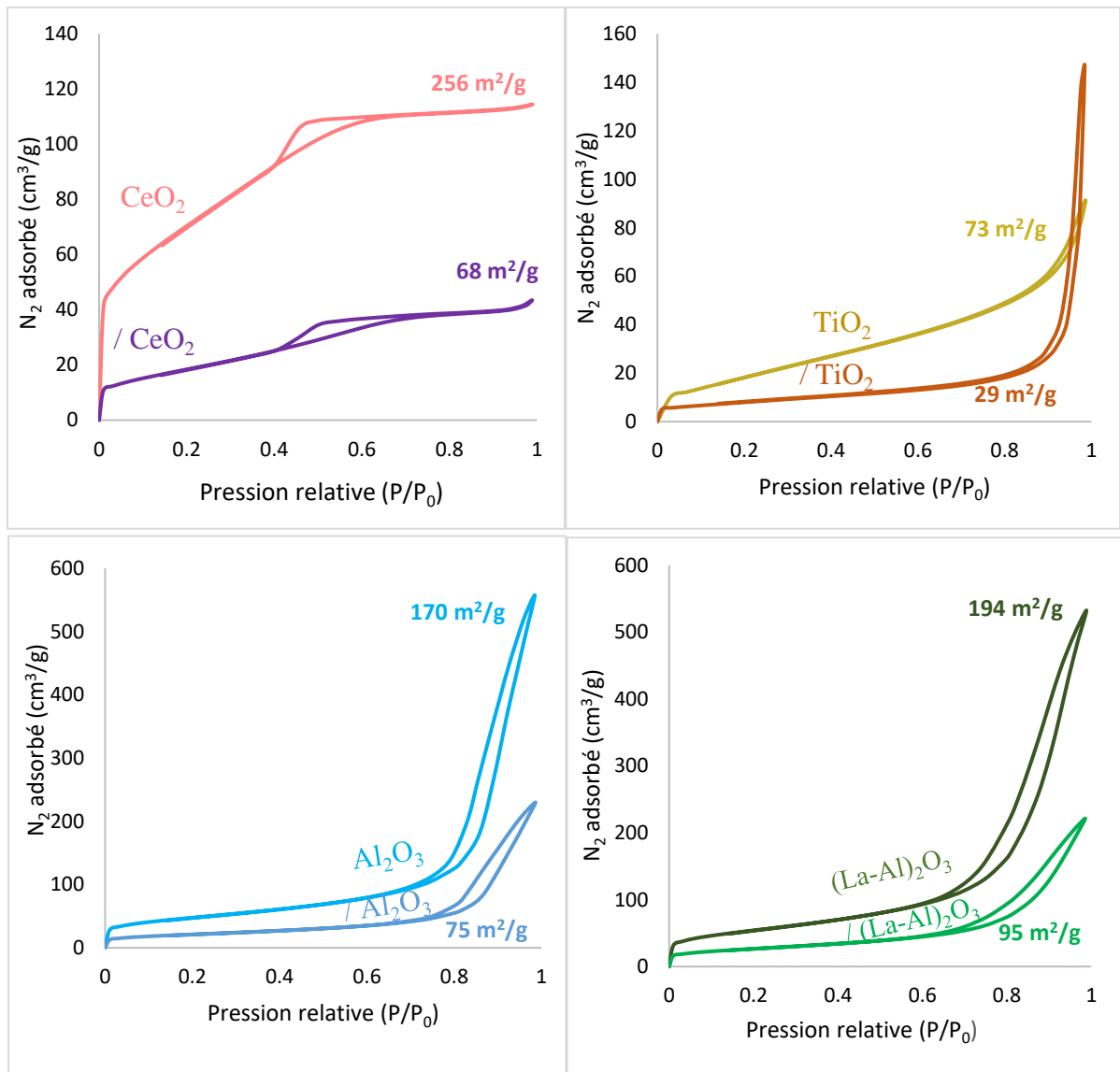


Figure 3.6: Isothermes d'adsorption N_2 pour les catalyseurs supportés sur les différents supports et les supports seuls.

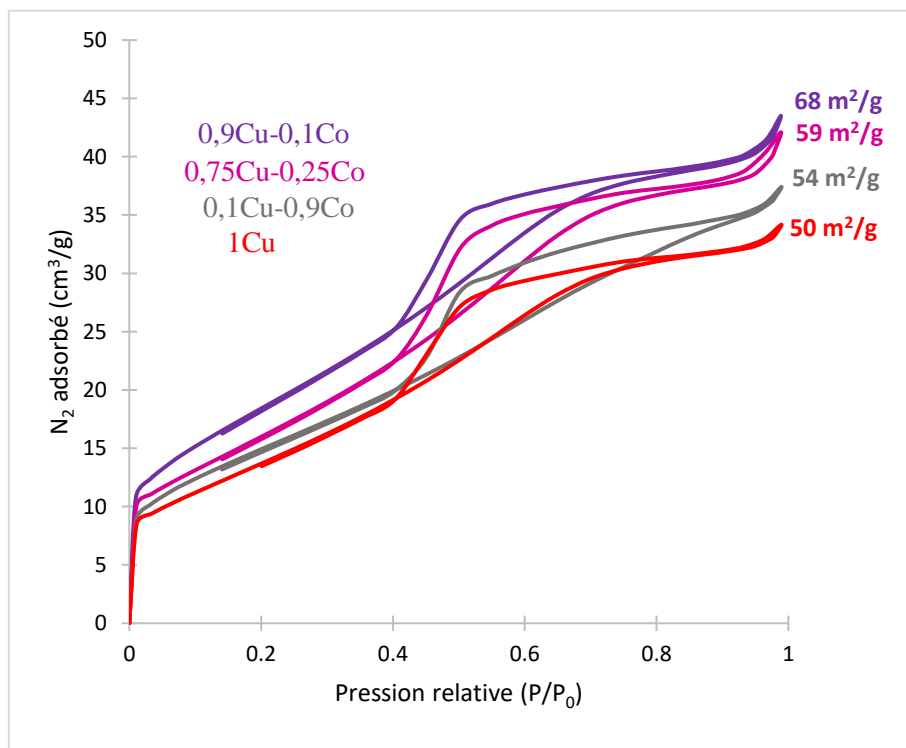


Figure 3.7: Isothermes d'adsorption N_2 pour les catalyseurs à différentes compositions molaires supporté sur le support CeO_2 .

Des isothermes de type IV ont été observées pour tous les catalyseurs, indiquant une structure mésoporeuse. D'après la Figure 3.6, le support CeO_2 possède la plus grande surface spécifique de $256 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ contre $194 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour le support $(La-Al)_2O_3$, $170 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour Al_2O_3 et $73 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour TiO_2 . Les surfaces spécifiques des quatre catalyseurs sont diminuées après le dépôt métallique, avec une diminution plus marquée (de 256 à $68 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) pour le catalyseur supporté / CeO_2 que pour les autres supports. Cette importante diminution de surface est accompagnée par une diminution du volume poreux d'un facteur 3 environ ce qui semble indiquer un remplissage partiel des pores de la cérine.

D'après la Figure 3.7, les surfaces spécifiques des catalyseurs à différentes compositions molaires ne présentent pas de différences significatives. Le catalyseur monométallique ($1Cu$) possède la plus faible surface spécifique. En présence de cobalt, la surface spécifique augmente légèrement avec l'augmentation de la teneur en cuivre. Cette observation est cohérente avec les travaux de Wu *et al.* [2] qui ont travaillé sur le catalyseur $Cu-Co/Al_2O_3$ et qui ont montré que la dispersion augmente en présence du cobalt. La surface spécifique obtenue est inversement proportionnelle à la teneur.

3.1.4. Réaction de surface de N₂O

Afin d'obtenir des informations sur la quantité des sites actifs présents dans les catalyseurs, chaque catalyseur a été caractérisé par la réaction de surface de N₂O. Cette technique de caractérisation permet de déterminer la quantité des sites métalliques par masse de catalyseur. La Figure 3.8 présente les quantités de N₂O consommées pour les catalyseurs supportés.

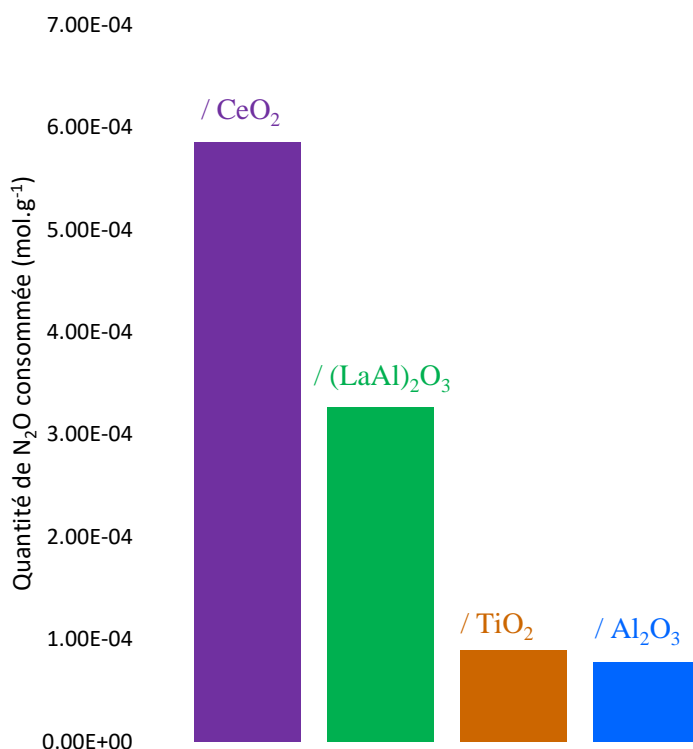


Figure 3.8: Quantités de N₂O consommées pour les catalyseurs sur les différents supports.

La quantité de N₂O consommée obtenue pour les catalyseurs /CeO₂ et /(LaAl)₂O₃ (respectivement 5,9.10⁻⁴ et 3,3.10⁻⁴ mol.g⁻¹) est supérieure à celle obtenue pour les catalyseurs /TiO₂ et /Al₂O₃ (respectivement 9,0.10⁻⁵ et 7,8.10⁻⁵ mol.g⁻¹). Cependant, les résultats de TPR-H₂ ont montré que le support CeO₂ subit une réduction partielle vers 450 °C. Les lacunes ainsi formées au cours de la réduction peuvent conduire à la ré-oxydation de ce support par N₂O au cours de l'analyse. Il est donc difficile de comparer la quantité de N₂O consommée sur le catalyseur /CeO₂ avec les autres catalyseurs.

La Figure 3.9 permet d'illustrer les quantités de N₂O consommées pour les catalyseurs à différentes compositions molaires en cuivre et cobalt. Il a été observé que, en présence de cobalt, la consommation de N₂O augmente avec la teneur en cuivre. Ceci pourrait suggérer que la présence du cobalt dans le catalyseur bimétallique Cu-Co/CeO₂ permet d'améliorer la dispersion de cuivre [2].

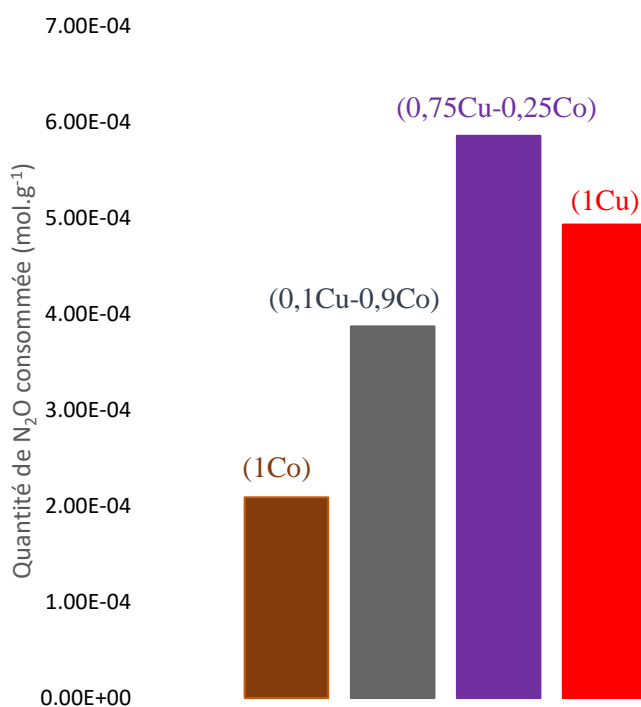


Figure 3.9: Quantités de N₂O consommées pour les catalyseurs à différentes compositions molaires supportés sur CeO₂.

3.1.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les différents catalyseurs ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB). Les zones sélectionnées pour la caractérisation sont les zones où il y a des phases métalliques remarquables pour chaque catalyseur. Elles sont représentées avec une même échelle de 200 nm. Dans la Figure 3.10 est présentée la morphologie des catalyseurs supportés sur les différents supports et dans la Figure 3.11 est présentée la morphologie des catalyseurs supportés sur CeO₂ à différentes compositions molaires.

D'après la Figure 3.10, les catalyseurs ayant des supports de plus grande surface spécifique (/ CeO₂ et / (La-Al)₂O₃) montrent une morphologie particulière composée des cristallites de CuO entourées par des petits sphères de Co₃O₄ formant des amas ou enchevêtrements. Cette organisation permet d'avoir des espaces libres entre les sites métalliques et donc une surface

plus accessible à toutes les particules de cuivre. Au contraire, les catalyseurs / Al_2O_3 et / TiO_2 montrent une surface relativement plane avec des petits cristallites de CuO et de petites sphères de Co_3O_4 séparées et distancées les unes des autres. Dans la Figure 3.11, le cliché MEB du catalyseur (0,75Cu-0,25Co) est représenté à une échelle plus grossie (200 nm) que les catalyseurs (0,1Cu-0,9Co) et (1Cu) qui sont représentés à une échelle de 10 μm . De ce fait, les amas de $\text{CuO-Co}_3\text{O}_4$ sont bien visibles pour le catalyseur (0,75Cu-0,25Co) à l'inverse des deux autres. En ce qui concerne le catalyseur (0,1Cu-0,9Co), il est difficile de voir les particules de cuivre à cause du zoom qui n'est pas suffisant et parce qu'il y a une faible teneur en cuivre ; en revanche il peut être observé des particules de Co_3O_4 réparties sur le support. Pour le catalyseur monométallique (1Cu), il peut être observé des particules de CuO réparties sur le support.

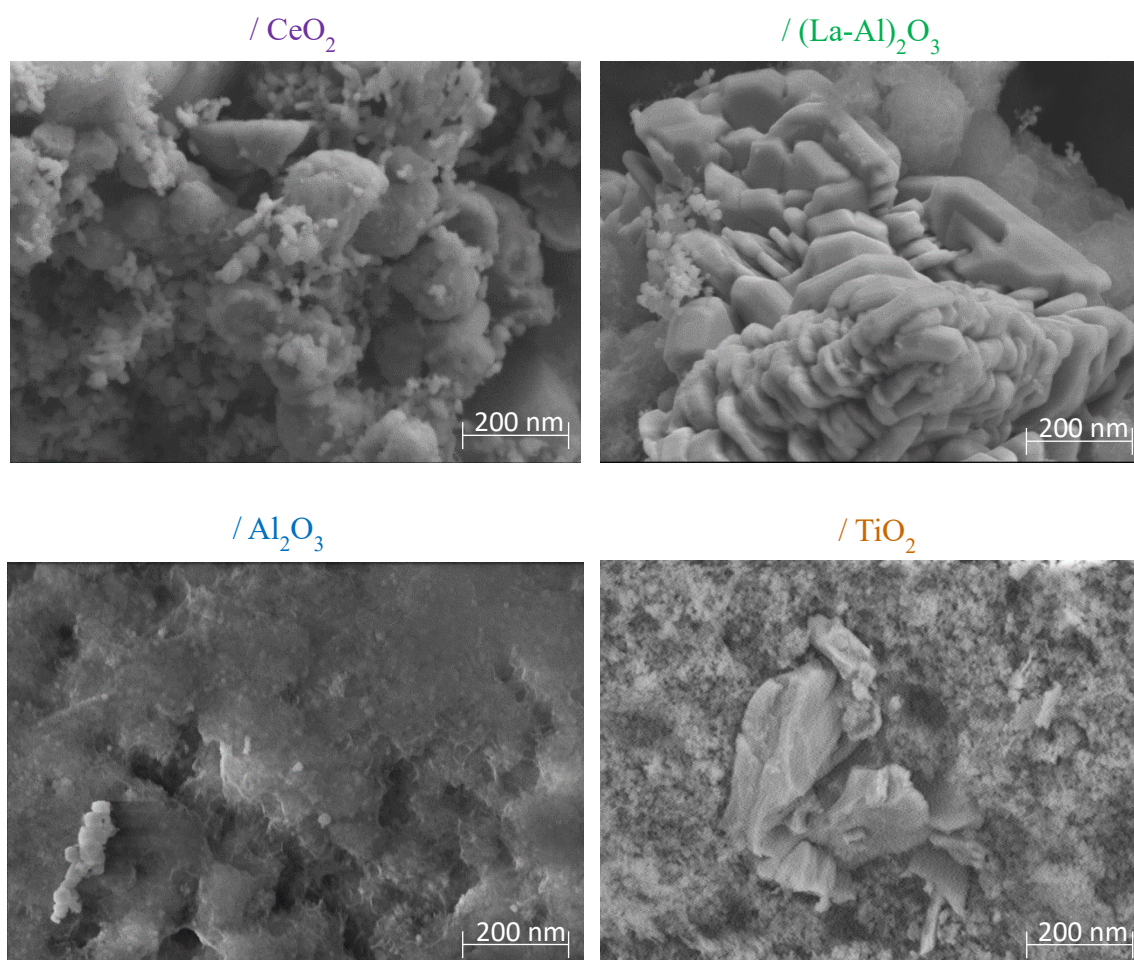


Figure 3.10: Clichés MEB réalisés sur les catalyseurs supportés sur les différents supports.

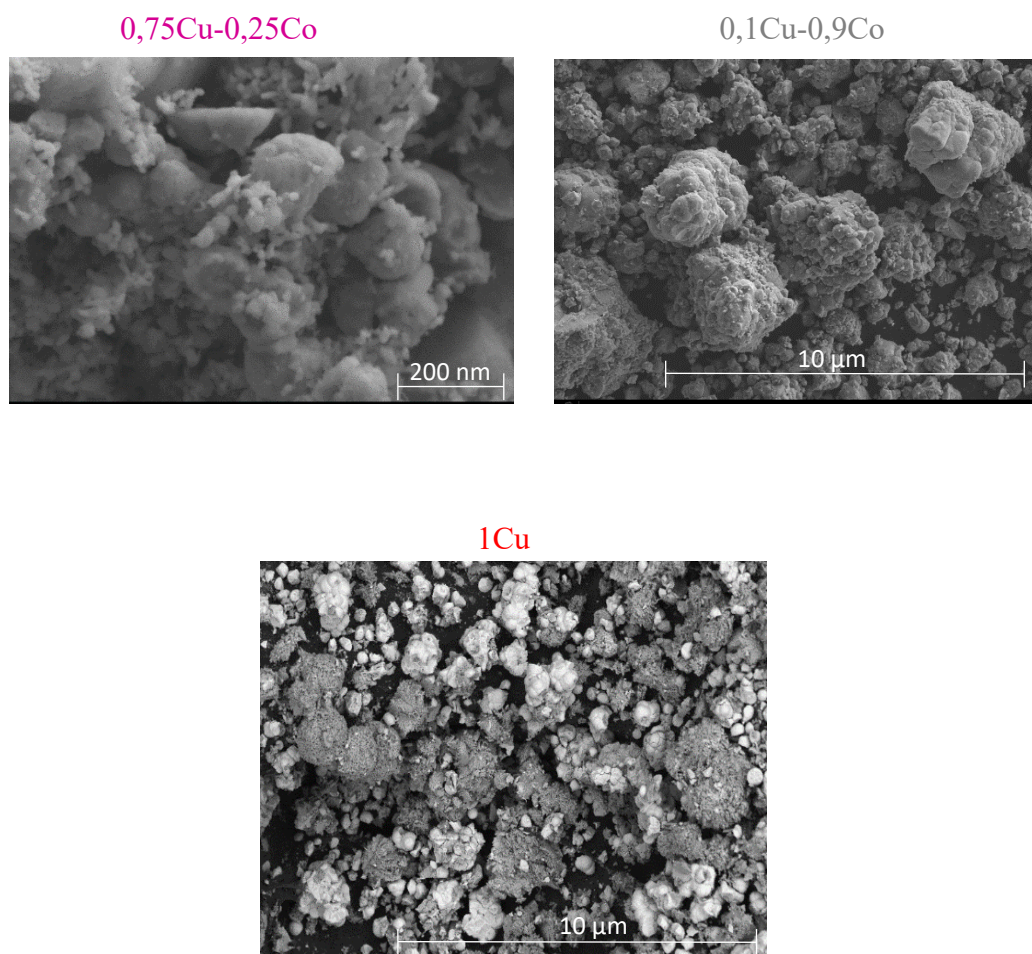


Figure 3.11: Clichés MEB réalisés sur les catalyseurs à différentes compositions molaires.

3.1.6. Désorption de CO₂ en température programmée (TPD-CO₂)

Afin de déterminer la quantité et la force des sites basiques, les différents catalyseurs ont été caractérisés par désorption en température programmée en utilisant le CO₂ comme molécule sonde. La force des sites basiques, parmi les termes faibles, intermédiaires, forts et très forts, est estimée à partir des profils de désorption de CO₂, pour les plages de températures de 50-250, 250-400, 400-650 et au-delà de 650 °C, respectivement [28]. Les courbes TPD-CO₂ des catalyseurs supportés sont présentées dans la Figure 3.12. Les courbes et les concentrations totales obtenues sont normalisées à la masse du catalyseur.

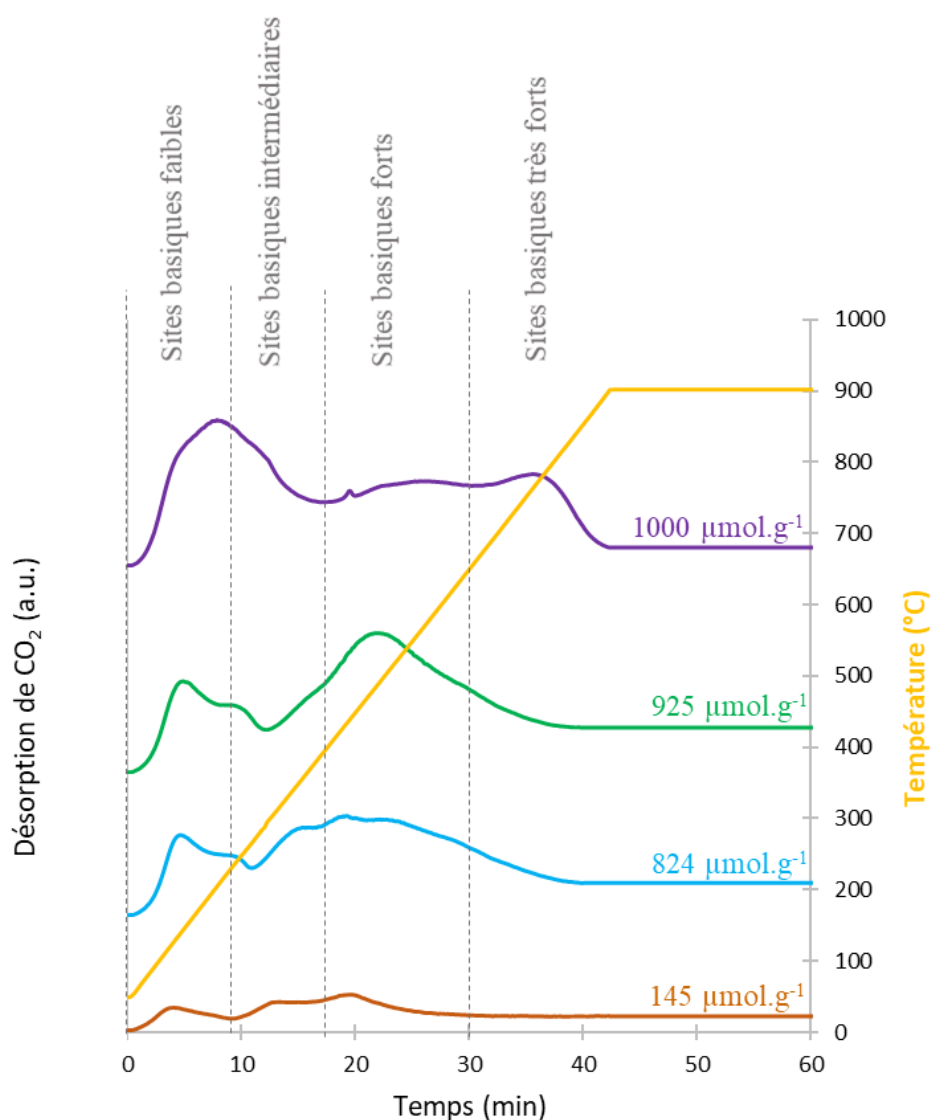


Figure 3.12: Profils TPD-CO₂ des catalyseurs supportés sur les différents supports: 50wt%(0,75Cu-0,25Co)/CeO₂; 50wt%(0,9Cu-0,1Co)/(LaAl)₂O₃; 50wt%(0,9Cu-0,1Co)/Al₂O₃; 50wt%(0,9Cu-0,1Co)/TiO₂.

Tous les catalyseurs présentent trois pics de désorption entre 130 et 550 °C. L'intensité du pic caractéristique des sites basiques faibles est bien plus importante pour le catalyseur / CeO₂, traduisant un plus grand nombre de sites de faible basicité pour ce catalyseur. Ce catalyseur présente un autre pic vers 730 °C, signifiant qu'il possède des sites de très forte basicité. Le catalyseur / (LaAl)₂O₃ présente une intensité plus grande du pic autour de 400 °C traduisant donc une quantité de sites à forte basicité plus grande. Le catalyseur / TiO₂ a la plus faible intensité des pics de désorption. Les quantités totales des sites basiques par unité de masse obtenues sont de l'ordre suivant : 50wt%(0,75Cu-0,25Co)/CeO₂ > 50wt%(0,9Cu-0,1Co)

$/(LaAl)_2O_3 > 50wt\%(0,9Cu-0,1Co)/Al_2O_3 > 50wt\%(0,9Cu-0,1Co)/TiO_2$. Cet ordre est cohérent avec celui de la physisorption d'azote pour les surfaces spécifiques des supports et celui de la réaction de surface N_2O . Dans la littérature, il a été montré que la présence des sites basiques permet d'améliorer la dispersion métallique [12], [17].

Les courbes TPD- CO_2 des catalyseurs à différentes compositions molaires sont présentées dans la Figure 3.13. Les courbes et les concentrations obtenues sont normalisées à la masse du catalyseur. Tous les catalyseurs présentent des pics de désorption vers 150 °C et 730 °C, reflétant des sites à faible et à très forte basicité, respectivement. La quantité totale des sites basiques des catalyseurs bimétalliques Cu-Co est proche (autour de 1000 $\mu mol.g^{-1}$) et supérieure à celle du catalyseur en monométallique de cuivre (autour de 800 $\mu mol.g^{-1}$). L'augmentation de la quantité des sites basiques peut être corrélée à la présence de cobalt en surface du catalyseur.

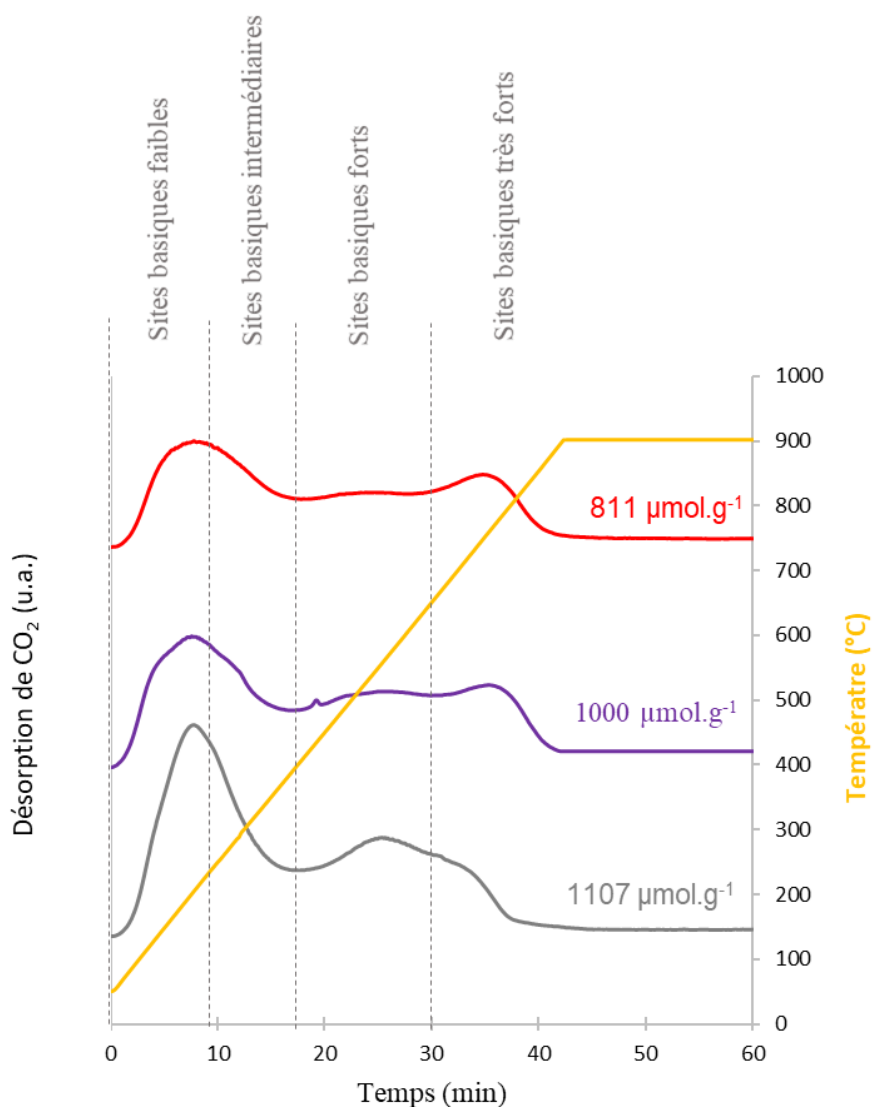


Figure 3.13: Profils TPD-CO₂ des catalyseurs à différentes compositions molaires: 50wt%(0,1Cu-0,9Co)/CeO₂ ; 50wt%(0,75Cu-0,25Co)/CeO₂ ; 50wt%(1Cu)/CeO₂.

3.1.7. Désorption de NH₃ à température programmée (TPD-NH₃)

Afin de déterminer le nombre et la force des sites acides, les différents catalyseurs ont été caractérisés par désorption en température programmée en utilisant NH₃ comme molécule sonde. La force des sites acides est estimée à partir des profils de désorption de NH₃ à des plages de températures de 100-170, 170-230, 230-370 et >370 °C pour les sites acides faibles, intermédiaires, forts et très forts, respectivement [29]. Les courbes TPD-NH₃ des catalyseurs supportés sont présentées dans la Figure 3.14. Les courbes et les concentrations totales obtenues sont normalisées à la masse du catalyseur.

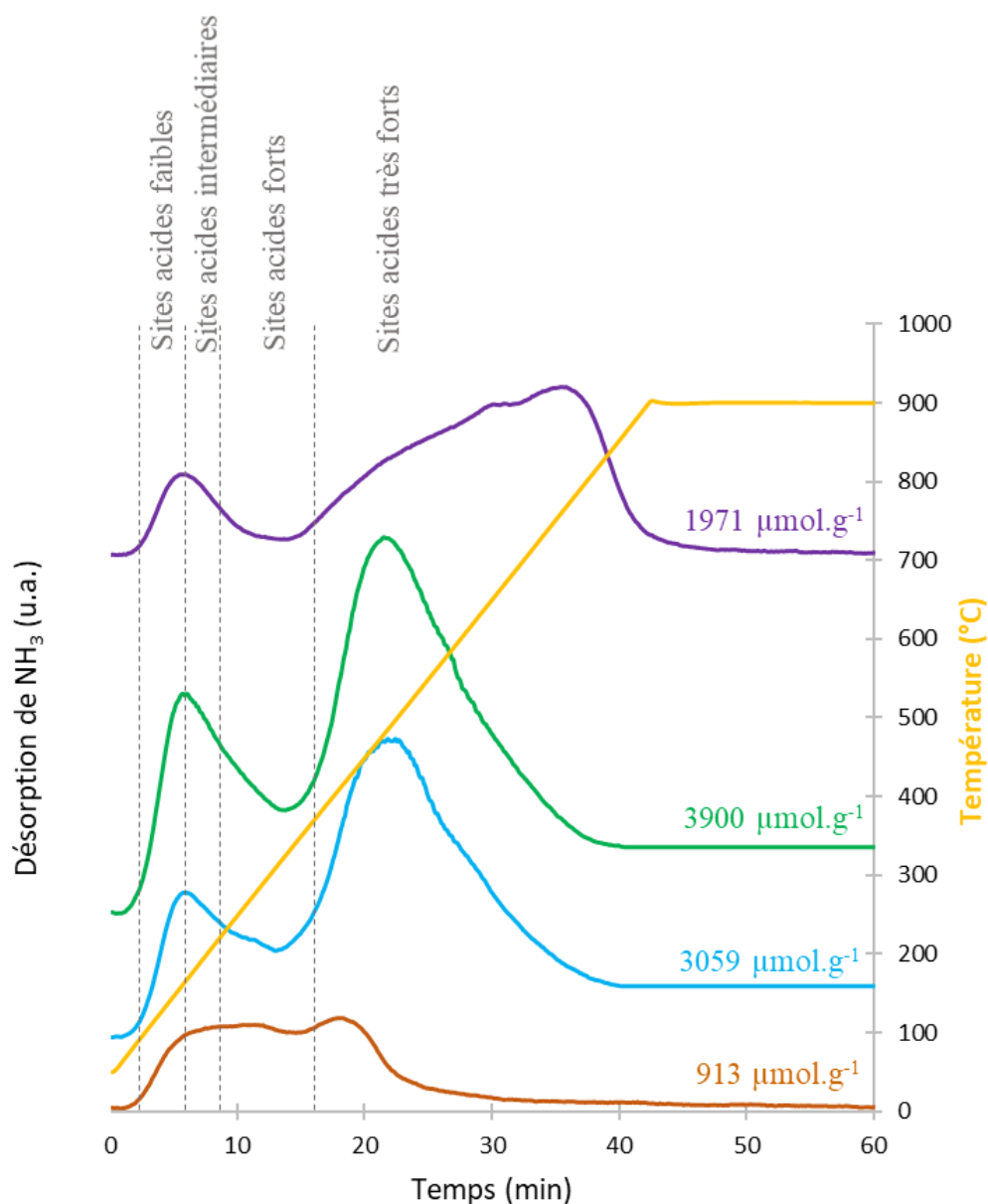


Figure 3.14: Profils TPD-NH₃ des catalyseurs supportés sur les différents supports: 50wt%(0,75Cu-0,25Co)/CeO₂ ; 50wt%(0,9Cu-0,1Co)/(LaAl)₂O₃ ; 50wt%(0,9Cu-0,1Co)/Al₂O₃ ; 50wt%(0,9Cu-0,1Co)/TiO₂.

Les quantités des sites acides des catalyseurs / (LaAl)₂O₃ et / Al₂O₃ sont supérieures à celles des catalyseurs / CeO₂ et / TiO₂. Tous les catalyseurs présentent deux pics de désorption vers 170 et 450 °C. L'intensité de ces pics est bien plus importante pour le catalyseur / (LaAl)₂O₃, traduisant un plus grand nombre de sites de faible et forte acidité pour ce catalyseur. Le catalyseur / CeO₂ présente un pic de désorption vers 750 °C avec un épaulement vers 500 °C, indiquant que ce catalyseur possède principalement de forts sites acides et relativement peu de sites de moyennes acidité. Cette forte acidité est liée au cuivre de surface du catalyseur. Ces

résultats sont cohérents avec Dixit *et al.* [30] et Zhang *et al.* [17] qui ont également mis en évidence un pic en TPD-NH₃ à haute température affirmant que la présence du cuivre conduit à la génération des sites acides forts.

Les courbes TPD-NH₃ des catalyseurs à différentes compositions molaires sont présentées dans la Figure 3.15. Les courbes et les concentrations totales obtenues sont normalisées à la masse du catalyseur.

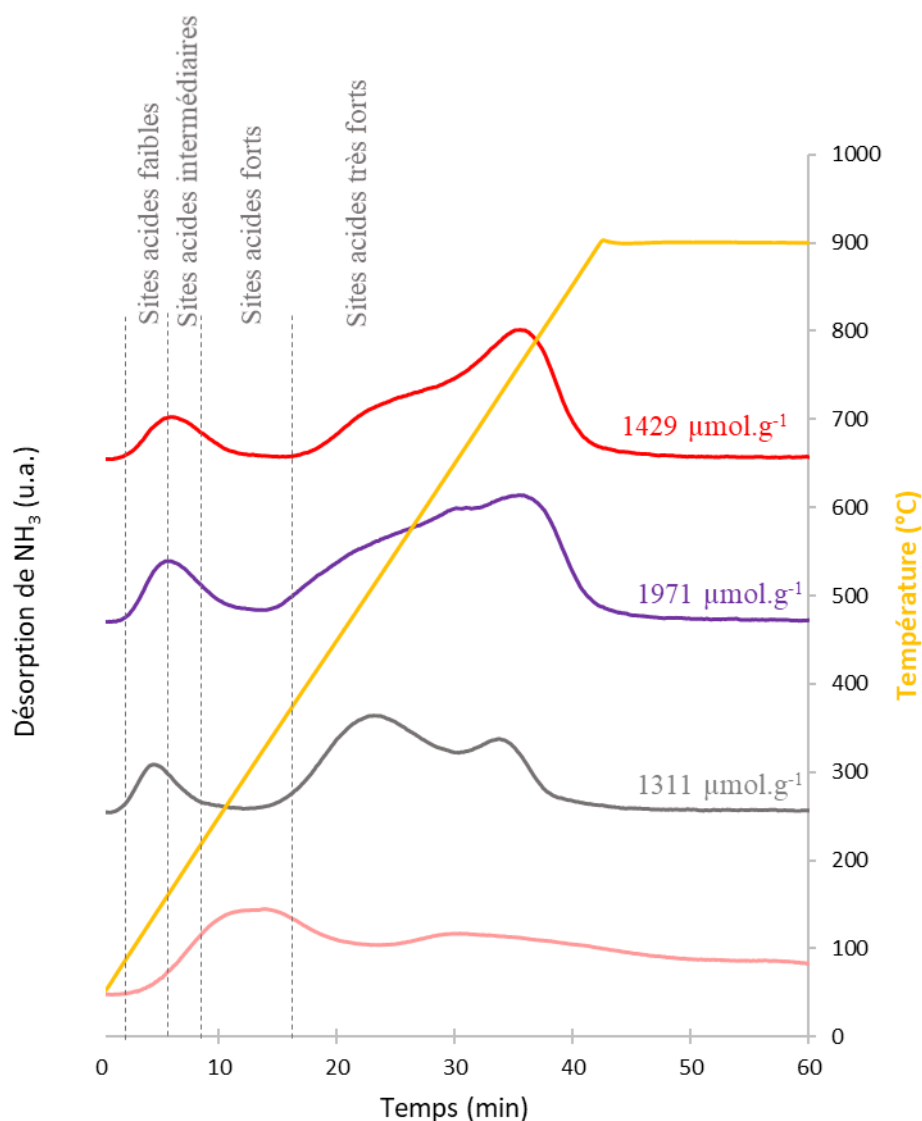


Figure 3.15: Les profils TPD-NH₃ des catalyseurs à différentes compositions molaires: 50wt%(0,1Cu-0,9Co)/CeO₂ ; 50wt%(0,75Cu-0,25Co)/CeO₂ ; 50wt%(1Cu)/CeO₂ ; CeO₂.

Les trois catalyseurs possèdent des quantités des sites acides assez proches. Ils présentent des pics de désorption vers 170, 470 et 760 °C, reflétant des sites acides faibles, forts et très forts avec une intensité plus élevée du pic à 760 °C (site acides très forts) pour les catalyseurs à plus grande teneur en cuivre. Ceci confirme que le cuivre permet d'augmenter la force des sites acides du catalyseur.

En terme de conclusion, les résultats de toutes ces caractérisations ont montré par : (i) DRX, la présence de toutes les phases cristallines attendues pour tous les catalyseurs. Aucun oxyde mixte CuO-Cu₂O n'a été détecté ; (ii) TPR, le protocole de réduction *ex situ* et la confirmation des teneurs totales en métal des catalyseurs préparés ; (iii) physisorption d'azote, une diminution des surfaces spécifiques après le dépôt métallique sur les supports. En présence de cobalt, une augmentation légère de la surface spécifique avec l'augmentation de la teneur en cuivre ; (iv) réaction de surface de N₂O, une quantité plus élevée de sites métalliques actifs pour les catalyseurs supportés sur CeO₂ et (La-Al)₂O₃ que pour les catalyseurs supportés sur Al₂O₃ et TiO₂ avec une présence de cobalt permettant d'augmenter la dispersion métallique ; (v) MEB, les catalyseurs supportés sur des oxydes de plus grandes surfaces spécifiques (CeO₂ et (La-Al)₂O₃) ont montré une morphologie particulière composée d'amas d'oxydes de cuivre et de cobalt ; (vi) TPD-CO₂, la force des sites basiques des catalyseurs supportés sur CeO₂ et (La-Al)₂O₃ est plus élevée que pour les autres catalyseurs avec en plus une quantité de sites basiques plus élevée permettant d'améliorer la dispersion métallique pouvant être corrélée à la présence de cobalt en surface du catalyseur ; (vii) TPD-NH₃, Le catalyseur supporté sur CeO₂ possède principalement de forts sites acides. Cette forte acidité est liée à la présence de cuivre à la surface du catalyseur.

3.2. Tests catalytiques en réacteur semi-batch

Comme déjà discuté, l'objectif principal de la thèse est de travailler en réacteur unique en utilisant le même catalyseur pour les réactions d'hydrogénation de GBL et de déshydrogénation de BDO. Les différents catalyseurs ont été testés en réaction de déshydrogénation de BDO, et le meilleur catalyseur obtenu de cette réaction a été testé en réaction d'hydrogénation de GBL. Le réacteur semi-batch et la procédure expérimentale utilisée sont décrits dans le chapitre 2, section 2.3.1.

Avant chaque test catalytique, le catalyseur calciné est réduit à 300 °C avec une rampe de 3,0 °C/min pendant 10 h sous un flux de 8,5 mL/min d'hydrogène et 23,8 NmL/min d'argon.

3.2.1. Choix des conditions opératoires

Les conditions opératoires des tests catalytiques sont présentées dans le Tableau 3.3. Ces conditions opératoires ont été choisies d'après la littérature dans laquelle une gamme de température de 100 à 240 °C pour l'hydrogénation de GBL et 200 à 250 °C pour la déshydrogénation de BDO et une gamme de pression de 30 à 90 bar pour l'hydrogénation de GBL et autour de la pression atmosphérique pour la déshydrogénation de BDO sont utilisées. Egalement, ces conditions ont été choisies de manière à réaliser les réactions en phase liquide. Pour une température de 200 °C à 50 bar et à 3 bar, les espèces GBL et BDO sont en phase liquide, car la température d'ébullition est de 206 °C pour GBL et 230 °C pour BDO à pression atmosphérique.

Les conditions opératoires ont été également choisies en fonction de la thermodynamique des réactions. Pour la réaction d'hydrogénation de GBL, la conversion de GBL à différentes températures et pressions a été calculée thermodynamiquement en supposant une sélectivité totale. Il en est de même pour la réaction de déshydrogénation de BDO pour le calcul de la conversion de BDO. La Figure 3.16 représente la conversion de GBL en fonction de la température à différentes pressions, et la Figure 3.17 représente la conversion de BDO en fonction de la température à différentes pressions. D'après ces figures, il peut être constaté qu'à une même température de 200 °C pour la réaction d'hydrogénation de GBL et la réaction de déshydrogénation de BDO, la conversion maximale à l'équilibre thermodynamique pour GBL est de 72 % à 50 bar d'H₂, et la conversion maximale à l'équilibre thermodynamique pour BDO est de 99 % à 3,0 bar d'H₂.

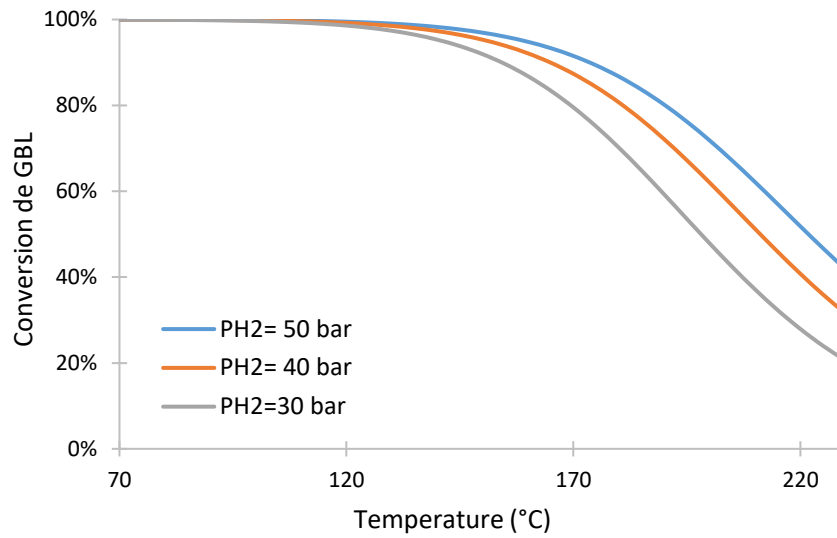


Figure 3.16: Conversion maximale à l'équilibre thermodynamique à différentes températures et pressions pour la réaction d'hydrogénation de GBL.

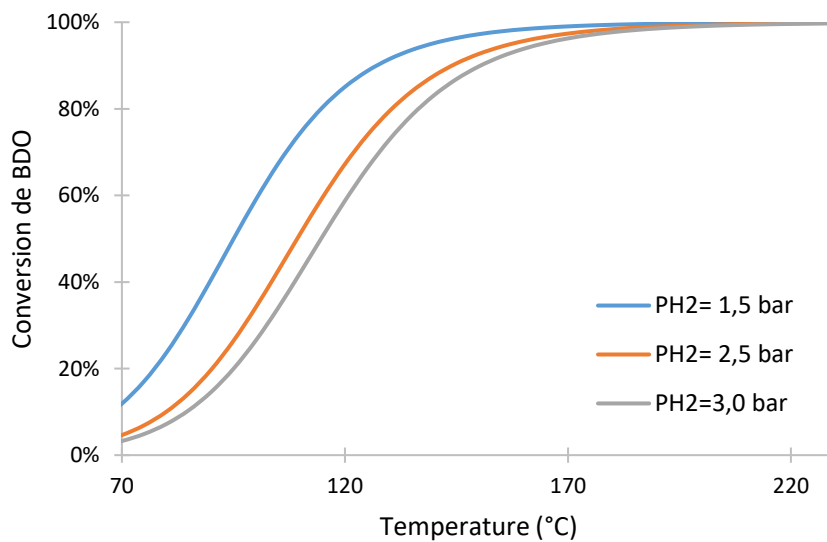


Figure 3.17: Conversion maximale à l'équilibre thermodynamique à différentes températures et pressions pour la réaction de déshydrogénation de BDO.

	Déshydrogénation de BDO	Hydrogénation de GBL
Température (°C)	200	200
Pression (bar)	3,0	50
Volume de LOHC (mL)	120	120
Masse de catalyseur réduit (g)	6,0	6,0

Tableau 3.3: Conditions opératoires des réactions de déshydrogénation de BDO et d'hydrogénation de GBL.

3.2.2. Test blanc et tests de répétabilité

Avant la réalisation des tests catalytiques, un test blanc (sans catalyseur) a été effectué, et il s'est avéré que la présence du catalyseur est nécessaire pour obtenir des conversions significatives, comme le montre la Figure 3.18.

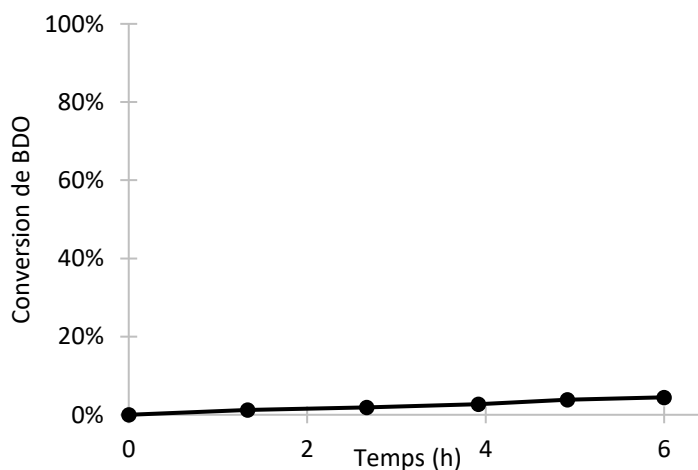


Figure 3.18: Test blanc de la réaction de déshydrogénation de BDO ($T = 200\text{ °C}$, $P_{H_2} = 3,0\text{ bar}$).

Afin de valider la répétabilité des réactions d'hydrogénation de GBL et de déshydrogénation de BDO, des tests en présence du catalyseur ont été effectués deux fois dans les mêmes conditions. Les résultats de ces tests ont montré une bonne répétabilité pour les deux réactions,

comme le montrent les Figures 3.19 et 3.20 pour la réaction d'hydrogénation de GBL et la réaction de déshydrogénation de BDO, respectivement.

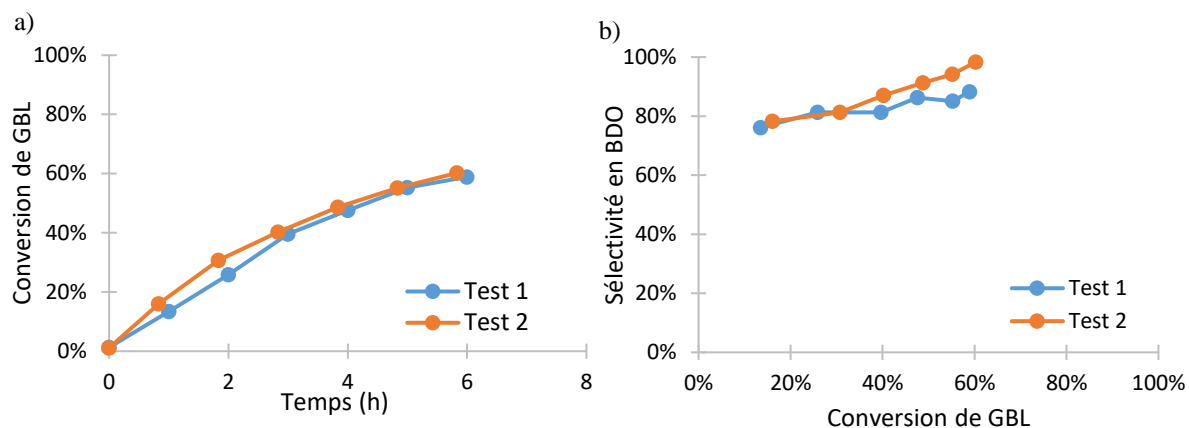


Figure 3.19: Tests de répétabilité pour la réaction d'hydrogénation de GBL. a) Conversion de GBL en fonction du temps. b) Sélectivité en BDO en fonction de la conversion de GBL. Conditions des tests: $T = 200\text{ °C}$, $P_{H_2} = 50\text{ bar}$, $m_{\text{cata}} = 6,0\text{ g}$, $V_{\text{GBL}} = 120\text{ mL}$.

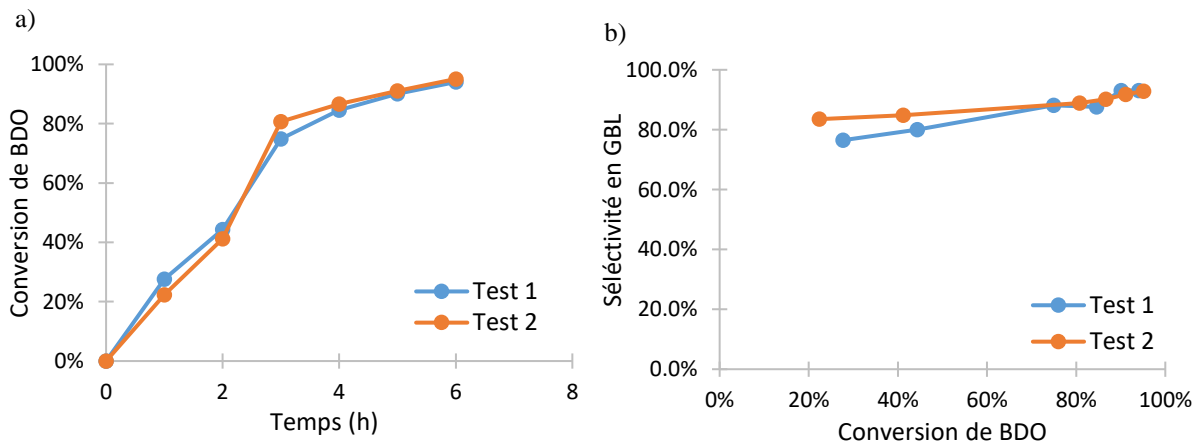


Figure 3.20: Tests de répétabilité pour la réaction de déshydrogénation de BDO. a) Conversion de BDO en fonction du temps. b) Sélectivité en GBL en fonction de la conversion de BDO. Conditions des tests: $T = 200\text{ °C}$, $P_{H_2} = 3,0\text{ bar}$, $m_{\text{cata}} = 6,0\text{ g}$, $V_{\text{BDO}} = 120\text{ mL}$.

3.2.3. Effet de la nature du support

Les quatre catalyseurs synthétisés ont été testés à iso-charge totale métallique et iso-ratio Cu/Co en variant un seul paramètre qui est le support (50wt%(0,9Cu-0,1Co)/CeO₂ ; 50wt%(0,9Cu-

0,1Co)/(LaAl)₂O₃ ; 50wt%(0,9Cu-0,1Co)/Al₂O₃ ; 50wt%(0,9Cu-0,1Co)/TiO₂). Les résultats obtenus sont présentés dans les Figures 3.21 et 3.22.

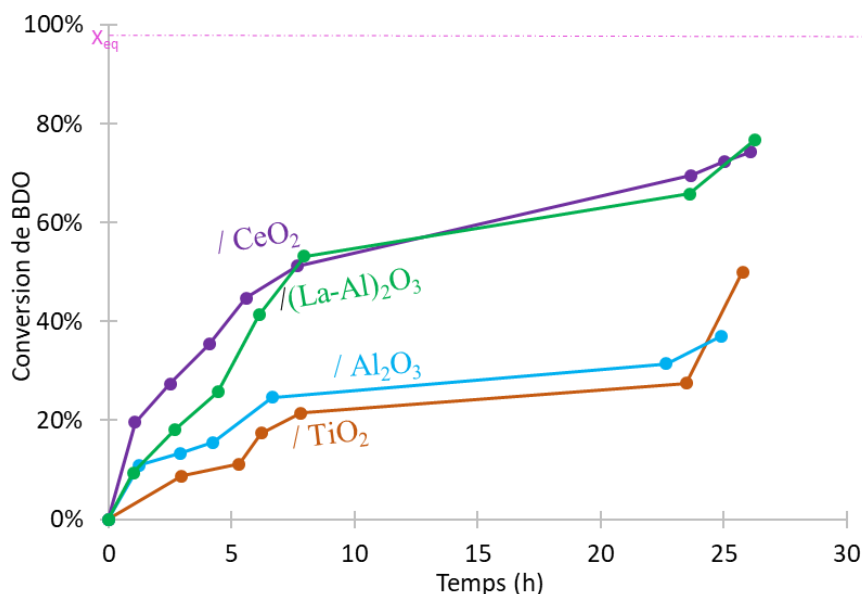


Figure 3.21: Conversion de BDO en fonction du temps obtenue pour les catalyseurs supportés sur les différents supports. (X_{eq}: conversion à l'équilibre thermodynamique = 99 %). T= 200 °C, P_{H₂} = 3,0 bar, m_{cata} = 6,0 g.

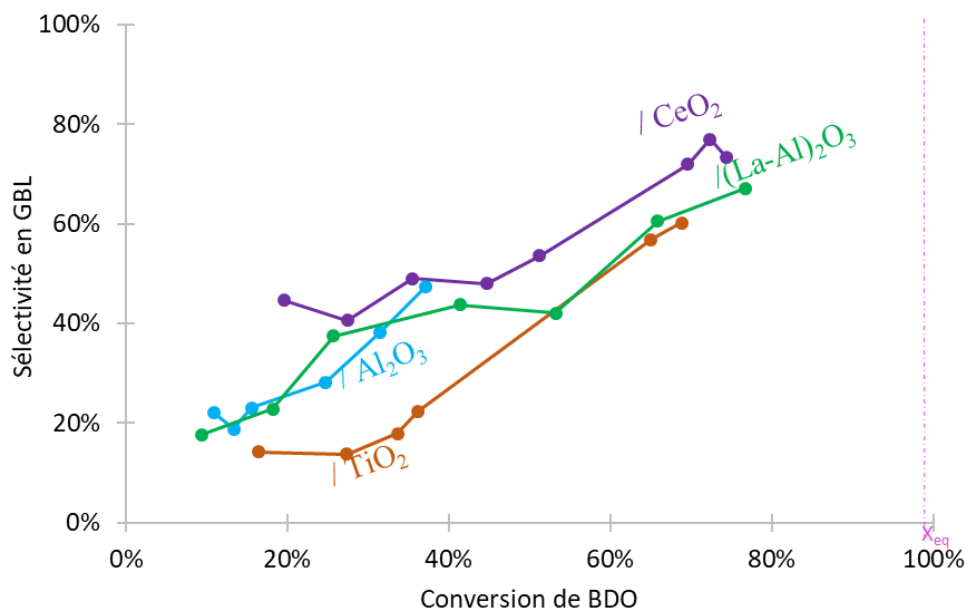


Figure 3.22: Sélectivité en GBL en fonction de la conversion de BDO obtenue pour les catalyseurs supportés sur les différents supports. (X_{eq}: conversion à l'équilibre thermodynamique = 99 %). T= 200 °C, P_{H₂} = 3,0 bar, m_{cata} = 6,0 g.

Il apparaît clairement dans la Figure 3.21, que les catalyseurs / CeO_2 et / $(\text{La-Al})_2\text{O}_3$ ont une activité catalytique plus élevée que celle des catalyseurs / Al_2O_3 et / TiO_2 . L'importante activité catalytique des catalyseurs / CeO_2 et / $(\text{La-Al})_2\text{O}_3$ peut être liée à la morphologie particulière que possèdent ces catalyseurs en formant des amas de CuO et Co_3O_4 . Elle peut également être liée à leur plus grande surface métallique (meilleure dispersion métallique) et la quantité des sites basiques de ces deux catalyseurs identifiés respectivement par la réaction de surface de N_2O et la TPD- CO_2 . L'ajout de La_2O_3 au Al_2O_3 a pu améliorer l'activité catalytique grâce aux sites basiques générés par le La_2O_3 . Ces résultats sur l'influence de la basicité sur l'activité catalytique sont en accord avec la littérature. En effet, Nagaiah *et al.* [12] ont montré que l'augmentation de la basicité du catalyseur par l'ajout de La_2O_3 au catalyseur Cu/ZrO_2 permet d'améliorer l'activité catalytique pour la réaction de déshydrogénation de BDO. Zhang *et al.* [17] ont pu augmenter la basicité et donc l'activité catalytique par l'addition de métaux alcalino-terreux au catalyseur Cu/SiO_2 pour la réaction de déshydrogénation de BDO. Par ailleurs, Onoda *et al.* [27] ont montré que la basicité permet d'augmenter l'activité catalytique pour les réactions d'hydrogénation de GBL et de déshydrogénation de BDO. Egalement, Freitas *et al.* [31] et Tu *et al.* [32] ont pu argumenter que la présence des sites basiques permet d'améliorer l'activité catalytique pour la réaction de déshydrogénation de l'éthanol. Chary *et al.* [33] ont aussi montré que la bonne activité catalytique de déshydrogénation de cyclohexanol est liée à la présence des sites basiques permettant d'améliorer la dispersion et donc l'activité catalytique.

D'après la Figure 3.22 qui présente la sélectivité en GBL en fonction de la conversion de BDO, il peut être observé que les sélectivités en GBL obtenues à iso-conversion sont assez proches pour les quatre catalyseurs. Cette observation n'est pas en accord avec la littérature qui montre que l'acidité du catalyseur a une influence sur la sélectivité [1], [11], [12], en expliquant qu'en présence des sites acides, le BDO peut subir une déshydratation menant à la formation des sous-produits tetrahydrofurane (THF) et butanol (BuOH). Ces sous-produits n'ont pas été détectés dans nos réactions (d'autres sous-produits ont été détectés et seront présentés en chapitre 4), signifiant que cette réaction secondaire de déshydratation de BDO n'a pas eu lieu. Ceci peut être expliqué par le fait que la quantité des sites acides présente dans les catalyseurs n'est pas suffisante pour activer la réaction secondaire de déshydratation et donc pour diminuer la sélectivité en produit désirable.

3.2.4. Effet de la composition métallique

Les catalyseurs synthétisés avec différentes compositions métalliques molaires en cuivre variant de 0,1 à 1 avec la même charge métallique massique (50wt%) supportée sur le même support CeO_2 (0,1Cu-0,9Co ; 0,75Cu-0,25Co ; 0,9Cu-0,1Co ; 1Cu) ont été testés dans la réaction de déshydrogénation de BDO. Les résultats catalytiques obtenus pour ces catalyseurs sont présentés dans les Figures 3.23 et 3.24.

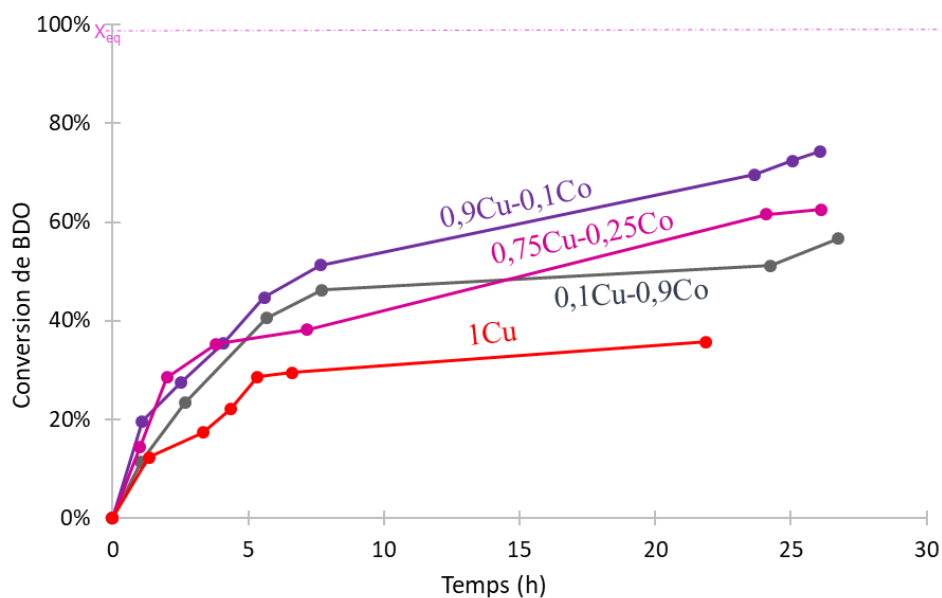


Figure 3.23: Conversion de BDO en fonction du temps obtenues pour les catalyseurs à différentes compositions métalliques molaires (X_{eq} : conversion à l'équilibre thermodynamique = 99 %). $T=200$ °C, $P_{H_2} = 3,0$ bar, $m_{cata} = 6,0$ g.

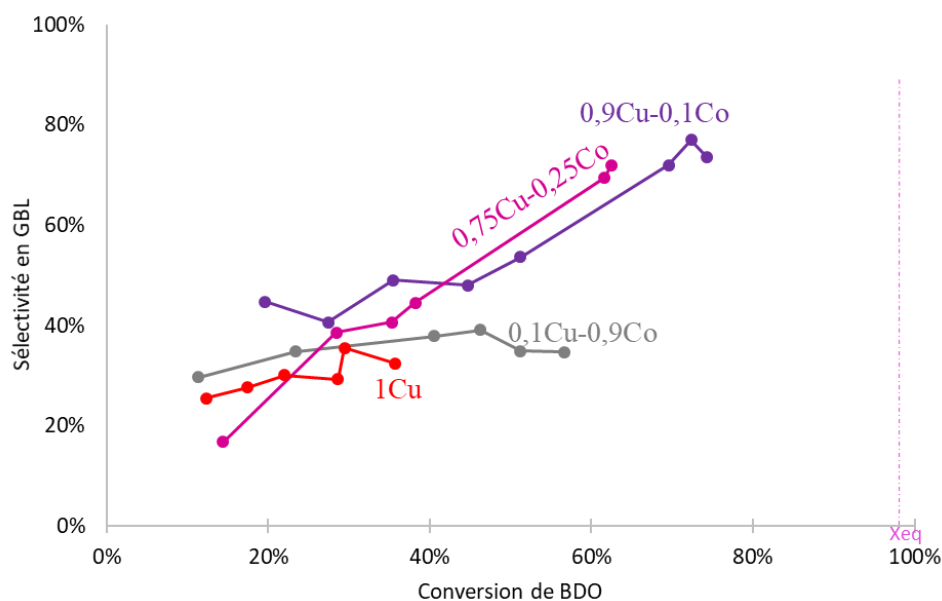


Figure 3.24: Sélectivité en GBL en fonction de la conversion de BDO obtenues pour les catalyseurs à différentes compositions métalliques molaires. (X_{eq} : conversion à l'équilibre thermodynamique = 99 %). $T = 200\text{ °C}$, $P_{H_2} = 3,0\text{ bar}$, $m_{cata} = 6,0\text{ g}$.

Il peut être observé dans la Figure 3.23 qui présente la conversion de BDO en fonction du temps, que la composition métallique n'a pas une influence significative sur l'activité des catalyseurs bimétalliques. Par contre le catalyseur monométallique (**1Cu**), possède une activité catalytique significativement plus faible. Cette observation est probablement liée à la faible dispersion du cuivre montrée par la réaction de surface N_2O et à la faible quantité des sites basiques identifiée en TPD- CO_2 . L'activité plus faible du catalyseur monométallique vient donc confirmer l'intérêt du cobalt pour augmenter la dispersion de cuivre et la basicité du catalyseur. Ces résultats sont en accord avec Wu *et al.* [2] qui ont montré que la présence du cobalt dans le catalyseur Cu-Co/ Al_2O_3 permet d'améliorer la dispersion de cuivre et donc l'activité catalytique.

D'après la Figure 3.24 qui présente la sélectivité en GBL en fonction de la conversion de BDO, il peut être constaté que la composition métallique n'a pas d'influence significative sur la sélectivité à iso-conversion. Ceci peut être expliqué par la différence non-significative de l'acidité des catalyseurs avec différentes compositions molaires montrée par TPD- NH_3 .

D'après ces résultats pour la réaction de déshydrogénation de BDO, il a été montré que le catalyseur **50wt%(0,9Cu-0,1Co)/ CeO_2** présente les meilleures performances (sélectivité de 73,5 % à une conversion de 74,3 %) en raison de ses meilleures propriétés physico-chimiques

et texturales, telles que sa morphologie particulière composée d'amas d'oxydes de cuivre et de cobalt, visualisés par MEB. De plus, ce catalyseur présente une meilleure dispersion métallique confirmée par sa grande surface métallique et quantité des sites basiques. Pour cela, ce catalyseur a été sélectionné pour le comparer avec un catalyseur commercial à base de cuivre (CZMA) dans la réaction de déshydrogénation de BDO et la réaction d'hydrogénation de GBL.

3.2.5. Test de catalyseur CZMA dans la réaction de déshydrogénation de BDO

Le catalyseur de synthèse de méthanol à base de cuivre 58wt%Cu-24,6wt%ZnO-1,4wt%MgO-9,9wt%Al₂O₃ (CZMA) a été testé (dans les mêmes conditions de test que les catalyseurs synthétisés (T= 200 °C ; P_{H2} = 3,0 bar ; 6,0 g de catalyseur réduit ; 120 mL de BDO) et comparé avec le catalyseur synthétisé supporté sur CeO₂ 50wt%(0,9Cu-0,1Co)/CeO₂ (de composition massique 50wt%CuO-6wt%Co₃O₄/44wt%CeO₂) dans la réaction de déshydrogénation de BDO. Les résultats obtenus sont présentés dans les Figures 3.25 et 3.26.

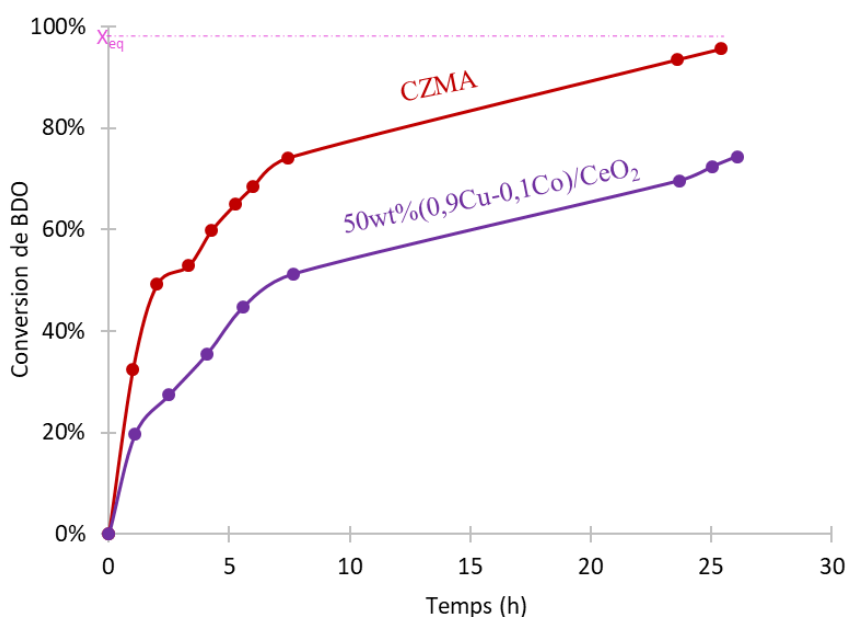


Figure 3.25: Conversion de BDO en fonction du temps obtenues pour le catalyseur CZMA et le catalyseur synthétisé 50wt%(0,9Cu-0,1Co)/CeO₂. ($X_{eq} = 99\%$).

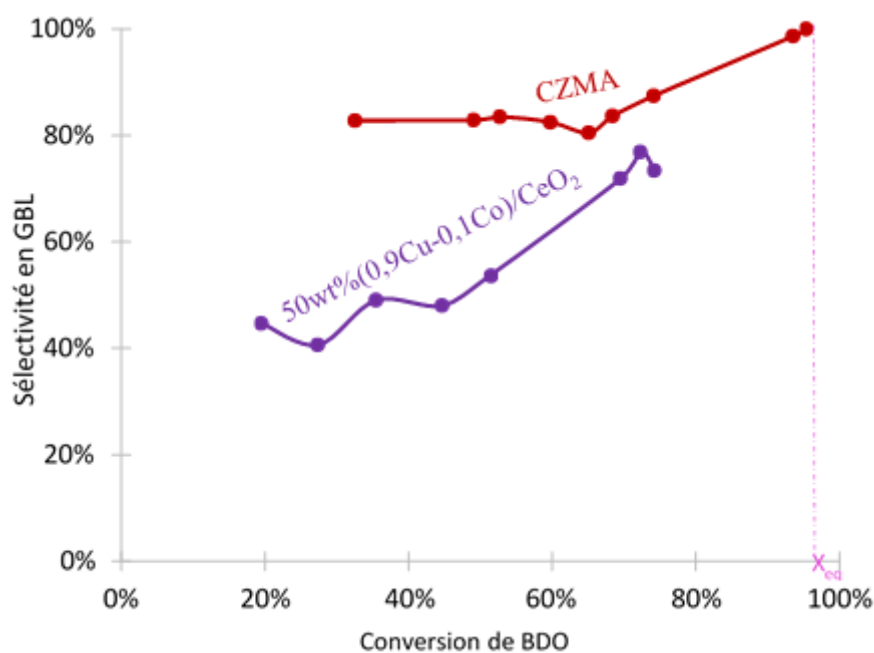


Figure 3.26: Sélectivité en GBL en fonction de la conversion de BDO obtenues pour le catalyseur commercial **CZMA** et pour $50\text{wt}\%(0,9\text{Cu}-0,1\text{Co})/\text{CeO}_2$. ($X_{\text{eq}} = 99\%$).

Les résultats du test catalytique ont montré que le catalyseur **CZMA** est plus performant que le catalyseur synthétisé / CeO_2 . Le catalyseur **CZMA** présente une sélectivité quasi-totale en GBL avec une conversion de BDO de 96% après 25 h de réaction. Cette performance peut être liée aux caractéristiques du catalyseur. En effet, il possède de l'oxyde de magnésium qui permet de diminuer l'acidité de l'alumine, et de l'oxyde de zinc qui permet d'augmenter la dispersion de cuivre et donc l'activité catalytique [34]–[37]. De plus, la méthode de synthèse peut influencer l'activité catalytique, le catalyseur commercial (**CZMA**) est synthétisé par la méthode co-précipitation alors que le catalyseur / CeO_2 est préparé par co-imprégnation.

3.2.6. Test de catalyseur **CZMA** dans la réaction d'hydrogénation de GBL

Les Figures 3.27 et 3.28 présentent les résultats obtenus lors du test des catalyseurs **CZMA** et / CeO_2 pour la réaction d'hydrogénation de GBL.

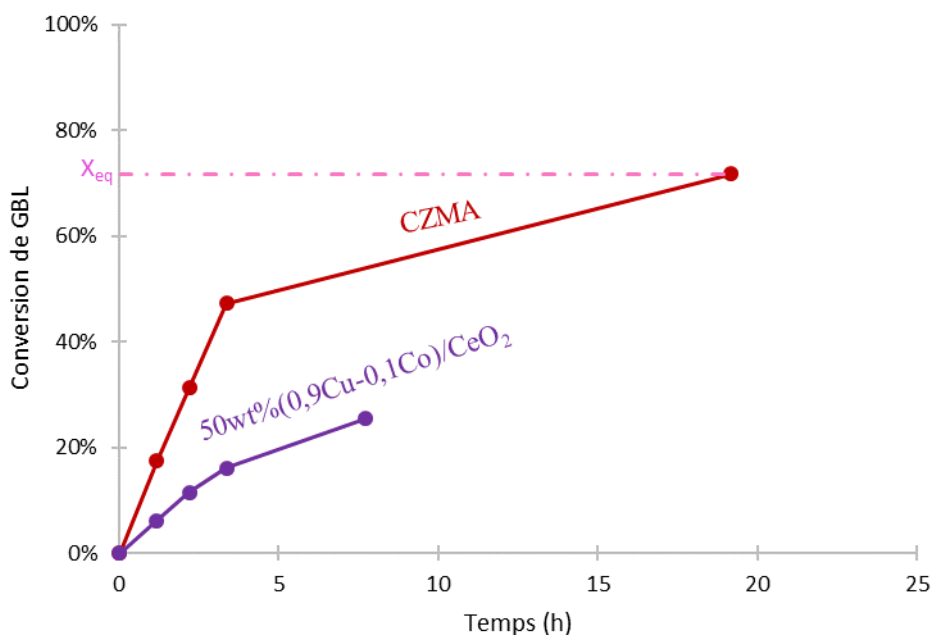


Figure 3.27: Résultats de la conversion de GBL en fonction du temps de test de catalyseur **CZMA** et de catalyseur synthétisé **50wt%(0,9Cu-0,1Co)/CeO₂**. (X_{eq} : = 72 %). Conditions de tests : 200 °C ; 50 bar ; 6,0 g du catalyseur réduit ; 120 mL de BDO.

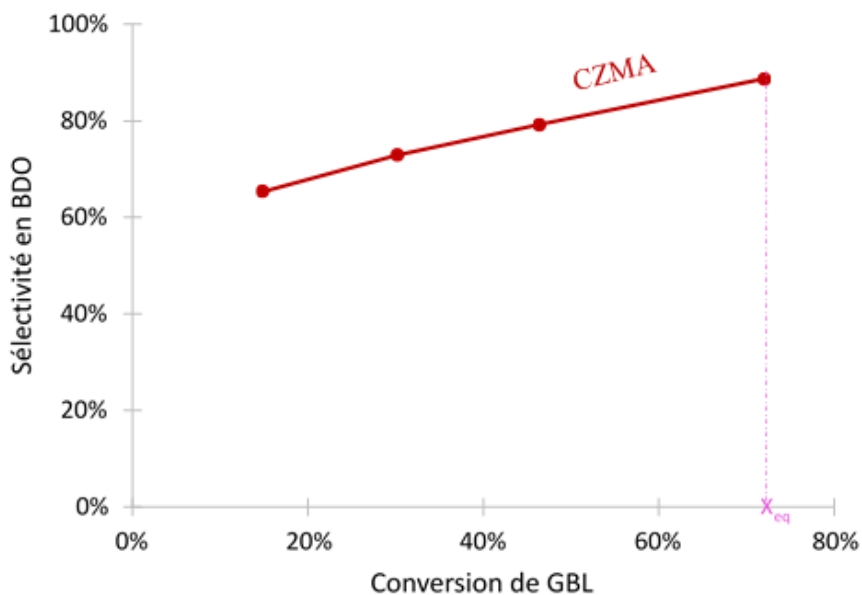


Figure 3.28: Résultats de la sélectivité en BDO en fonction de la conversion de GBL obtenues pour le catalyseur commercial **CZMA**. (X_{eq} : conversion à l'équilibre thermodynamique = 72 %). Conditions de tests : 200 °C ; 50 bar ; 6,0 g du catalyseur réduit ; 120 mL de BDO.

D'après ces résultats, il peut être constaté que le catalyseur **CZMA** est efficace en réaction d'hydrogénation de GBL, l'équilibre thermodynamique est atteint à 72 % de conversion de GBL avec une sélectivité en BDO de 89 % après 19 h de réaction. Les sous-produits détectés et leurs quantifications seront présentés dans le chapitre suivant (chapitre 4).

Puisque l'objectif est de développer un catalyseur actif et très sélectif afin de pouvoir réaliser plusieurs cycles d'hydrogénation de GBL/déshydrogénation de BDO dans un réacteur continu unique, le catalyseur **CZMA** qui a pu remplir ces critères a été sélectionné pour la suite des études de cette thèse. Par ailleurs, ce catalyseur a été sélectionné en raison de sa disponibilité en quantité suffisante pour réaliser l'objectif du chapitre suivant (chapitre 4) qui est l'établissement des modèles cinétiques dans lequel des tests cinétiques devront être effectués pour les deux réactions, où un lot important d'un même catalyseur est nécessaire pour effectuer ces tests.

3.3. Etude de la lixiviation des catalyseurs

Il est important de connaître les concentrations des métaux dissous dans les solutions après les tests catalytiques afin d'avoir une idée sur la stabilité du catalyseur. Pour cela les solutions après les réactions catalytiques effectuées sous des conditions identiques (une masse du catalyseur de 6,0 g, un temps de réaction autour de 25 h et une température de 200 °C) ont été filtrées et analysées par spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES). Les Tableaux 3.4 et 3.5 présentent les pertes des métaux dans les solutions après test des catalyseurs supportés sur les différents supports et des catalyseurs à différentes compositions molaires, respectivement. D'après les Tableaux 3.4 et 3.5, les pertes de cuivre dans les solutions après test des catalyseurs ne sont pas significatives (autour de 1 %). Les pertes de cations des supports sont également minimales. Cependant, il y a une perte élevée de cobalt pour ces catalyseurs (entre 19 et 33 %), ce qui pourra mener à une dégradation de la stabilité de ces catalyseurs. La part relative des pertes de cobalt diminue avec l'augmentation de sa teneur, elle est de 33 % pour le catalyseur (0,9Cu-0,1Co), signifiant que la teneur en cobalt du catalyseur pourrait diminuer au cours du temps et donc diminuer l'activité catalytique.

Catalyseurs	Pertes de Cu (%)	Pertes de Co (%)	Pertes de cations de support (%)
50wt%(0,9Cu-0,1Co)/CeO ₂	0,25 %	33%	1,40 %
50wt%(0,9Cu-0,1Co)/(LaAl) ₂ O ₃	0,30 %	15%	0,39 %
50wt%(0,9Cu-0,1Co)/Al ₂ O ₃	0,14 %	20 %	0,18 %
50wt%(0,9Cu-0,1Co)/TiO ₂	0,09 %	19 %	0,12 %

Tableau 3.4: Pertes métalliques déterminées par ICP-OES des catalyseurs supportés sur les différents supports (200 °C ; 3,0 bar ; 25 h de réaction).

Catalyseurs	Perte de Cu (%)	Perte de Co (%)	Pertes de cations de support (%)
50wt%(0,1Cu-0,9Co)/CeO ₂	1,33 %	8 %	1,26 %
50wt%(0,75Cu-0,25Co)/CeO ₂	0,61 %	12 %	2,02 %
50wt%(0,9Cu-0,1Co)/CeO ₂	0,25 %	33 %	1,40 %
50wt%(1Cu)/CeO ₂	0,75 %	-	4,91 %

Tableau 3.5: Pertes métalliques déterminées par ICP-OES des catalyseurs à différentes compositions molaires.

Le Tableau 3.6 présente les pertes métalliques pour le catalyseur **CZMA** après la réaction d'hydrogénation de GBL et de déshydrogénation de BDO. Les pertes de Cu et Al₂O₃ dans les deux réactions ne sont pas trop significatives (autour de 1 %), par contre les pertes de ZnO et MgO sont élevées dans les deux réactions (entre 5 et 23 %). Ces pertes peuvent diminuer la stabilité du catalyseur et conduire à une éventuelle désactivation.

Catalyseurs	Perte de Cu (%)	Perte de cations de Zn (%)	Pertes de cations de Mg (%)	Pertes de cations de Al (%)
CZMA (après l'hydrogénation)	1,46 %	4,87%	12,5 %	1,34 %
CZMA (après la déshydrogénation)	0,85 %	10,4 %	22,5%	0,51 %

Tableau 3.6: Pertes métalliques déterminées par ICP-OES du catalyseur **CZMA** après la réaction d'hydrogénation de GBL et de déshydrogénation de BDO (200°C, P_{H₂} : 50 bar pour l'hydrogénation et 3,0 bar pour la déshydrogénation, 6,0 g de catalyseur et 6 h de réaction).

3.4. Conclusion du chapitre 3

Dans ce chapitre, les catalyseurs bimétalliques Cu-Co supportés ont été synthétisés par co-imprégnation, caractérisés et testés en réaction de déshydrogénation de BDO. Les effets de la nature du support (CeO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 et $(\text{La-Al})_2\text{O}_3$) et de la teneur en cuivre des catalyseurs Co-Cu (de 10 à 100 %_{mol} en Cu pour une charge métallique de 50 wt%) ont été étudiés. Les tests catalytiques ont montré que le catalyseur supporté sur CeO_2 avec une composition de 0,9Cu-0,1Co présente une activité catalytique plus élevée que les autres catalyseurs synthétisés grâce à ses propriétés physico-chimiques et texturales. En effet, ce catalyseur possède une bonne dispersion métallique sur le support CeO_2 montrée par la réaction de surface de N_2O , sa basicité élevée montrée par TPD- CO_2 et sa morphologie particulière composée d'amas d'oxydes de cuivre et de cobalt montrée par la microscopie MEB.

Un catalyseur commercial à base de cuivre initialement développé pour la synthèse de méthanol 58wt%Cu-24,6wt%ZnO-1,4wt%MgO-9,9wt% Al_2O_3 (**CZMA**) a été identifié et testé. Ce catalyseur a présenté une activité catalytique et une sélectivité très élevées dans les deux sens (réactions d'hydrogénation de GBL et de déshydrogénation de BDO).

L'analyse ICP-AES des solutions après tests catalytiques, a montré qu'il y a des pertes significatives de certaines espèces (cations Zn et Mg pour le catalyseur **CZMA**). Ces pertes pourront mener à une dégradation de la stabilité du catalyseur et donc une éventuelle désactivation du catalyseur.

La dégradation de ce catalyseur rend nécessaire la réalisation des travaux futurs pour développer un catalyseur aussi actif et sélectif que le **CZMA** mais plus stable par rapport à la lixiviation. Un catalyseur peut être idéal pour ces réactions, s'il possède de bonnes caractéristiques physico-chimiques, telles que, une forte interaction entre le support et la phase active afin d'empêcher le phénomène de la lixiviation, une grande surface spécifique, une faible quantité des sites acides afin d'éviter la formation des sous-produits par la réaction de déshydratation de BDO, et une quantité élevée des sites basiques menant à une bonne dispersion métallique.

Le catalyseur le plus performant sélectionné qui est le catalyseur **CZMA** va être utilisé pour l'établissement des modèles cinétiques pour l'hydrogénation de GBL et la déshydrogénation de BDO dans le chapitre qui suit (chapitre 4).

3.5. Références du chapitre 3

- [1] Z. Huang, K. J. Barnett, J. P. Chada, Z. J. Brentzel, Z. Xu, J. A. Dumesic, and G. W. Huber, "Hydrogenation of γ -Butyrolactone to 1,4-Butanediol over CuCo/TiO₂ Bimetallic Catalysts," *ACS Catal.*, vol. 7, no. 12, pp. 8429–8440, Dec. 2017, doi: 10.1021/acscatal.7b03016.
- [2] J. Wu, G. Gao, P. Sun, X. Long, and F. Li, "Synergetic Catalysis of Bimetallic CuCo Nanocomposites for Selective Hydrogenation of Bioderived Esters," *ACS Catal.*, vol. 7, no. 11, pp. 7890–7901, Nov. 2017, doi: 10.1021/acscatal.7b02837.
- [3] A. Bertola, "Process for the production of butanediol by liquid phase hydrogenation," US6191322, 2001
- [4] J. B. Franz, S. Matthias, "Manufacture of butanediol and/or tetrahydrofuran from maleic and/or succinic anhydride via γ - butyrolactone," US4048196A, 1977
- [5] D. Sun, S. Sato, W. Ueda, A. Primo, H. Garcia, and A. Corma, "Production of C4 and C5 alcohols from biomass-derived materials," *Green Chem.*, vol. 18, no. 9, pp. 2579–2597, 2016, doi: 10.1039/C6GC00377J.
- [6] J. Wu, G. Gao, Y. Li, P. Sun, J. Wang, and F. Li, "Highly chemoselective hydrogenation of lactone to diol over efficient copper-based bifunctional nanocatalysts," *Appl. Catal. Env.*, vol. 245, pp. 251–261, May 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.12.068.
- [7] J. T. Bhanushali, D. Prasad, K. N. Patil, G. V. R. Babu, I. Kainthla, K. S. R. Rao, A. H. Jadhav, and B. M. Nagaraja, "The selectively regulated vapour phase dehydrogenation of 1,4-butanediol to γ -butyrolactone employing a copper-based ceria catalyst," *New J. Chem.*, vol. 43, no. 30, pp. 11968–11983, 2019, doi: 10.1039/C9NJ03067K.
- [8] K. H. P. Reddy, N. Anand, P. S. S. Prasad, K. S. R. Rao, and B. D. Raju, "Influence of method of preparation of Co-Cu/MgO catalyst on dehydrogenation/dehydration reaction pathway of 1,4-butanediol," *Catal. Commun.*, vol. 12, no. 10, pp. 866–869, May 2011, doi: 10.1016/j.catcom.2011.02.013.
- [9] Y. L. Zhu, H. W. Xiang, G. S. Wu, L. Bai, and Y. W. Li, "A novel route for synthesis of γ -butyrolactone through the coupling of hydrogenation and dehydrogenation," *Chem. Commun.*, vol. 254–255, p. 2, 2002, doi: 10.1039/b109658n.
- [10] Y. L. Zhu, J. Yang, G. Q. Dong, H. Y. Zheng, H. H. Zhang, H. W. Xiang, and Y. W. Li, "An environmentally benign route to γ -butyrolactone through the coupling of hydrogenation and dehydrogenation," *Appl. Catal. Env.*, vol. 57, no. 3, pp. 183–190, May 2005, doi: 10.1016/j.apcatb.2004.11.004.

- [11] N. Ichikawa, S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, and K. Inui, "Dehydrogenative cyclization of 1,4-butanediol over copper-based catalyst," *J. Mol. Catal. A. Chem.*, vol. 212, no. 1–2, pp. 197–203, Apr. 2004, doi: 10.1016/j.molcata.2003.10.028.
- [12] P. Nagaiah, M. Venkat Rao, K. Thirupathaiiah, V. Venkateshwarlu, B. David Raju, and K. S. Rama Rao, "Selective vapour phase dehydrogenation of biomass-derived 1,4-butanediol to gamma butyrolactone over Cu/ZrO₂ catalysts: influence of La₂O₃ promotor," *Res. Chem. Intermed.*, vol. 44, no. 10, pp. 5817–5831, Oct. 2018, doi: 10.1007/s11164-018-3457-2.
- [13] D. W. Hwang, P. Kashinathan, J. M. Lee, J. H. Lee, U. Lee, J.-S. Hwang, Y. K. Hwang, and J. S. Chang, "Production of γ -butyrolactone from biomass-derived 1,4-butanediol over novel copper-silica nanocomposite," *Green Chem.*, vol. 13, no. 7, p. 1672, 2011, doi: 10.1039/c1gc15261k.
- [14] H. P. R. Kannapu, Y.-W. Suh, A. Narani, V. Vaddeboina, D. R. Burri, and R. R. Kamaraju Seetha, "One-pot synthesis of ethylbenzene/1-phenylethanol and γ -butyrolactone from simultaneous acetophenone hydrogenation and 1,4-butanediol dehydrogenation over copper based catalysts: effects of the support," *RSC Adv.*, vol. 7, no. 56, pp. 35346–35356, 2017, doi: 10.1039/C7RA05558G.
- [15] H. J. Mercker, "Catalyst for dehydrogenating 1,4-butanediol to γ -butyrolactone," US006093677A, 2000
- [16] M. A. Raju, P. Gidyonu, P. Nagaiah, M. V. Rao, B. D. Raju, and K. S. R. Rao, "Mesoporous silica-supported copper catalysts for dehydrogenation of biomass-derived 1,4-butanediol to gamma butyrolactone in a continuous process at atmospheric pressure," *Biomass Conv. Bioref.*, vol. 9, no. 4, pp. 719–726, Dec. 2019, doi: 10.1007/s13399-019-00406-4.
- [17] B. Zhang, Y. Zhu, G. Ding, H. Zheng, and Y. Li, "Modification of the supported Cu/SiO₂ catalyst by alkaline earth metals in the selective conversion of 1,4-butanediol to γ -butyrolactone," *Appl. Catal. A. Gen.*, vol. 443–444, pp. 191–201, Nov. 2012, doi: 10.1016/j.apcata.2012.07.042.
- [18] J. T. Bhanushali, D. Prasad, K. N. Patil, K. S. Reddy, I. Kainthla, K. S. R. Rao, A. H. Jadhav, and B. M. Nagaraja, "Tailoring the catalytic activity of basic mesoporous Cu/CeO₂ catalyst by Al₂O₃ for selective lactonization and dehydrogenation of 1,4-butanediol to γ -butyrolactone," *Catal. Commun.*, vol. 143, p. 106049, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.catcom.2020.106049.
- [19] Harold EB, "Dehydrogenation of diols," US5110954A, 1992

- [20] T. Ichiki, K. Mori, S. Suzuki, H. Ueno, and K. Kobayashi, "Process for the preparation of gamma-butyrolactone," US005210229A, 1993
- [21] H. Liu, Y. Jiang, H. Zhao, and Z. Hou, "Preparation of highly dispersed Cu catalysts from hydrotalcite precursor for the dehydrogenation of 1,4-butanediol," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 102, pp. 251–259, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.jiec.2021.07.008.
- [22] Y. Zhu, X. Kong, X. Li, G. Ding, Y. Zhu, and Y.-W. Li, "Cu Nanoparticles Inlaid Mesoporous Al₂O₃ As a High-Performance Bifunctional Catalyst for Ethanol Synthesis via Dimethyl Oxalate Hydrogenation," *ACS Catal.*, vol. 4, no. 10, pp. 3612–3620, Oct. 2014, doi: 10.1021/cs5009283.
- [23] Y. Wang, Y. Shen, Y. Zhao, J. Lv, S. Wang, and X. Ma, "Insight into the Balancing Effect of Active Cu Species for Hydrogenation of Carbon–Oxygen Bonds," *ACS Catal.*, vol. 5, no. 10, pp. 6200–6208, Oct. 2015, doi: 10.1021/acscatal.5b01678.
- [24] K. Tomishige, Y. Nakagawa, and M. Tamura, "Selective hydrogenolysis and hydrogenation using metal catalysts directly modified with metal oxide species," *Green Chem.*, vol. 19, no. 13, pp. 2876–2924, 2017, doi: 10.1039/C7GC00620A.
- [25] J. Gong, H. Yue, Y. Zhao, S. Zhao, L. Zhao, J. Lv, S. Wang, and X. Ma, "Synthesis of Ethanol via Syngas on Cu/SiO₂ Catalysts with Balanced Cu⁰–Cu⁺ Sites," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 34, pp. 13922–13925, Aug. 2012, doi: 10.1021/ja3034153.
- [26] Z. Xia, H. Liu, H. Lu, Z. Zhang, and Y. Chen, "Study on catalytic properties and carbon deposition of Ni-Cu/SBA-15 for cyclohexane dehydrogenation," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 422, pp. 905–912, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.04.245.
- [27] M. Onoda, Y. Nagano, and K. Fujita, "Iridium-catalyzed dehydrogenative lactonization of 1,4-butanediol and reversal hydrogenation: New hydrogen storage system using cheap organic resources," *Int. J. Hydrog. Energy.*, vol. 44, no. 53, pp. 28514–28520, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.03.219.
- [28] M. A. Naeem, A. S. Al-Fatesh, W. U. Khan, A. E. Abasaeed, and A. H. Fakeeha, "Syngas Production from Dry Reforming of Methane over Nano Ni Polyol Catalysts," *IJCEA*, pp. 315–320, 2013, doi: 10.7763/IJCEA.2013.V4.317.
- [29] L. Lin, X. Zhang, N. He, J. Liu, Q. Xin, and H. Guo, "Operando Dual Beam FTIR Study of Hydroxyl Groups and Zn Species over Defective HZSM-5 Zeolite Supported Zinc Catalysts," *Catalysts*, vol. 9, no. 1, p. 100, 2019, doi: 10.3390/catal9010100.
- [30] M. Dixit, M. Mishra, P. A. Joshi, D. O. Shah, "Study on the catalytic properties of silica supported copper catalysts," 2013.

- [31] I. C. Freitas, S. Damyanova, D. C. Oliveira, C. M. P. Marques, and J. M. C. Bueno, "Effect of Cu content on the surface and catalytic properties of Cu/ZrO₂ catalyst for ethanol dehydrogenation," *J. Mol. Catal. A. Chem.*, vol. 381, pp. 26–37, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.molcata.2013.09.038.
- [32] Y. J. Tu and Y. W. Chen, "Effects of Alkaline-Earth Oxide Additives on Silica-Supported Copper Catalysts in Ethanol Dehydrogenation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 37, no. 7, pp. 2618–2622, Jul. 1998, doi: 10.1021/ie9708135.
- [33] K. V. R. Chary, K. K. Seela, D. Naresh, and P. Ramakanth, "Characterization and reductive amination of cyclohexanol and cyclohexanone over Cu/ZrO₂ catalysts," *Catal. Commun.*, vol. 9, no. 1, pp. 75–81, Jan. 2008, doi: 10.1016/j.catcom.2007.05.016.
- [34] S. A. Kondrat, P. J. Smith, P. P. Wells, P. A. Chater, J. H. Carter, D. J. Morgan, E. M. Fiordaliso, J. B. Wagner, T. E. Davies, L. Lu, J. K. Bartley, S. H. Taylor, M. S. Spencer, C. J. Kiely, G. J. Kelly, C. W. Park, M. J. Rosseinsky, and G. J. Hutchings, "Stable amorphous georgeite as a precursor to a high-activity catalyst," *Nature*, vol. 531, no. 7592, pp. 83–87, Mar. 2016, doi: 10.1038/nature16935.
- [35] S. Kuld, M. Thorhauge, H. Falsig, C. F. Elkjaer, S. Helveg, I. Chorkendorff, and J. Sehested, "Quantifying the promotion of Cu catalysts by ZnO for methanol synthesis," *Science*, vol. 352, no. 6288, pp. 969–974, May 2016, doi: 10.1126/science.aaf0718.
- [36] M. Behrens, F. Studt, I. Kasatkin, S. Köhl, M. Hävecker, F. Abild-Pedersen, S. Zander, F. Girgsdies, P. Kurr, B.-L. Kniep, M. Tovar, R. W. Fischer, J. K. Nørskov, and R. Schlögl, "The Active Site of Methanol Synthesis over Cu/ZnO/Al₂O₃ Industrial Catalysts," *Science*, vol. 336, no. 6083, pp. 893–897, May 2012, doi: 10.1126/science.1219831.
- [37] J. Graciani, K. Mudiyansele, F. Xu, A. E. Baber, J. Evans, S. D. Senanayake, D. J. Stacchiola, P. Liu, J. Hrbek, J. F. Sanz, and J. A. Rodriguez, "Highly active copper-ceria and copper-ceria-titania catalysts for methanol synthesis from CO₂," *Science*, vol. 345, no. 6196, pp. 546–550, Aug. 2014, doi: 10.1126/science.1253057.

Chapitre 4:
Modélisation cinétique des réactions
d'hydrogénation de GBL et de
déshydrogénation de BDO

Table des matières du chapitre 4

4.1. Thermodynamic modeling	192
4.2. Numerical methods	193
4.3. Results and discussion.....	194
4.3.1. Catalytic results.....	194
4.3.2. Kinetic modeling.....	199
4.3.2.1. Hydrogenation of GBL	199
4.3.2.2. Dehydrogenation of BDO.....	203
4.4. Conclusion du chapitre 4.....	208
4.5. References du chapitre 4	209

Liste des figures du chapitre 4

Figure 4.1: Kinetic tests results for hydrogenation of GBL to BDO ($P_{H_2} = 50$ bar).....	196
Figure 4.2: Kinetic tests results for dehydrogenation of BDO to GBL ($P_{H_2} = 3.0$ bar).....	196
Figure 4.3: Proposed reaction pathways for GBL hydrogenation and BDO dehydrogenation	197
Figure 4.4: Results of (a) GBL hydrogenation ($P_{H_2} = 50$ bar, $T = 473$ K) and (b) BDO dehydrogenation ($P_{H_2} = 3.0$ bar, $T = 473$ K).....	198
Figure 4.5: Comparison of the experimental (mark) and fitted (line) data for hydrogenation of GBL. GBL (experimental: x ; model: red line), BDO (experimental: o ; model: blue line), by product 4-HHB (experimental: * ; model: pink line).....	200
Figure 4.6: Arrhenius plot for k_1 (blue) and k_2 (pink) parameters	201
Figure 4.7: Results of the prediction for long reaction at 473 K. GBL (experimental: x ; model: red line), BDO (experimental: o ; model: blue line), by product 4-HHB (experimental: * ; model: pink line)	202
Figure 4.8: Comparison of the experimental (mark) and fitted (line) data for dehydrogenation of BDO. BDO (experimental: x ; model: blue line), GBL (experimental: o ; model: red line), by product 4-HHB (experimental: * ; model: pink line), by product DG (experimental: + ; model: green line).....	204
Figure 4.9: Arrhenius plot for k_{-1} (blue), k_2 (pink) and k_3 (green) parameters	205
Figure 4.10: Results of the prediction for long reaction at 473 K and $P_{H_2} = 3.0$ bar BDO (experimental: x ; model: blue line), GBL (experimental: o ; model: red line), by product 4- HHB (experimental: * ; model: pink line), by product dibutyleneglycol (experimental: + ; model: green line).....	206

Liste des tableaux du chapitre 4

Table 4.1: Thermodynamic data used for the modelling of the equilibrium constant.	193
Table 4.2: Kinetic tests conditions for GBL hydrogenation (HYD) and BDO dehydrogenation (DEHYD)	195
Table 4.3: Henry's constants determined at different tested temperatures	200
Table 4.4: Parameter values with 95% confidence intervals on the hydrogenation of GBL according to the kinetic model proposed.....	201
Table 4.5: Parameter values with 95% confidence intervals on the dehydrogenation of BDO according to the kinetic model proposed.....	205
Table 4.6: Values of initial kinetic parameters and activation energies for hydrogenation and dehydrogenation reactions.....	207

Nomenclature du chapitre 4

Abbreviations

BDO	1,4-butanediol
DBT	dibenzyltoluene
DEHYD	dehydrogenation
DEM	diethyl maleate
DES	diethyl succinate
DG	dibutyleneglycol
FA	formic acid
FID	flame ionization detector
GBL	γ -butyrolactone
GC	gas chromatography
GC-MS	gas chromatography-mass spectrometry
4-HB	4-hydroxybutanal
4-HHB	4-hydroxybutyl 4-hydroxybutanoate
2-HTHF	2-hydroxytetrahydrofuran
HYD	hydrogenation
LOHC	Liquid Organic Hydrogen Carrier
MA	maleic anhydride
MOF	Metal Organic Framework
SA	succinic anhydride
SP	side-product
THF	tetrahydrofuran

Latin letters

C_i	concentration of species i (i: GBL, BDO, DG, 4-HHB) (mol.L^{-1})
C_{p_j}	molar specific heat capacity of pure substance j in its reference state (j: H ₂ , O ₂ , C _{graphite}) ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)
$C_{p_j}^{gas}$	molar specific heat capacity of component j in vapour phase ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)
$C_{p_j}^{liq}$	molar specific heat capacity of component j in liquid phase ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)
$C_{p_j}^{sol}$	molar specific heat capacity of component j in solid phase ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)
Cov	covariance matrix
d_j	density for component j
Ea	activation energy (J.mol^{-1})
$\Delta_f G^\circ_j$	molar standard Gibbs free energy of formation for component j (j: GBL, BDO) (J.mol^{-1})
$\Delta_r G^\circ$	molar standard Gibbs free energy change of reaction (J.mol^{-1})
$\Delta_f H^\circ_j$	molar standard enthalpy of formation for component j (j: GBL, BDO) (J.mol^{-1})
$J(a)$	objective function for the Least-Square solver (-)
K_{eq}	equilibrium constant
k	kinetic parameter (variable)
m_{cata}	catalyst mass (g)
M_p	number of parameters
N	number of experimental data points
P	pressure (bar)
P_{H_2}	partial pressure of hydrogen (bar)
r	reaction rate ($\text{mol.s}^{-1}.\text{g}^{-1}_{cata}$)
S_i	selectivity

T	temperature (K)
t_{mV}	modified time ($\text{min} \cdot \text{g}_{\text{cata}} \cdot \text{L}^{-1}$)
t_{N-M_p}	Student coefficient for a $N - M_p$ degree of freedom
V_L	liquide volume (L)
X_i	conversion
C_i^{exp}	experimental concentration of species i ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
C_i^{mod}	modeled concentration of species i ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
\hat{z}	estimated parameter

Ce chapitre se focalise sur le développement des modèles cinétiques des réactions d'hydrogénation de GBL et de déshydrogénation de BDO en phase liquide sur le catalyseur **CZMA** sélectionné dans le chapitre précédent (chapitre 3). Ces modèles cinétiques seront ensuite implémentés dans un modèle de réacteur pour la simulation du comportement du réacteur qui est l'objectif du chapitre suivant (chapitre 5).

Très peu de travaux ont été consacrés à la modélisation cinétique pour les réactions d'hydrogénation de GBL et de déshydrogénation de BDO en phase liquide. Tous les modèles existants ne sont pas extrapolables en température. Par conséquent, ces modèles sont difficilement applicables dans le contexte d'un procédé complet visant le stockage stationnaire de l'hydrogène dans un LOHC, où la sensibilité de la réaction à la température peut imposer des défis de conception. Une seule étude de Chaudhari *et al.* [1] considère l'extrapolation d'un modèle cinétique en température. Cependant, cette étude ne reporte aucun calcul d'incertitude et les données expérimentales sont présentées par des valeurs de concentrations sans dimension rendant le modèle impossible à tester.

Dans ce chapitre, le développement des modèles cinétiques extrapolables en température (185-230°C) pour les réactions d'hydrogénation de GBL et de déshydrogénation de BDO en phase liquide est présenté. Ces modèles cinétiques décrivent la formation des produits principaux et sous-produits basés sur une voie réactionnelle proposée. L'étude thermodynamique, la méthode numérique, les résultats catalytiques et la modélisation cinétique sont présentés.

Ce chapitre faisant l'objet d'une publication, en cours de soumission dans International Journal of Hydrogen Energy, il sera présenté sous cette forme et en anglais.

4.1. Thermodynamic modeling

The main reaction equilibrium constant K was calculated from the standard Gibbs free reaction energy ($\Delta_r G^\circ$) by the equation 4.1:

$$K(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right) \quad (4.1)$$

The reaction standard Gibbs free energy, $\Delta_r G^\circ$ (equations 4.2 and 4.3), is calculated by Hess's law, using formation enthalpies and entropies for GBL and BDO. Thermodynamics properties (Table 4.1) were extracted from the NIST Chemistry WebBook database for GBL [2]–[4] and BDO [5]–[7].

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_f G^\circ_{GBL}(T) - \Delta_f G^\circ_{BDO}(T) \quad (4.2)$$

$$\Delta_f G^\circ_j(T) = \Delta_f H^\circ_j(T) - T\Delta_f S^\circ_j(T) \quad (4.3)$$

Formation enthalpies and entropies are calculated at a given temperature according to Kirchhoff's laws assuming heat capacity constant with temperature (equations 4.4 and 4.5).

$$\Delta_f H^\circ_j(T) = \Delta_f H^\circ_{j_{298K}} + \Delta_f C_{p_{j_{298K}}} \cdot (T - T_{298K}) \quad (4.4)$$

$$\Delta_f S^\circ_j(T) = \Delta_f S^\circ_{j_{298K}} + \Delta_f C_{p_{j_{298K}}} \cdot \ln\left(\frac{T}{T_{298K}}\right) \quad (4.5)$$

Finally, the heat capacities ΔC_{p_j} of the components were calculated according to Hess's law, between the component and its hypothetical decomposition into elements in their reference physical state (equation 4.6).

$$\Delta_f C_{p_{j_{298K}}} = C_{p_j}^{liq} - \sum_{l=C;H_2;O_2} v_l C_{p_l} \quad (4.6)$$

Component	$\Delta_f H^\circ_{298K}$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta_f S^\circ_{298K}$ (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	C_p^{liq} (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	C_p^{sol} (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	C_p^{gas} (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
GBL	-420	-422.7	140.9	-	-
BDO	-504	-657.7	200.1	-	-
H ₂	-	-	-	-	28.8
O ₂	-	-	-	-	29.1
C _{graphite}	-	-	-	8.23	-

Table 4.1: Thermodynamic data used for the modelling of the equilibrium constant.

4.2. Numerical methods

The mass balance for a species 'i', in a stirred semi-batch reactor leads to the ordinary differential equation (4.7):

$$\frac{1}{m_{cata}} \times \frac{dn_i}{dt} = r_i \quad (4.7)$$

As the densities of GBL and BDO are close, a constant volume of liquid was considered. The expression in concentration follows the equation 4.8:

$$\frac{V_L}{m_{cata}} \times \frac{dC_i}{dt} = r_i = f(k, C) \quad (4.8)$$

A modified time has been set (equation 4.9) in order to compare easily experiments performed with different masses of catalyst.

$$t_{mV} = t \times \frac{m_{cata}}{V_L} \quad (4.9)$$

The evolution of the concentration of i , is described by the following differential equation system (equation 4.10):

$$\frac{dC_i}{dt_{mV}} = f(k, K, C) \quad (4.10)$$

Experimental concentration profiles were modeled on Matlab programming platform using the numerical integration ode23s to solve the differential equation system.

The kinetic parameter values were estimated by minimization of the sum of differences between all experimental concentrations and the modeled concentrations, through the equation 4.11.

$$J(a) = \sum_{i=1}^n (C_i^{exp} - C_i^{mod})^2 \quad (4.11)$$

Uncertainties on estimated parameters ' z ' were assessed according to the equation 4.12:

$$\hat{z} - t_{N-M_p} \sqrt{Cov(\hat{z})} < z < \hat{z} + t_{N-M_p} \sqrt{Cov(\hat{z})} \quad (4.12)$$

The covariance matrix $Cov(\hat{z})$ was calculated through the Jacobian matrix given by the function lsqnonlin of MATLAB.

For both kinetic models, parameters were estimated for experiments at 458 to 503 K, at 50 bar for hydrogenation of GBL and at 3.0 bar for dehydrogenation of BDO.

4.3. Results and discussion

4.3.1. Catalytic results

The kinetic regime was experimentally verified by studying the effect of the stirring speed (800 and 1200 rpm) and catalyst particle size (powder and extruded catalyst). As very similar experimental results were obtained for these experiments, chemical reaction is not influenced by gas-liquid or intra-grains transfer limitation, therefore the reaction can be assumed to be under chemical regime.

The reduced sample was loaded into the reactor in 120 mL of the reactant (LOHC). The kinetic study was performed by adapting the mass of reduced catalyst in order to reach about 30% conversion after about 5 hours of test. That means, the higher the reaction temperature, the less

the mass of catalyst is used. The evolution of the component concentrations was expressed as a function of the modified time t_{mv} (h.g.L^{-1}). Table 4.2 shows the kinetic tests performed for GBL hydrogenation and BDO dehydrogenation reactions; Figures 4.1 and 4.2 show their obtained results, respectively.

Reference	T (K)	P_{H_2} (bar)	Reduced catalyst loading (g)
HYD 1	458	50	6.0
HYD 2	488	50	1.6
HYD 3	503	50	0.8
HYD 4	473 Long	50	6.0
DEHYD 1	458	3.0	2.4
DEHYD 2	473	3.0	1.2
DEHYD 3	488	3.0	0.8
DEHYD 4	498	3.0	0.6
DEHYD 5	473 Long	3.0	6.0

Table 4.2: Kinetic tests conditions for GBL hydrogenation (HYD) and BDO dehydrogenation (DEHYD).

The analytical results of GC and GC-MS revealed the formation of BDO as the main product from the hydrogenation of GBL. BDO selectivity was around 75% with around 30% of GBL conversion after about 5 h of reaction for the three temperatures (Figure 4.1).

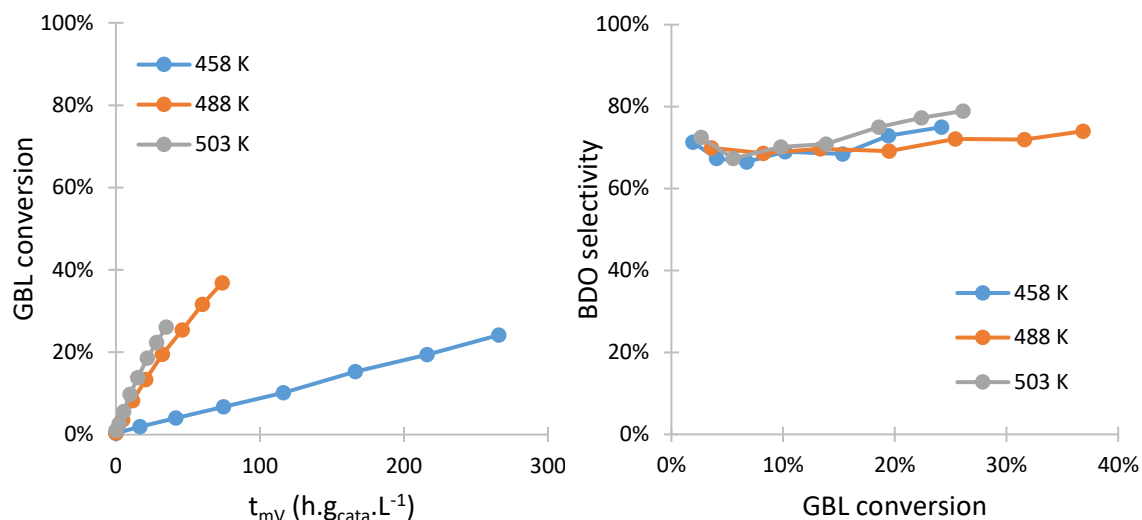


Figure 4.1: Kinetic tests results for hydrogenation of GBL to BDO ($P_{H_2} = 50$ bar).

In the dehydrogenation reactions, selectivities between 35 and 60% were obtained at 30% conversion for the four temperatures as represented in Figure 4.2.

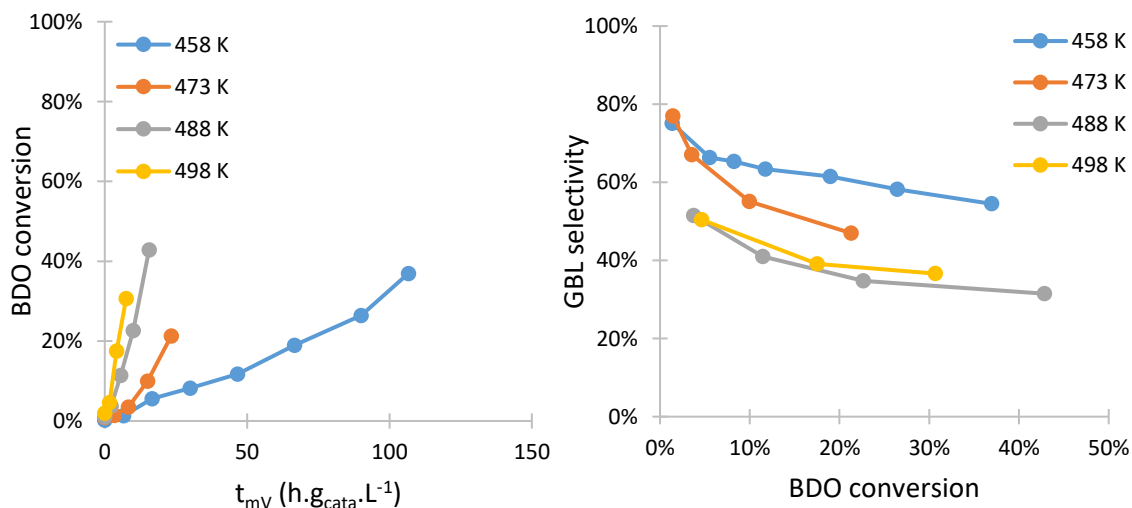


Figure 4.2: Kinetic tests results for dehydrogenation of BDO to GBL ($P_{H_2} = 3.0$ bar).

The supposed reaction pathway is represented in Figure 4.3. In hydrogenation, analytical results of GC-MS show a formation of 4-hydroxybutyl 4-hydroxybutanoate (4-HHB) side product throughout the reaction. GBL is hydrogenated to BDO, then the transesterification of GBL by

BDO during the reaction lead to the formation of 4-HHB side product. The formation of this product is supported by a previous study of this reaction by Z. Huang *et al.* [8] which focuses on the liquid phase hydrogenation of GBL using a copper based catalyst. In dehydrogenation, analytical results of GC-MS validated the formation of 4-HHB, the same side product as in hydrogenation reaction but other peaks appeared on the chromatograms indicating formation of other side products. From the experimental results, a solid was observed at the end of the dehydrogenation for a long reaction time. Moreover, according to the GC-MS chromatograms and the study of MS fragmentations, the formation of dibutylene glycol (DG) from the etherification of BDO and the polymerization of this side product was assumed to yield an insoluble polymer as shown in Figure 4.3. Resulting conversion and yield of these products versus time are represented in Figure 4.4a for GBL hydrogenation and Figure 4.4b for BDO dehydrogenation.

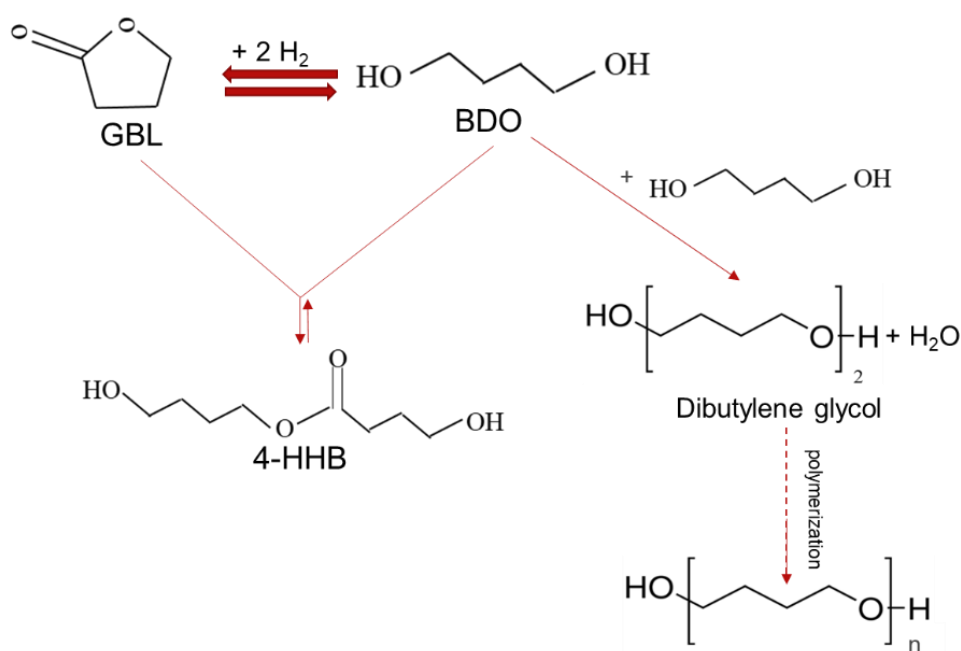


Figure 4.3: Proposed reaction pathways for GBL hydrogenation and BDO dehydrogenation.

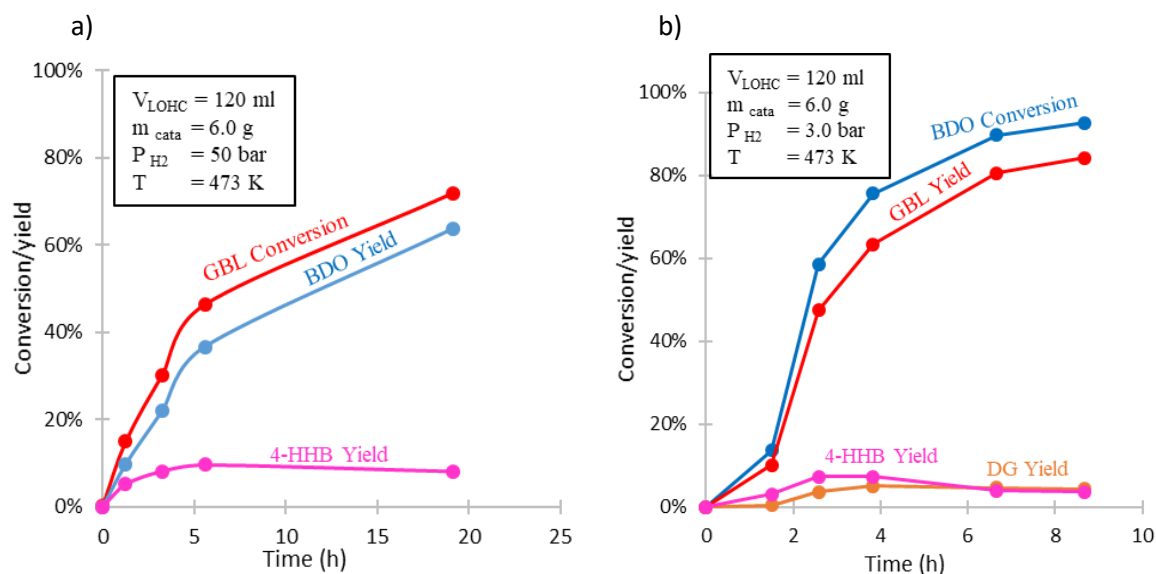


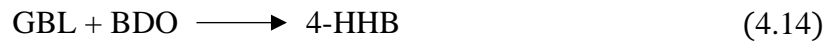
Figure 4.4: Results of (a) GBL hydrogenation ($P_{H_2} = 50$ bar, $T = 473$ K) and (b) BDO dehydrogenation ($P_{H_2} = 3.0$ bar, $T = 473$ K).

The side-products obtained (4-HHB and DG) are different from what those reported in the literature. In GBL hydrogenation, Schlander, J.H. [9], Chaudhari *et al.* [1], and Küksal, A [10] showed the formation of butanol and THF as main by-products. Zhan *et al.* [11], Nagaiah *et al.* [12], and Luque *et al.* [13] revealed the formation of THF as side-products. In BDO dehydrogenation, Ichikawa *et al.* [14], and Bhanushali *et al.* [15] have shown as well the formation of THF. This can be explained by the fact that the reactions are not carried out under the same conditions, nor the same catalyst. Moreover, operating the hydrogenation and dehydrogenation with concentrated reactants in liquid phase could also explain the formation of condensation products. Another hypothesis which explains the fact we are not detecting THF in the analysis of the products is that our analyzes were carried out online from a semi-batch reactor at a reaction temperature much higher than the boiling temperature of THF. The latter is therefore mainly in the process of circulating in the vapor phase between the liquid phase and the condenser. Analyzes of the contents of the reactor at the end of the reaction revealed the presence of THF in a small quantity (<2% mol).

4.3.2. Kinetic modeling

4.3.2.1. Hydrogenation of GBL

In this work, kinetic models of liquid phase GBL hydrogenation was established taking into account the main and side-products. According to the analytical results of different tests presented in the catalytic results part and the proposed reaction pathway, the reactions (4.13) and (4.14) were considered:



The model developed in this work considered an order equal to the stoichiometric coefficient of reactions toward each reactant including hydrogen concentration in liquid phase assumed to be in equilibrium with P_{H_2} . In addition, a balanced equation was considered for the main reaction (4.13) and a far equilibrium was assumed for side reaction (4.14) due to the relative short reaction time. These considerations lead to equations (4.15-4.17).

$$\frac{dC_{\text{GBL}}}{dt_{mV}} = -k_1 C_{\text{GBL}} \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{H}\right)^2 \left(1 - \frac{P^{\circ 2} C_{\text{BDO}}}{P_{\text{H}_2}^2 C_{\text{GBL}} K_1}\right) - k_2 C_{\text{GBL}} C_{\text{BDO}} \quad (4.15)$$

$$\frac{dC_{\text{BDO}}}{dt_{mV}} = k_1 C_{\text{GBL}} \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{H}\right)^2 \left(1 - \frac{P^{\circ 2} C_{\text{BDO}}}{P_{\text{H}_2}^2 C_{\text{GBL}} K_1}\right) - k_2 C_{\text{GBL}} C_{\text{BDO}} \quad (4.16)$$

$$\frac{dC_{4\text{-HHB}}}{dt_{mV}} = k_2 C_{\text{GBL}} C_{\text{BDO}} \quad (4.17)$$

Henry's constant (H) was calculated by the ProPhyPlus software with the Soave-Redlich-Kwong (PSRK) model for a mixture of 50% GBL-50% BDO at different tested temperatures. This approximation is based on similar values for pure GBL and BDO (Table 4.3). The Henry's coefficient was assumed constant during the reaction.

T	H_{H2} in GBL	H_{H2} in BDO
(K)	(bar)	(bar)
458	3.0×10^3	4.0×10^3
488	2.5×10^3	3.6×10^3
503	2.3×10^3	3.3×10^3

Table 4.3: Henry's constants determined at different tested temperatures.

The equilibrium constant for the main hydrogenation reaction (K_1) was calculated for each temperature by the method described in the section of thermodynamic modeling. The kinetic parameters (k_1 and k_2) were estimated independently for the experiments at 458, 488 and 503 K.

A comparison between the model predictions and the experimental data for the three temperatures is presented in Figure 4.5, which shows a good agreement.

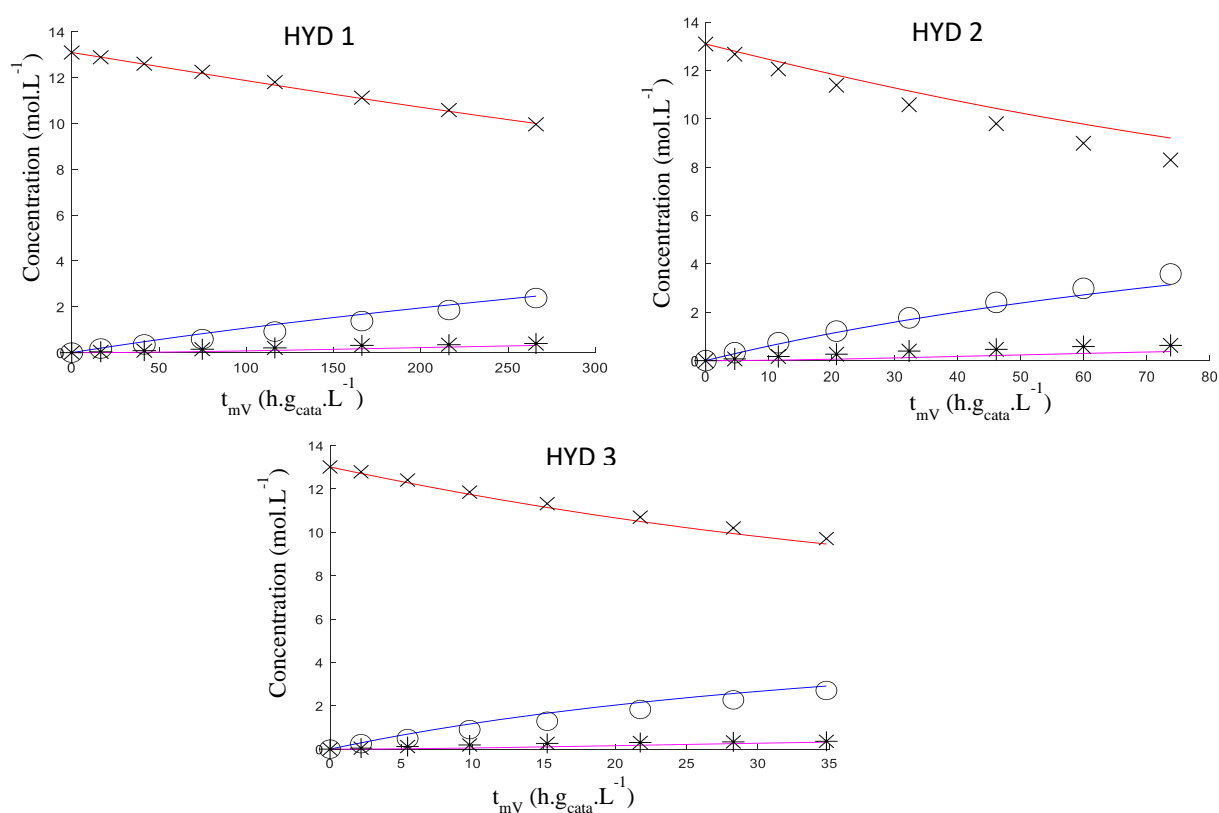


Figure 4.5: Comparison of the experimental (mark) and fitted (line) data for hydrogenation of GBL. GBL (experimental: x ; model: red line), BDO (experimental: o ; model: blue line), by product 4-HHB (experimental: * ; model: pink line).

The kinetic parameter values with the corresponding $\pm 95\%$ confidence intervals for the model are shown in Table 4.4.

T	K_1	k_1	k_2
(K)		(L.g ⁻¹ .min ⁻¹)	(L ² .g ⁻¹ .min ⁻¹ .mol ⁻¹)
458	2.05×10^{-3}	$(6.19 \pm 0.19) \times 10^{-2}$	$(2.16 \pm 0.39) \times 10^{-6}$
488	5.30×10^{-4}	$(3.16 \pm 0.09) \times 10^{-1}$	$(8.48 \pm 1.18) \times 10^{-6}$
503	2.87×10^{-4}	$(3.92 \pm 0.12) \times 10^{-1}$	$(1.21 \pm 0.22) \times 10^{-5}$

Table 4.4: Parameter values with 95% confidence intervals on the hydrogenation of GBL according to the kinetic model proposed.

A satisfactory linear correlation was obtained when each kinetic parameter, in logarithmic scale, was represented against the inverse of the temperatures (Figure 4.6). This is indicating that Arrhenius law is valid for the proposed model.

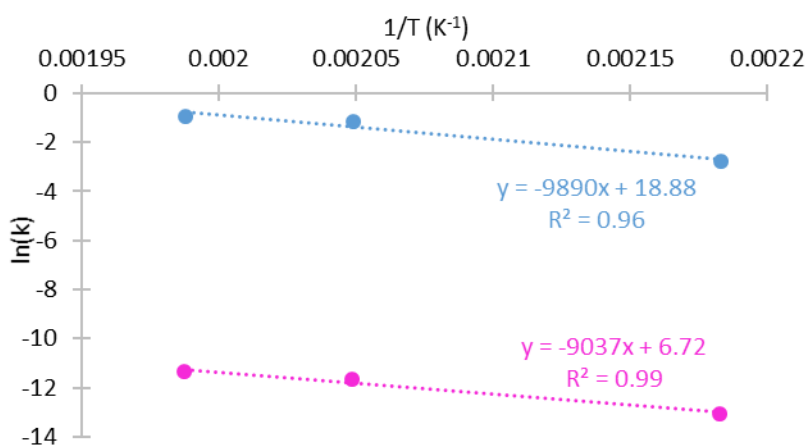


Figure 4.6: Arrhenius plot for k_1 (blue) and k_2 (pink) parameters.

To check the validity of the model and its numerical parameters for long hydrogenation reaction times, kinetic parameters were determined from Arrhenius law for 473 K and used for the prediction of the concentration profile for the long reaction at this temperature. The equilibrium was considered for the main reaction (formation of BDO from GBL). Also, it was considered

that the 4-HHB formation reaction is balanced since it is a long-time reaction and therefore close to the equilibrium. The equilibrium constant linked to the formation of side-product 4-HHB (K_2) was calculated experimentally from the two last points of the long reaction at 473 K. It was not possible to calculate it theoretically because no thermochemical properties on the side-product (4-HHB) was found in the literature. The value of this equilibrium constant was very close to that of dehydrogenation making this calculation relatively reliable. In order to keep only one value for both reactions, the average of the equilibrium constant linked to the formation of 4-HHB in hydrogenation and in dehydrogenation was taken to be 0.22.

The comparison between the prediction model and experimental data for long time of reaction is represented in Figure 4.7 showing a relatively good agreement, indicating that the model is also valid for long time.

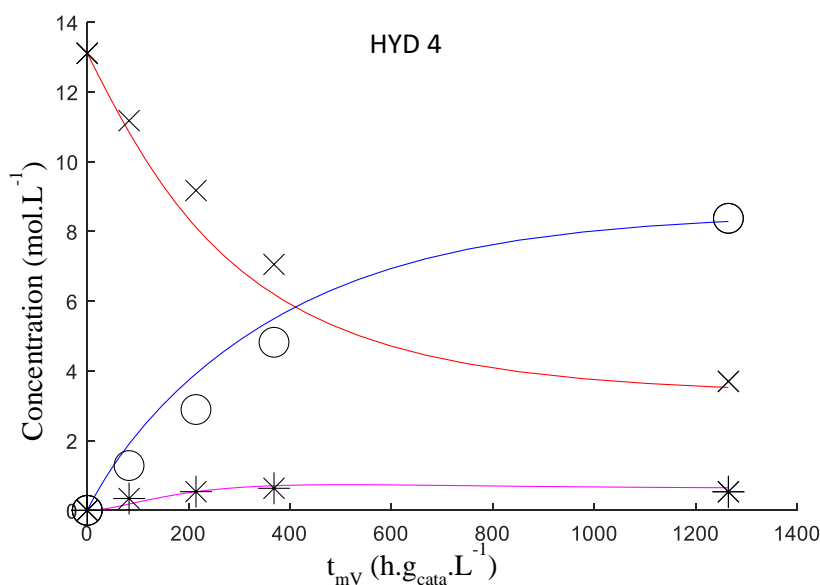


Figure 4.7: Results of the prediction for long reaction at 473 K. GBL (experimental: x ; model: red line), BDO (experimental: o ; model: blue line), by product 4-HHB (experimental: * ; model: pink line).

Finally, unlike the models studied in the literature, the model developed in this work can be extrapolated in temperature (185-230°C) and relative uncertainties of the obtained kinetic parameter values are much lower compared to those obtained by Herrman *et al.* [16]. Moreover, 4-HHB - the major side-product in concentrated liquid phase hydrogenation of GBL - was identified and taken into account in the model.

4.3.2.2. Dehydrogenation of BDO

In this work, kinetic models of liquid phase BDO dehydrogenation was established taking into account main and side products.

The same approach as in hydrogenation was followed for the establishment of the kinetic model for BDO dehydrogenation, except that a second side-product was taken into account (DG). For that, according to the analytical results and the proposed reaction pathway, the equations (4.18-4.24) were considered:



$$\frac{dC_{BDO}}{dt_{mV}} = -k_{-1} C_{BDO} \left(1 - \frac{C_{GBL} \cdot P_{H_2}^2}{P^{\circ 2} C_{BDO} K_{-1}} \right) - 2k_3 C_{BDO}^2 - k_2 C_{BDO} C_{GBL} \quad (4.21)$$

$$\frac{dC_{GBL}}{dt_{mV}} = k_{-1} C_{BDO} \left(1 - \frac{C_{GBL} \cdot P_{H_2}^2}{P^{\circ 2} C_{BDO} K_{-1}} \right) - k_2 C_{BDO} C_{GBL} \quad (4.22)$$

$$\frac{dC_{4\text{-HHB}}}{dt_{mV}} = k_2 C_{BDO} C_{GBL} \quad (4.23)$$

$$\frac{dC_{DG}}{dt_{mV}} = k_3 C_{BDO}^2 \quad (4.24)$$

The model developed in this work considers a balanced equation of the main reaction whereas far equilibrium was assumed for side reactions (short reaction time). Kinetic orders equal to the stoichiometric coefficients of reactions (4.18), (4.19) and (4.20) were used.

The equilibrium constant for the main dehydrogenation reaction (K_{-1}) was calculated thermodynamically. Then, the kinetic parameters (k_{-1} , k_2 and k_3) were estimated independently for the experiments at 458, 473, 488 and 498 K.

The comparison between the model predictions and the experimental data for the four temperatures is presented in Figure 4.8, which shows a satisfactory agreement.

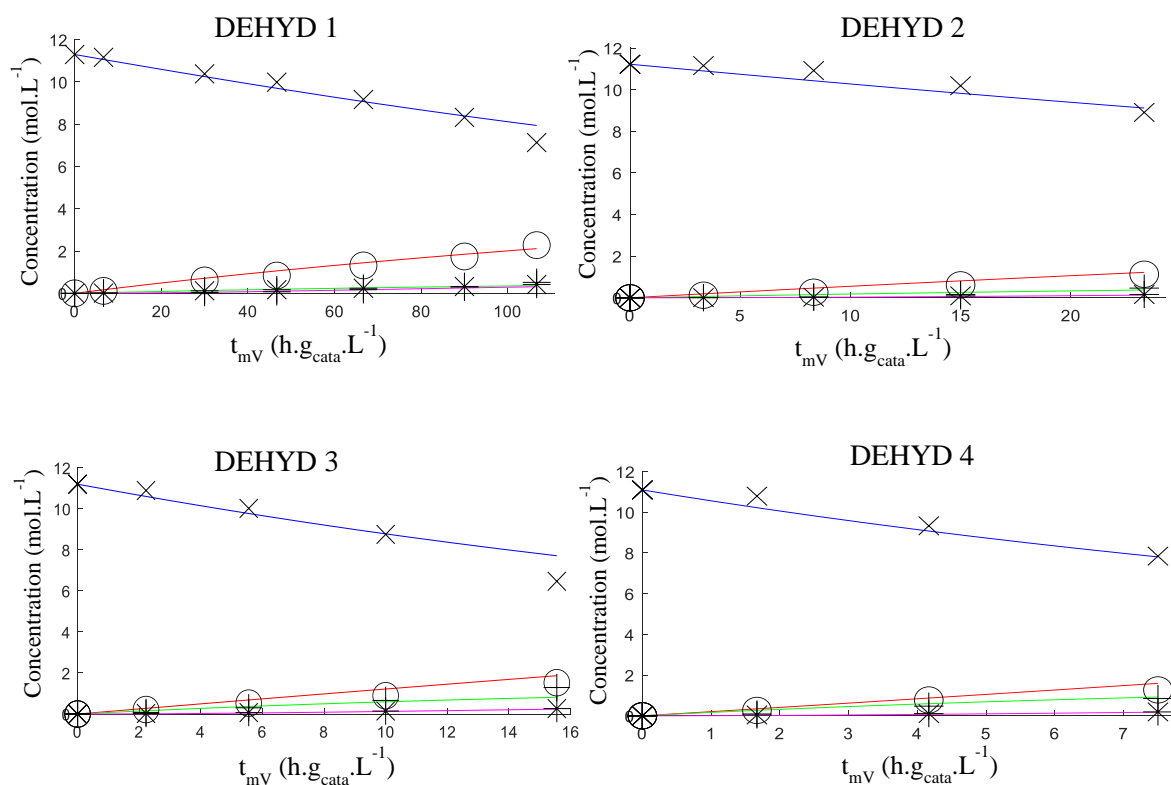


Figure 4.8: Comparison of the experimental (mark) and fitted (line) data for dehydrogenation of BDO. BDO (experimental: x ; model: blue line), GBL (experimental: o ; model: red line), by product 4-HHB (experimental: * ; model: pink line), by product DG (experimental: + ; model: green line).

The kinetic parameter values with the corresponding $\pm 95\%$ confidence intervals for the model are shown in Table 4.5.

T (K)	K_1	k_1 (L.g ⁻¹ .min ⁻¹)	k_2 (L ² .g ⁻¹ .min ⁻¹ .mol ⁻¹)	k_3 (L ² .g ⁻¹ .min ⁻¹ .mol ⁻¹)
458	4.9×10^2	$(4.05 \pm 0.44) \times 10^{-5}$	$(6.91 \pm 0.14) \times 10^{-6}$	$(6.09 \pm 1.11) \times 10^{-7}$
473	9.8×10^2	$(7.77 \pm 1.66) \times 10^{-5}$	$(2.31 \pm 1.17) \times 10^{-5}$	$(2.38 \pm 0.41) \times 10^{-6}$
488	1.9×10^3	$(1.85 \pm 0.50) \times 10^{-4}$	$(4.67 \pm 2.63) \times 10^{-5}$	$(1.39 \pm 0.15) \times 10^{-5}$
498	2.8×10^3	$(3.15 \pm 0.49) \times 10^{-4}$	$(7.75 \pm 2.80) \times 10^{-5}$	$(1.93 \pm 0.14) \times 10^{-5}$

Table 4.5: Parameter values with 95% confidence intervals on the dehydrogenation of BDO according to the kinetic model proposed.

A good linear correlation was obtained when each kinetic parameter, in logarithmic scale, was represented against the inverse of the temperatures (Figure 4.9). This is indicating that Arrhenius law is valid for the model studied.

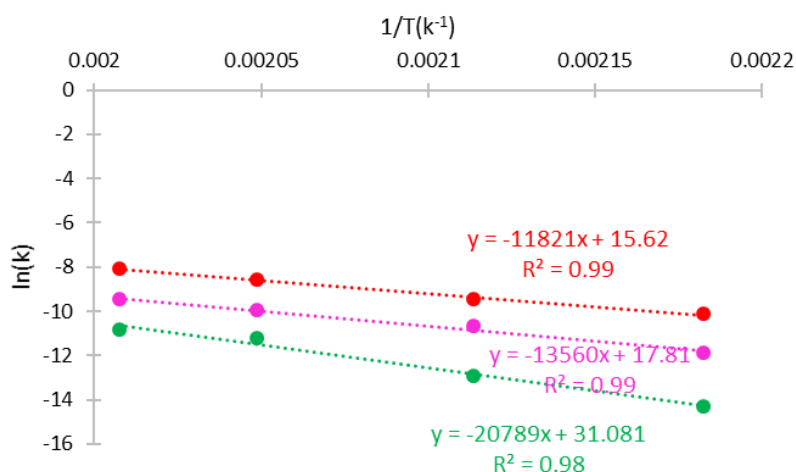


Figure 4.9: Arrhenius plot for k_1 (blue), k_2 (pink) and k_3 (green) parameters.

Similarly to hydrogenation, in order to check the validity of the model and its numerical parameter for long dehydrogenation reaction times, kinetic parameters were determined from Arrhenius law for 473 K and used for the prediction of the concentration profile for the long reaction at this temperature. The equilibrium was considered for the main reaction (formation of GBL from BDO). Also, it was considered that the 4-HHB and DG formation reactions are equilibrated as reaction time was relatively high and side-products concentrations reached a plateau. The equilibrium constant (K_2) is the same than in hydrogenation as explained before. The equilibrium constant linked to the formation of DG (K_3) was calculated experimentally

from the two last points of the long time reaction at 473 K. The value of this constant was 0.35. It was not possible to calculate both K_2 and K_3 theoretically because no thermochemical properties of the side-products 4-HHB and DG were found in the literature. The comparison between the prediction model and experimental data is represented in Figure 4.10 showing a good agreement, indicating that the model is valid for long reaction time.

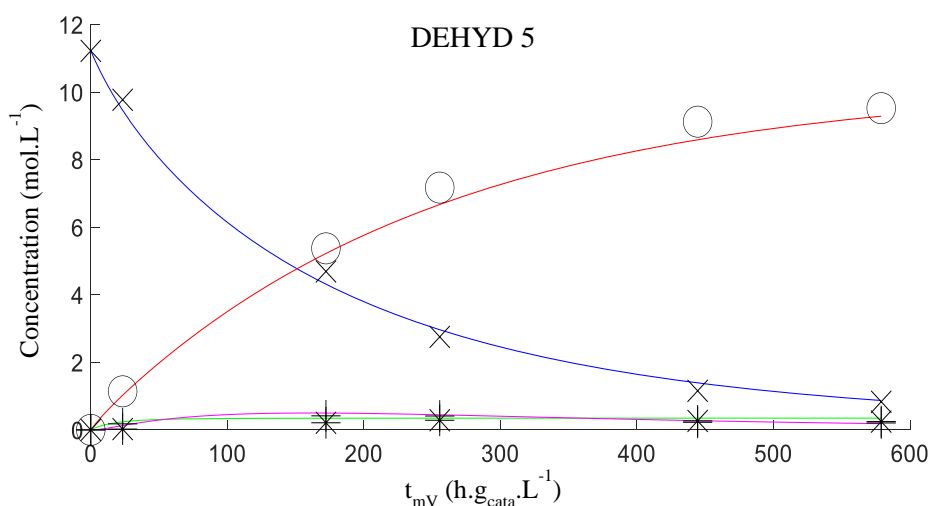


Figure 4.10: Results of the prediction for long reaction at 473 K and $P_{H_2} = 3.0$ bar BDO (experimental: x ; model: blue line), GBL (experimental: o ; model: red line), by product 4-HHB (experimental: * ; model: pink line), by product dibutyleneglycol (experimental: + ; model: green line).

From the Arrhenius plot, the initial kinetic parameters and activation energies were determined and represented in Table 4.6.

Generally, according to the coordinate diagram of an equilibrated chemical reaction, if $E_{a_{GBL \rightarrow BDO}}$ is the activation energy of the direct reaction and $E_{a_{BDO \rightarrow GBL}}$ is the activation energy of the reverse reaction, the following assumption (equation 4.24) is verified:

$$\Delta_r H^\circ(T) = E_{a_{GBL \rightarrow BDO}} - E_{a_{BDO \rightarrow GBL}} \quad (4.24)$$

Nevertheless, this relation cannot be verified in our case, because the first term of the kinetic hydrogenation equation (equation 4.15) starts from dissolved hydrogen while the thermodynamic constant was calculated from gaseous hydrogen. For that, it is necessary to calculate the apparent activation energy ($E_{a_1}^*$) from gaseous hydrogen with an Arrhenius law from $\left(\frac{k_1}{H^2}\right)$ instead of k_1 . The resulting activation energy ($E_{a_1}^*$) is found to be equal to 104 ± 16

$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, which indeed gives a difference in the activation energies (between HYD and DEHYD) of about $-16 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}_{\text{LOHC}}$ against a reaction enthalpy of about $-84 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}_{\text{LOHC}}$. Similarly, $\left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)$ cannot be compared to the equilibrium constant K_1 for the same reasons mentioned in the case of activation energies and reaction enthalpy. However, when comparing $\left(\frac{k_1}{H^2\cdot k_{-1}}\right)$ with K_1 , a significant difference was found (1.4×10^{-4} vs 2.0×10^{-3} respectively at 458 K). These observations on activation energies and kinetic constants allow affirming that the mechanisms in hydrogenation and dehydrogenation are different and may involve different active site(s) and/or intermediates or transition states.

	Hydrogenation	Dehydrogenation
Ea₁ (J.mol⁻¹)	$(8.22\pm 1.70) \times 10^4$	$(9.83\pm 0.56) \times 10^4$
Ea₁[*] (J.mol⁻¹)	$(10.4\pm 1.60) \times 10^4$	
Ea₂ (J.mol⁻¹)	$(7.51\pm 0.32) \times 10^4$	$(1.13\pm 0.09) \times 10^5$
Ea₃ (J.mol⁻¹)	-	$(1.73\pm 0.17) \times 10^5$
k_{0,1} (L.g⁻¹.min⁻¹)	$(1.59\pm 0.02) \times 10^8$	-
k_{0,-1} (L.g⁻¹.min⁻¹)	-	$(6.10\pm 1.47) \times 10^6$
k_{0,2} (L².g⁻¹.min⁻¹.mol⁻¹)	$(8.28\pm 7.66) \times 10^2$	$(5.45\pm 0.55) \times 10^7$
k_{0,3} (L².g⁻¹.min⁻¹.mol⁻¹)	-	$(3.15\pm 0.04) \times 10^{13}$

Table 4.6: Values of initial kinetic parameters and activation energies for hydrogenation and dehydrogenation reactions.

The activation energy obtained for the hydrogenation of GBL is a much higher than that obtained by Chaudhari *et al.* [1] ($58.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) and Herrmann *et al.* [16] ($39.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). It may be due to the fact that they used a different catalyst, as discussed in the introduction. Moreover, as their work were conducted with diluted GBL using a solvent, reaction mechanism as well as effect of temperature on solubility, disconnected from activation energy in our model, may be different.

4.4. Conclusion du chapitre 4

Dans ce chapitre, les cinétiques des réactions d'hydrogénation de GBL en phase liquide et de déshydrogénation de BDO sur le catalyseur **CZMA** ont été étudiées.

Les principaux produits formés lors de l'hydrogénation de GBL étaient le BDO comme produit principal et le 4-HHB alors que lors de la déshydrogénation de BDO, la GBL était le produit principal avec la formation de 2 sous-produits : le 4-HHB et le DG.

Ensuite, sur la base de la voie réactionnelle supposée, des modèles cinétiques ont été établis pour l'hydrogénation de GBL et la déshydrogénation de BDO. Les deux modèles cinétiques sont capables de prédire l'effet de températures allant de 458 à 503 K à 50 bar pour l'hydrogénation et 3,0 bar pour la déshydrogénation. Ces modèles cinétiques ne sont pas construits pour prédire l'effet de pression, des travaux supplémentaires doivent être menés pour renforcer nos modèles et atteindre une sensibilité à la pression d'hydrogène. L'effet de la température sur le système est modélisé par la loi d'Arrhenius pour les constantes cinétiques combinées par les lois de Hess et de Kirchhoff pour la modélisation de l'équilibre thermodynamique. Les constantes de vitesse des modèles cinétiques ont été déterminées pour toutes les températures expérimentales en effectuant une estimation numérique des paramètres. Il en a résulté un bon accord entre les concentrations expérimentales et modélisées. De plus, des modèles ont été validés sur de nouvelles données expérimentales pour des temps de réaction longs.

Finalement, ces modèles cinétiques vont être implémentés dans un modèle de réacteur à plus grande échelle afin de simuler les performances et le comportement d'un réacteur continu à lit fixe catalytique.

4.5. References du chapitre 4

- [1] R. V. Chaudhari, R. Jaganathan, S. H. Vaidya, S. T. Chaudhari, R. V. Naik, and C. V. Rode, "Hydrogenation of diethyl maleate in a "fixed-bed catalytic reactor: kinetics, reactor modelling and pilot plant studies," *Chem. Eng. Sci.*, p. 9, 1999, doi: 10.1016/S0009-2509(98)00511-9.
- [2] K. Wiberg and R. Waldron, "Enthalpies of hydrolysis, reduction, and formation of the C4-C13 monocyclic lactones.," *Strain energies and conformations. J. Am. Chem. Soc.*, vol. 7697–7705, p. 113, 1991, doi: 10.1002/chin.199201056.
- [3] B. V. Lebedev. A. A. Yevstropov. "Thermodynamics of β -propiolactone, t-butylolactone, d-valerolactone, and e-caprolactone from 13.8 to 340 K," *J. Chem. Thermodynam.*, 1983, 15, 115-128." 1983.
- [4] T. Ismailov, N. Gabzalilova, and K. Makhkamoov, "Complex study of physicochemical properties of γ -butyrolactone.," vol. 48–50, 1988.
- [5] V. Nistratov, A. Babinkov, K. Shvetsova, and S. Lapteva, "Heat capacity and thermodynamic functions of tetramethyleneglycol," *Termodin. Org. Soedin*, vol. 33–36, p. 8, 1979.
- [6] P. Knauth and R. Sabbah, "Combustion calorimetry on milligram samples of liquid substances with a CRMT rocking bomb calorimeter. Application to the study of ω -alkanediol at 298.15 K," *J. Chem. Thermodyn*, vol. 203–210, p. 21, 1989.
- [7] P. Gardner and K. Hussain, "The standard enthalpies of formation of some aliphatic diols.," *J. Chem. Thermodyn*, vol. 819–827, p. 4, 1972.
- [8] Z. Huang, K. J. Barnett, J. P. Chada, Z. J. Brentzel, Z. Xu, J. A. Dumesic, and G. W. Huber, "Hydrogenation of γ -Butyrolactone to 1,4-Butanediol over CuCo/TiO₂ Bimetallic Catalysts," *ACS Catal.*, vol. 7, no. 12, pp. 8429–8440, Dec. 2017, doi: 10.1021/acscatal.7b03016.
- [9] J. H. Schlander, "Gasphasenhydrierung von Maleinsäuredimethylester zu 1.4-Butandiol, γ -Butyrolacton und Tetrahydrofuran an Kupfer-Katalysatoren," *Institut für chemische Verfahrenstechnik, Universität Karlsruhe: Karlsruhe, thèse de doctorat, 2000.*
- [10] A. Küksal, "Einstufige Synthese von 1,4-Butandiol durch Hydrierung von Maleinsäureanhydrid in der Flüssigphase," *thèse de doctorat, 2006.*
- [11] B. Zhang, Y. Zhu, G. Ding, H. Zheng, and Y. Li, "Modification of the supported Cu/SiO₂ catalyst by alkaline earth metals in the selective conversion of 1,4-butanediol to γ -

- butyrolactone,” *Appl. Catal. Gen.*, vol. 443–444, pp. 191–201, Nov. 2012, doi: 10.1016/j.apcata.2012.07.042.
- [12] P. Nagaiah, M. Venkat Rao, K. Thirupathaiiah, V. Venkateshwarlu, B. David Raju, and K. S. Rama Rao, “Selective vapour phase dehydrogenation of biomass-derived 1,4-butanediol to gamma butyrolactone over Cu/ZrO₂ catalysts: influence of La₂O₃ promotor,” *Res. Chem. Intermed.*, vol. 44, no. 10, pp. 5817–5831, Oct. 2018, doi: 10.1007/s11164-018-3457-2.
- [13] R. Luque, J. H. Clark, K. Yoshida, and P. L. Gai, “Efficient aqueous hydrogenation of biomass platform molecules using supported metal nanoparticles on Starbons,” *Chem. Commun.*, vol. 5305–5307, p. 3, 2009, doi: 10.1039/b911877b.
- [14] N. Ichikawa, S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, and K. Inui, “Dehydrogenative cyclization of 1,4-butanediol over copper-based catalyst,” *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 212, no. 1–2, pp. 197–203, Apr. 2004, doi: 10.1016/j.molcata.2003.10.028.
- [15] J. T. Bhanushali, D. Prasad, K. N. Patil, G. V. R. Babu, I. Kainthla, K. S. R. Rao, A. H. Jadhav, and B. M. Nagaraja, “The selectively regulated vapour phase dehydrogenation of 1,4-butanediol to γ -butyrolactone employing a copper-based ceria catalyst,” *New J. Chem.*, vol. 43, no. 30, pp. 11968–11983, 2019, doi: 10.1039/C9NJ03067K.
- [16] U. Herrmann and G. Emig, “Liquid Phase Hydrogenation of Maleic Anhydride to 1,4-Butanediol in a Packed Bubble Column Reactor,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 37, no. 3, pp. 759–769, Mar. 1998, doi: 10.1021/ie970275w.

Chapitre 5:
Modélisation des performances d'un réacteur
triphase à lit fixe catalytique

Table des matières du chapitre 5

5.1. Description du modèle numérique	219
5.1.1. Description du réacteur triphasique à lit fixe catalytique	219
5.1.2. Phénomènes physiques intervenants dans un réacteur triphasique à lit fixe catalytique.....	221
5.1.2.1. Hydrodynamique	221
5.1.2.2. Transfert de matière.....	226
5.1.2.3. Transfert thermique	231
5.1.3. Critères d'évaluation des phénomènes du réacteur triphasique à lit fixe catalytique	233
5.1.3.1. Hydrodynamique	233
5.1.3.2. Transfert de matière.....	236
5.1.3.3. Transfert thermique	239
5.1.4. Equations bilan du modèle.....	240
5.1.4.1. Conservation de la quantité de mouvement.....	240
5.1.4.2. Transfert de matière.....	241
5.1.4.3. Transfert thermique	242
5.2. Résultats expérimentaux en réacteur continu.....	244
5.3. Validation du modèle numérique de la réaction de déshydrogénation de BDO	247
5.4. Conclusion du chapitre 5.....	249
5.5. Références du chapitre 5	250

Liste des figures du chapitre 5

Figure 5.1: Représentation schématique du réacteur triphasique à lit fixe catalytique à écoulement cocourant descendant du gaz et du liquide pour la réaction de déshydrogénation.	219
Figure 5.2: Représentation schématique des différentes échelles de modélisation d'un réacteur à lit fixe catalytique.	220
Figure 5.3: Diagramme représentatif des différents régimes d'écoulement rencontrés dans les réacteurs triphasiques à lit fixe à co-courant descendant.	222
Figure 5.4: Représentation schématique des gradients de concentration pouvant s'établir dans un réacteur catalytique triphasique.....	227
Figure 5.5: représentation schématique des transferts thermique au niveau du réacteur.....	232
Figure 5.6: Validation de la méthode d'échantillonnage de la phase liquide en réacteur continu pour la réaction d'hydrogénation de GBL. Conditions de tests : $T= 473 \text{ K}$; $P_{\text{H}_2}= 48,0 \text{ bar}$; $\text{LHSV}= 3,40 \text{ h}^{-1}$; $\text{H}_2/\text{GBL molaire}= 2$	244
Figure 5.7: Résultats de l'expérience de référence de l'hydrogénation de GBL en réacteur continu. Conditions de tests : $T= 473 \text{ K}$; $P_{\text{H}_2}= 48,0 \text{ bar}$; $\text{LHSV}= 3,40 \text{ h}^{-1}$; $\text{H}_2/\text{GBL molaire}= 2$	245
Figure 5.8: Résultats de l'expérience de référence de déshydrogénation de BDO en réacteur continu. Conditions opératoires : $T= 473 \text{ K}$; $P_{\text{H}_2}= 3,0 \text{ bar}$; $\text{LHSV}= 3,4 \text{ h}^{-1}$	245
Figure 5.9: Comparaison des résultats expérimentaux (marque) et modélisés (ligne) pour l'effet de LHSV. Conditions opératoires : $T= 473 \text{ K}$; $P_{\text{H}_2}= 3,0 \text{ bar}$	247
Figure 5.10: Comparaison des résultats expérimentaux (marque) et modélisés (ligne) pour l'effet de la température. Conditions opératoires : $P_{\text{H}_2}= 3,0 \text{ bar}$; $\text{LHSV}= 3,4$; $dp= 1,5 \text{ mm}$	248

Liste des tableaux du chapitre 5

Tableau 5.1: Corrélations de Wild <i>et al.</i> pour le transfert gaz-liquide.....	229
Tableau 5.2: Corrélations de Wild <i>et al.</i> pour le calcul de l'aire interfaciale gaz-liquide	229
Tableau 5.3: Résultats des critères liés à l'hydrodynamiques pour la réaction de déshydrogénation de BDO.	235
Tableau 5.4: Résultats des critères liés au transfert de matière pour la réaction de déshydrogénation de BDO.	238
Tableau 5.5: Résultats des critères liés au transfert thermique pour la réaction de déshydrogénation de BDO.	239

Nomenclature du chapitre 5

a_s	surface spécifique externe du catalyseur ($m^2_{\text{interface}} \cdot m^{-3}_{\text{catalyseur}}$)
$c_{p,L}$	capacité thermique du liquide ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$)
d_p	diamètre équivalent des particules (m)
d_r	diamètre du réacteur (m)
L	débit-masse spécifique de la phase liquide ($kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$)
L_r	longueur du réacteur (m)
G	débit-masse spécifique de la phase gazeuse ($kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$)
m_{cata}	masse du catalyseur (g)
m_{LOHC}	masse du LOHC (g)
M_m	masse molaire du mélange liquide ($kg \cdot mol^{-1}$)
t	temps (h)
T	température de la réaction (K)
u	vitesse superficielle ($m \cdot s^{-1}$)
v	vitesse interstitielle ($m \cdot s^{-1}$)
$V_{m,i,L}$	volume molaire de l'espèce i dispersé dans la phase liquide ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)
ρ_L	masse volumique du liquide ($kg \cdot m^{-3}$)
ρ_G	masse volumique du gaz ($kg \cdot m^{-3}$)
ρ_s	masse volumique du lit catalytique ($kg \cdot m^{-3}$)
ρ_m	masse volumique du mélange liquide ($kg \cdot m^{-3}$)
$Q_{m,L}$	débit massique du liquide ($kg \cdot h^{-1}$)
Q_{m,H_2}	débit massique de l'hydrogène ($kg \cdot h^{-1}$)
σ	tension superficielle du liquide ($N \cdot m^{-1}$)
ε	porosité externe du lit (-)
μ_L	viscosité dynamique du liquide (Pa.s)

μ_G	viscosité dynamique du gaz (Pa.s)
λ	conductivité thermique ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)

Indices:

calo	fluide caloporteur
exp	expérimentale
ext	extérieure
L	phase liquide
l	lit catalytique
G	phase gazeuse
p	paroi

Nombre adimensionnels

Re	nombre de Reynolds
Sh	nombre de Sherwood
Sc	nombre de Schmidt
Pr	nombre de Prandtl

Afin de décrire réellement le procédé catalytique en se rapprochant du procédé industriel, un réacteur continu triphasique à lit fixe catalytique (dans l'exemple choisi, ce réacteur peut également être appelé réacteur « trickle-bed » ou ruisselant) à plus grande échelle est utilisé dans ce travail. Un réacteur continu possède de nombreux avantages tels que le fait de pouvoir effectuer des cycles de stockage/déstockage d'hydrogène de manière continue, stationnaire et sans manipulation du catalyseur. Dans un procédé de stockage stationnaire complet, l'électricité générée par les énergies renouvelables peut être convertie en énergie chimique sous forme d' H_2 par électrolyse de l'eau. Le réacteur est ensuite alimenté par cet hydrogène d'une part et par du GBL d'autre part afin de stocker cet hydrogène sous forme de BDO par la réaction d'hydrogénation. En cas de besoin d'électricité, la réaction inverse (déshydrogénation de BDO) est effectuée dans le même réacteur pour libérer l'hydrogène stocké et régénérer la GBL. Ainsi, ces deux réactions sont opérées de manière cyclique au sein d'un même réacteur continu. Dans ce contexte, des tests expérimentaux ont été réalisés dans un réacteur continu à lit fixe catalytique en présence d'un fluide caloporteur qui circule autour de la paroi externe du réacteur. Ce réacteur a un diamètre intérieur de 16 mm et une longueur du lit de 486 mm et contient une masse du catalyseur CZMA réduit de 115,5 g sous forme de pastilles cylindriques d'un diamètre de 5 mm et une hauteur de 4 mm.

Ce dernier chapitre est consacré à la modélisation des performances du réacteur tubulaire à lit fixe catalytique pour la réaction de déshydrogénation de BDO. Premièrement, une description du modèle de réacteur triphasique à lit fixe catalytique et les phénomènes qui pourront avoir lieu sont présentés. Dans cette partie, une analyse de notre système et les simplifications du modèle utilisées sont discutées. Par ailleurs, les équations de conservation de la quantité de mouvement ainsi que les équations de conservation de la matière et de l'énergie seront décrites. Le modèle cinétique établi sur le catalyseur CZMA dans le chapitre précédent (chapitre 4) a été implémenté dans le modèle du réacteur à lit fixe pour la réaction de déshydrogénation de BDO via le logiciel COMSOL Multiphysics. Les résultats expérimentaux obtenus sont ensuite présentés. Enfin, les résultats de simulation de la réaction de déshydrogénation de BDO sont comparés aux résultats expérimentaux afin de valider le modèle dans différentes conditions opératoires.

5.1. Description du modèle numérique

5.1.1. Description du réacteur triphasique à lit fixe catalytique

La modélisation des réacteurs triphasiques est généralement très complexe, du fait de nombreux paramètres qui affectent leur performance, et aussi à cause de la multitude des relations qui existent entre ces divers paramètres comme par exemple le couplage de l'écoulement de la phase liquide et de la phase gazeuse avec les transferts gaz-liquide et gaz-liquide-solide. Comme le montre la Figure 5.1, le réacteur inclut trois phases : une phase gazeuse (H_2), une phase liquide (LOHC) et une phase solide (catalyseur). Les deux phases fluides sont alimentées à co-courant descendant et s'écoulent à travers le lit catalytique. L'ajout de l'hydrogène (3,0 bar) à l'entrée du réacteur permet de maintenir le catalyseur dans son état réduit et donc empêche une oxydation partielle du catalyseur.

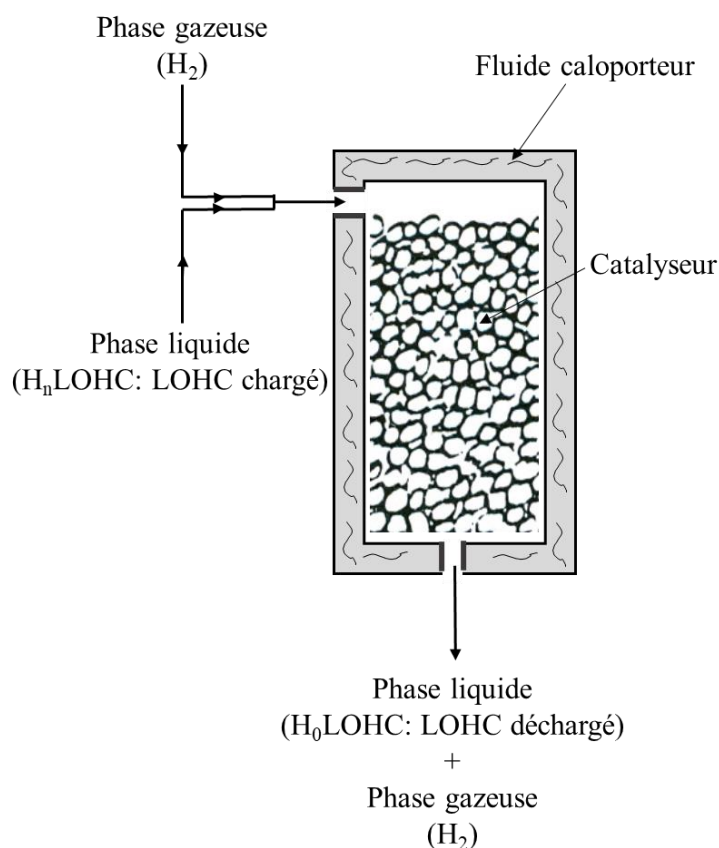


Figure 5.1: Représentation schématique du réacteur triphasique à lit fixe catalytique à écoulement co-courant descendant du gaz et du liquide pour la réaction de déshydrogénation.

La modélisation des réacteurs à lit fixe catalytique fait intervenir des phénomènes couplés à différentes échelles avec différents niveaux de complexité, comme présenté dans la Figure 5.2. Trois niveaux de description peuvent être distingués : l'échelle macroscopique du réacteur, l'échelle mésoscopique du lit fixe ou des pores externes et l'échelle microscopique du grain de catalyseur ou des pores internes.

A l'échelle macroscopique du réacteur, la circulation d'un fluide caloporteur (huile) a lieu pour la thermalisation (refroidissement dans le cas de l'hydrogénation ou apport de chaleur dans le cas de la déshydrogénation) en paroi et les réactifs sont introduits dans le réacteur. A l'échelle mésoscopique du lit fixe, les réactifs sont transportés dans le fluide autour des grains catalytiques. Un échange de matière intervient par la suite entre les fluides et les grains du catalyseur. Les produits ainsi formés par la réaction sont ensuite transportés par diffusion de matière vers la surface du grain du catalyseur et la chaleur est transportée. Enfin, les échanges de matière et de chaleur ont lieu entre la surface du grain du catalyseur, les fluides et la paroi du réacteur.

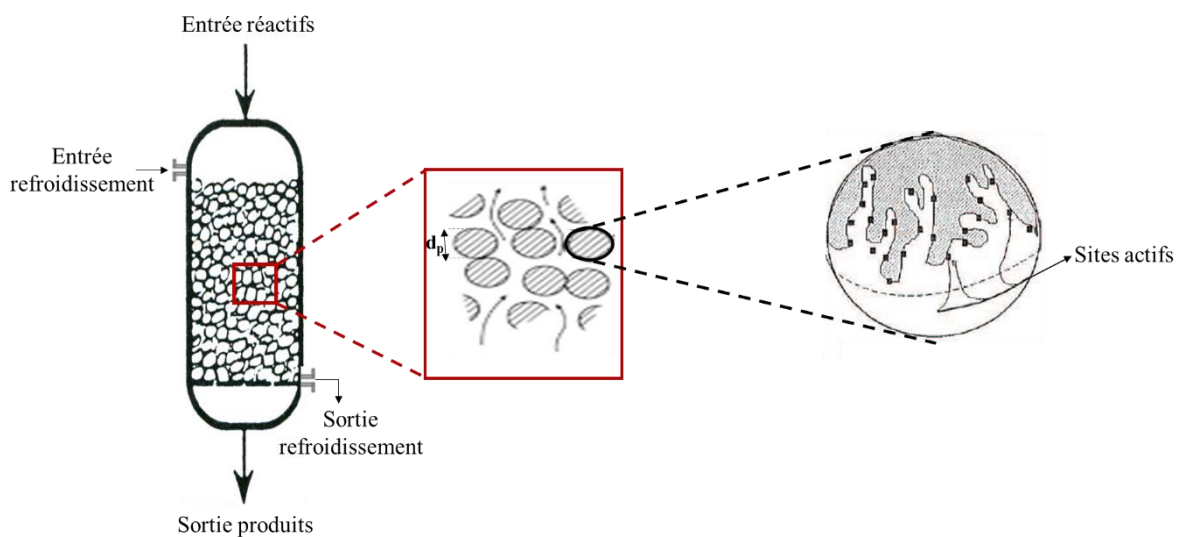


Figure 5.2: Représentation schématique des différentes échelles de modélisation d'un réacteur à lit fixe catalytique.

Les aspects hydrodynamiques et transferts de matière et d'énergie ont une importance primordiale lors de la conception et du fonctionnement des réacteurs triphasiques à lit fixe catalytique. Ces phénomènes ont été bien étudiés dans la littérature et sont discutés dans la suite

de ce chapitre. Afin de traiter l'impact de ces phénomènes sur le système étudié, des critères ont été établis dans la littérature et seront analysés pour notre cas.

5.1.2. Phénomènes physiques intervenants dans un réacteur triphasique à lit fixe catalytique

5.1.2.1. Hydrodynamique

Dans les réacteurs triphasiques à lit fixe catalytique, l'hydrodynamique représente l'étude des écoulements des fluides (liquide et gaz) à travers un milieu poreux catalytique.

- Régime d'écoulement :

La connaissance du régime d'écoulement permet d'estimer les coefficients de transfert et l'efficacité des grains catalytiques. La Figure 5.3 représente les différents régimes en fonction des vitesses superficielles du liquide et du gaz pour les réacteurs triphasiques à écoulement co-courant descendant. Il y a le régime ruisselant ou à faible interaction, le régime de transition (faible interaction-forte interaction) et les régimes à forte interaction [1]. A faible vitesse du liquide et du gaz, le régime ruisselant a lieu et traduit une faible interaction entre le liquide et le gaz. Ce régime est généralement présent dans les réacteurs à petite échelle (réacteurs des laboratoires). En effet, dans les petites installations, les débits du liquide et du gaz sont réduits et donc le régime à faible interaction est le plus courant [1]. Le régime de transition se reproduit lorsque la vitesse de liquide augmente à parité de débit de gaz. Ce régime de transition (faible interaction-forte interaction) est le régime généralement rencontré pour les réacteurs industriels. Dans le régime à forte interaction, on distingue trois sous-régimes : le régime à bulles dispersées, le régime pulsé et le régime à brouillard. A faible débit de gaz, on rencontre un régime à bulles dispersées dans lequel la phase gazeuse existe sous forme de bulles dispersées et la phase liquide est sous forme continue, ou un régime pulsé dans lequel la phase liquide est sous forme de bulles dispersées qui traversent le lit catalytique en alternance avec la phase gaz qui ruissèle. Ce dernier sous-régime est généralement observé pour des réacteurs de laboratoire à des diamètres entre 10 et 30 cm de faibles débits [1]. Le régime à brouillard peut être rencontré à un débit de gaz élevé et faible débit de liquide, dans ce régime, le liquide est en suspension sous forme de gouttelettes dans la phase gazeuse et peut être aussi sous forme de film sur le grain du catalyseur [1].

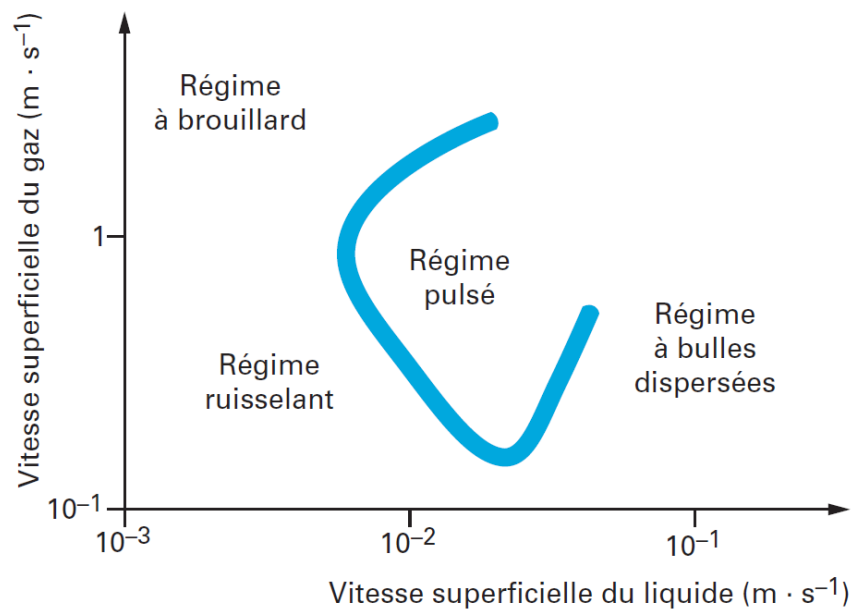


Figure 5.3: Diagramme représentatif des différents régimes d'écoulement rencontrés dans les réacteurs triphasiques à lit fixe à co-courant descendant. (copié de [1])

En régime ruisselant, le transfert liquide-solide est faible. Dans ce régime, à faible débit de liquide, des couches stagnantes du liquide sont formées sur quelques parties de la surface du catalyseur, ce qui conduit à un mouillage incomplet des grains du catalyseur menant à une diminution de l'efficacité de ces derniers. A un débit de liquide élevé, l'efficacité catalytique des grains s'améliore, et donc le transfert liquide-solide augmente, ce qui traduit le régime à forte interaction. Le diamètre des particules du catalyseur a également une influence sur l'efficacité de mouillage, et donc sur le transfert liquide-solide.

- **Fraction volumique du liquide (ϵ_L) et du gaz (ϵ_G):**

Les fractions volumiques du liquide et du gaz représentent respectivement le liquide et le gaz retenu dans l'espace libre entre les grains catalytiques, la somme des deux est donc égale à la porosité du lit catalytique (équation 5.1).

$$\epsilon = \epsilon_L + \epsilon_G \quad (5.1)$$

La détermination de ces paramètres est essentielle, car ils sont couramment appliqués dans les corrélations permettant la résolution des bilans de quantité de mouvement, de transfert de matière et d'énergie.

Dans le modèle utilisé, la fraction volumique du liquide et du gaz sont calculées en entrée du réacteur et imposées tout le long sans considérer leur variations radiales et axiales.

La fraction volumique du liquide, ε_L est défini selon l'équation (5.2):

$$\varepsilon_L = \varepsilon \times \beta \quad (5.2)$$

β est la saturation externe de liquide qui est un paramètre clé pour quantifier le liquide extragranulaire. Elle inclut la fraction du liquide stagnant entre les grains catalytiques et la fraction du liquide qui peut être récupérée par drainage du lit catalytique [1].

La saturation externe de liquide est calculée à partir de la corrélation de Larachi *et al.* [2] (équations 5.3 – 5.8)

$$\beta = 1 - 10^{-\gamma} \quad (5.3)$$

Où,

$$\gamma = 1,22 \times We_L^{0,15} \times X_G^{-0,15} \times Re_L^{-0,20} \quad (5.4)$$

γ, We_L, X_G, Re_L sont des nombres adimensionnels permettant de regrouper les grandeurs influençant l'hydrodynamique de l'écoulement, comme la saturation de liquide. Ils sont définis comme suit :

$$We_L = \frac{L^2 d_p}{\rho_L \sigma} \quad (5.5)$$

$$X_G = \frac{G}{L} \sqrt{\frac{\rho_L}{\rho_G}} \quad (5.6)$$

$$Re_L = \frac{L d_p}{\mu_L} \quad (5.7)$$

d_p est le diamètre équivalent de la pastille cylindrique du catalyseur (égal à 4,6 mm dans notre cas), calculé par la corrélation de Trambouze *et al.* [3] selon l'équation (5.8) :

$$d_p = \frac{3 \times d \times h}{2 \times h + d} \quad (5.8)$$

d et h sont respectivement le diamètre et la hauteur de la pastille du catalyseur.

ρ_L et ρ_G sont respectivement les masses volumiques du liquide et du gaz et sont déterminées à partir des corrélations dépendantes de la températures par le logiciel ProphyPlus.

- **Efficacité (ou taux) de mouillage des grains de catalyseur (f_w):**

L'efficacité de mouillage de grains de catalyseur correspond au rapport de la fraction des grains de catalyseur mouillés par le liquide par rapport au total des grains de catalyseur. Ce paramètre a un effet important sur les performances catalytiques. L'efficacité du catalyseur diminue quand le mouillage est incomplet [1]. Un mouillage incomplet pourra également poser des problèmes au niveau du contrôle thermique du réacteur. En effet, du fait que la conductivité thermique et la capacité calorifique de la phase gazeuse sont beaucoup plus faibles que celles de la phase liquide, les grains non-mouillés peuvent subir un échauffement conduisant à la formation des points chauds. Dans certains cas, ces points chauds conduisent à des réactions secondaires diminuant la sélectivité de la réaction [1].

L'efficacité de mouillage est estimée par les corrélations de Al-Dahhan *et al.* [4] selon les équations 5.9 et 5.10 :

$$f_w = 1,104 \left(\frac{Ld_p}{\mu_L(1 - \varepsilon)} \right)^{1/3} \left(\frac{\frac{\Delta P}{Z} + 1}{Ga} \right)^{1/9} \quad (5.9)$$

Avec,

$$Ga = \frac{\rho_L^2 g d_p^3}{\mu_L^2} \quad (5.10)$$

- **Forces interfaciales (f_{int})**

Les forces interfaciales expriment l'énergie nécessaire pour augmenter l'aire d'interface, elles sont reliées au taux de mouillage. Ces forces interfaciales sont exprimées par les équations de Attou et Boyer [5] (5.11 – 5.17) :

Liquide :

Les forces d'interaction exercées sur la phase liquide impliquent deux composantes : la force de traînée subie par le liquide en raison de la contrainte de cisaillement à proximité de la limite liquide-solide (F_{LS}), et la force de traînée exercée sur la phase gazeuse en raison du mouvement relatif entre les deux fluides (F_{GL}) [5].

$$f_{int,L} = F_{GL} - F_{LS} ; \text{ selon les coordonnées axiales } r \text{ et } z \quad (5.11)$$

Avec,

$$F_{GL} = \left(E_1 \left(\frac{1-\varepsilon}{1-\varepsilon_G} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{(1-\varepsilon_G)^2}{d_p^2 \varepsilon_G^2} \mu_g + E_2 \left(\frac{1-\varepsilon}{1-\varepsilon_G} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{(1-\varepsilon_G)^2}{d_p \varepsilon_G} \rho_G |v_G - v_L| \right) (v_G - v_L) \varepsilon_G \quad (5.12)$$

$$F_{LS} = \left(E_1 \frac{(1-\varepsilon)^2}{d_p^2 \varepsilon_L^2} \mu_L + E_2 \frac{(1-\varepsilon)}{d_p \varepsilon_L} \rho_L |v_L| \right) v_L \varepsilon \quad (5.13)$$

v_L et v_G , représentent les vitesses interstitielles en fût vide du liquide et du gaz, respectivement et sont calculées selon l'équation (5.14).

Le terme $(v_G - v_L)$ représente une vitesse de référence qui tient en compte des effets de glissement entre le gaz et le liquide.

$$v_L = \frac{u_L}{\varepsilon_L} ; v_G = \frac{u_G}{\varepsilon_G} \quad (5.14)$$

Où u_L et u_G sont les vitesses superficielles du liquide et du gaz, respectivement et sont calculées selon l'équation (5.15):

$$u_L = \frac{L}{\rho_L} ; u_G = \frac{G}{\rho_G} \quad (5.15)$$

La détermination de ces vitesses est essentielle, car elles sont liées à l'identification du régime d'écoulement (comme discuté dans la section du régime d'écoulement) et elles sont utilisées dans les corrélations permettant de résoudre les bilans de la quantité de mouvement, de transfert de matière et d'énergie.

Gaz :

La force interfaciale exercée sur la phase gazeuse implique deux composantes : la force de traînée exercée sur la phase gazeuse due au mouvement relatif entre les deux fluides (F_{GL}), et la force interfaciale par laquelle la phase gazeuse pousse sur les particules solides à travers la couche liquide (F_i) [5].

$$f_{int,G} = -F_{GL} - F_i ; \text{ selon les coordonnées axiales } r \text{ et } z \quad (5.16)$$

Avec,

$$F_i = \left(E_1 \left(\frac{1 - \varepsilon}{1 - \varepsilon_G} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{(1 - \varepsilon_G)^2}{d_p^2 \varepsilon_G^2} \mu_G + E_2 \left(\frac{1 - \varepsilon}{1 - \varepsilon_G} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{(1 - \varepsilon_G)^2}{d_p \varepsilon_G} \rho_G |v_G| \right) v_G \varepsilon_G \quad (5.17)$$

E_1 et E_2 sont les constantes d'Ergun et égale à 150 et 1,75 respectivement.

5.1.2.2. Transfert de matière

A l'échelle du grain catalytique, des gradients interfaciaux et intraparticulaires peuvent être observés. L'étude de ces gradients est nécessaire pour la résolution du bilan de transfert de matière.

- **Les gradients interfaciaux :**

Ce sont les gradients de concentration qui peuvent s'établir dans un réacteur catalytique triphasique. Ces gradients sont représentés schématiquement dans la Figure 5.4. Ce schéma, montre que le réactif gazeux (H_2) passe par trois couches pour arriver à la surface du catalyseur (phase gazeuse, interface gaz-liquide et phase liquide), et le réactif liquide passe par une seule couche qui est la phase liquide [1]. À l'interface gaz-liquide, l'équilibre thermodynamique entre les deux phases est supposé. Cet équilibre est en général décrit par la loi de Henry dont l'expression est en équation (5.18).

$$C_{H_2}^* = \frac{P_{H_2}}{H} \quad (5.18)$$

C_i^* est la concentration de l'hydrogène dissous dans le liquide.

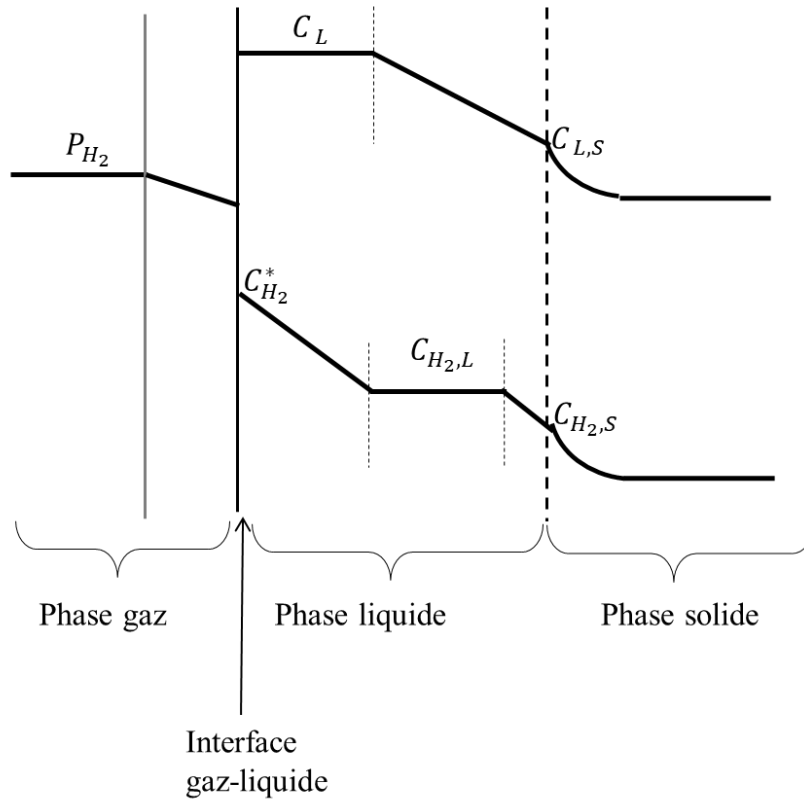


Figure 5.4: Représentation schématique des gradients de concentration pouvant s'établir dans un réacteur catalytique triphasique. [1]

Dans le réacteur triphasique à lit fixe catalytique, ces gradients interfaciaux comportent principalement deux transferts, le transfert gaz-liquide et le transfert gaz-liquide-solide.

- Transfert gaz-liquide ($K_L a_{LG}$) :

D'après la Figure 5.4, le flux de transfert de matière gaz-liquide peut être exprimé en fonction du coefficient de transfert gaz-liquide selon l'équation (5.19) [1]:

$$\phi_{H_2} = K_L a_{LG} (C_{H_2}^* - C_{H_2,L}) \quad (5.19)$$

La résistance gaz-liquide $\left(\frac{1}{K_L}\right)$ peut être déterminée à partir de la somme de la résistance coté liquide $\left(\frac{1}{k_L}\right)$ et la résistance coté gaz $\left(\frac{1}{k_G}\right)$ selon l'équation (5.20) [1]:

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{k_G} \frac{RT}{H} \quad (5.20)$$

Le coefficient de transfert gaz-liquide ($K_L a_{LG}$) est calculé selon les équations (5.21 et 5.22) :

$$k_L a_{LG} = \frac{Sh_L D_{i,L}}{d_H^2} \quad (5.21)$$

Avec,

$$d_H = d_p \left(\frac{16\varepsilon^3}{9\pi(1-\varepsilon)^2} \right)^{0,33} \quad (5.22)$$

$D_{i,L}$: est le coefficient de diffusion de l'espèce i dans le mélange liquide. Les coefficients de diffusion pour chaque espèce (GBL , BDO , H_2) dans la phase liquide sont calculés à partir des corrélations de Wilke et Chang [6] selon l'équation (5.23) :

$$D_{i,L} = \frac{0,74 \times 10^{-7} M_L^{0,5} T}{V_{m,i,L}^{0,6} \mu_L(\text{mPa.s})} \quad (5.23)$$

Le coefficient de diffusion de l' H_2 dans la phase gaz D_G a été pris égal à $5.10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, d'après Poling *et al.* [7].

Sh_L : est le nombre de Sherwood coté liquide et est calculé à partir des corrélations de Wild *et al.* [8] qui dépendent du régime d'écoulement selon les équations (5.24 – 5.26) et le Tableau 5.1.

$$Sh_L = aX_G^b Re_L^c We_L^d Sc_L^e \alpha^f \quad (5.24)$$

Avec,

$$\alpha = a_s d_H \quad (5.25)$$

$$Sc_L = \frac{\mu_L}{\rho_L D_{i,L}} \quad (5.26)$$

Régime	a	b	c	d	e	f
Forte interaction	0,45	0,65	1	0,26	0,65	0,32
Faible interaction	$2,8 \times 10^{-4}$	0,85	0,68	0,68	1,7	0,85
Transition	0,091	0,95	0,76	0,76	1,14	0,95

Tableau 5.1: Corrélations de Wild *et al.* [8] pour le transfert gaz-liquide

a_{LG} : représente l'aire interfaciale gaz-liquide et est calculé à partir des corrélations de Wild *et al.* [8] qui dépendent du régime d'écoulement selon l'équation (5.27) et le Tableau 5.2.

$$a_{LG} = a_s(1 - \varepsilon) aX_G^b Re_L^c We_L^d Sc_L^e \alpha^f \quad (5.27)$$

a_s est la surface spécifique externe du catalyseur, et est égale à $6/d_p$.

Régime	a	b	c	d	e	f
Forte interaction	1550	0,7	-0,35	0,7	0	-3,5
Faible interaction	10	0,7	-0,35	0,7	0	1
Transition	21,3	0,5	-0,25	0,5	0	-1

Tableau 5.2: Corrélations de Wild *et al.* [8] pour le calcul de l'aire interfaciale gaz-liquide

- Transfert gaz-liquide-solide ($k_{L,S}$)

D'après la Figure 5.4, le flux de transfert de matière gaz-liquide-solide peut être exprimé en fonction du coefficient de transfert gaz-liquide-solide selon l'équation (5.28) [1]:

$$\varphi_{H_2} = [Ka]_{global}(C_{H_2}^* - C_{H_2,S}) \quad (5.28)$$

La résistance globale gaz-liquide-solide $\left(\frac{1}{[Ka]_{global}}\right)$ peut être déterminée à partir de la somme de la résistance globale gaz-liquide $\left(\frac{1}{K_L a_{LG}}\right)$ et la résistance coté solide $\left(\frac{1}{k_S a_S(1-\varepsilon)}\right)$ selon l'équation (5.29) [1]:

$$\frac{1}{[Ka]_{global}} = \frac{1}{K_L a_{LG}} + \frac{1}{k_S a_S(1-\varepsilon)} \quad (5.29)$$

Le coefficient de transfert (k_S) est calculé selon l'équation 5.30 et la corrélation de Goto *et al.* [9] (équations (5.30 – 5.33)).

$$k_S = \frac{Sh_S D_{i,L}(1-\varepsilon)}{d_p \varepsilon} \quad (5.30)$$

Où,

$$Sh_S = 0,49 Sc_L^{(-0,33)} (Re'_L)^{0,5} \quad (5.31)$$

Cette corrélation de Goto *et al.* [9] est valide dans une gamme de : $0,2 < Re'_L < 600$

Avec,

$$Re'_L = \frac{L d_p}{\mu_L \beta (1-\varepsilon)} \quad (5.32)$$

Et,

$$Sc_L = \frac{\mu_L}{\rho_L D_L} \quad (5.33)$$

- **Le transfert intraparticulaire**

Le transfert de matière intraparticulaire représente le transfert à l'intérieur du grain de catalyseur qui peut être régi par le régime chimique ou par le régime diffusionnel. Si la réaction est limitée par la diffusion, le rendement de la réaction est diminué, car le réactif est limité dans la couche de produit autour du cœur du grain du catalyseur. A l'inverse, lorsque la réaction est en régime chimique, tout le grain du catalyseur est facilement accessible au réactif et la réaction n'est pas limitée par la diffusion [10], [11]. Le module de Weisz peut être utilisé pour déterminer si la réaction est en régime chimique ou diffusionnel, et sera présenté dans la section qui présente les différents critères (5.1.3).

- **Dispersion de matière axiale et radiale à l'échelle du réacteur :**

La dispersion de matière axiale et radiale est également un paramètre important qui influence les performances du réacteur à lit fixe catalytique. Elle permet d'analyser la distribution des temps de séjour du liquide et du gaz. Si la valeur de la dispersion de matière axiale et radiale est élevée, l'écoulement suit un chemin aléatoire, constituant un mélange de filets et de couches stagnantes du liquide, ce qui peut affecter l'efficacité des grains du catalyseur et le transfert entre le fluide et le catalyseur [1].

5.1.2.3. Transfert thermique

Les réactions exothermiques et endothermiques peuvent être très sensibles à la température, l'étude du transfert thermique est donc primordiale. Cela permet de déterminer le profil thermique du réacteur. La formation des points chauds et des points froids peut impacter la cinétique de la réaction. Comme le montre la Figure 5.5, on peut distinguer le transfert thermique par convection et par conduction. Le transfert thermique par convection, comporte le transfert liquide-gaz (dans notre cas, la température est supposée homogène). Le transfert thermique par conduction inclut le transfert paroi-fluide caloporteur (calo), le transfert à la paroi coté liquide et le transfert à la paroi coté extérieur (ext). Ces transferts sont évalués à partir des propriétés thermophysiques, telles que : les températures du liquide (T_L), du gaz (T_G), de la paroi (T_p), et du fluide caloporteur (T_{calo}), la capacité calorifique du liquide ($c_{p,L}$), du gaz ($c_{p,G}$) et de la paroi (acier dans notre cas) ($c_{p,acier}$), la conductivité thermique du liquide (λ_L), du gaz

(λ_G), de la paroi (λ_p) et du lit catalytique (λ_l), la tension superficielle du liquide (σ_L) et du gaz (σ_G), et les coefficients d'échange thermique du paroi (h_p) et du fluide caloporteur (h_{calo}).

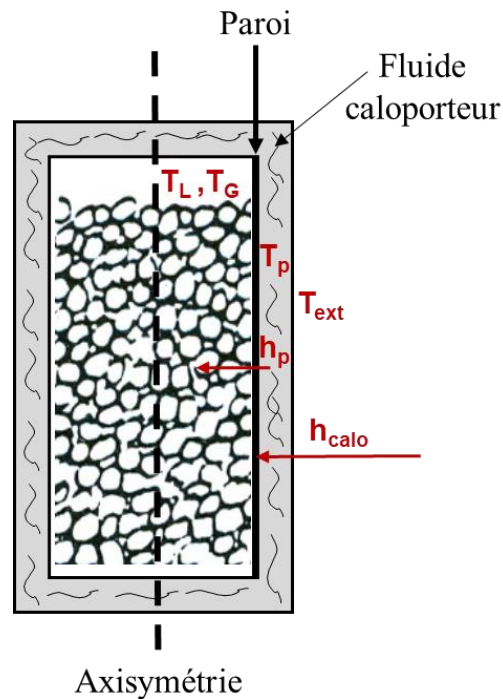


Figure 5.5: représentation schématique des transferts thermique au niveau du réacteur

Dans notre modèle, les propriétés thermophysiques des liquides (GBL et BDO) sont déterminées à partir des corrélations dépendantes de la température issues du logiciel de simulation ProphyPlus. Les propriétés thermophysiques du gaz (H_2) sont déterminées à partir de Webbook NIST (<https://webbook.nist.gov/chemistry/>) à température et pression de la réaction. h_p est pris égale à $1000 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ (dans la gamme de Trambouze *et al.* [3]). h_{calo} est déterminé sur la base des données de l'installation et est égale à $4000 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$. λ_l est calculée à partir des corrélations de Mousazadeh *et al.* [12] selon les équations (5.42 et 5.43):

$$\lambda_l = \lambda_L + 0,1\lambda_L Re_p Pr_L \quad (5.42)$$

Avec,

$$Pr_L = \frac{\mu_L c_{p,L}}{\lambda_L} \quad (5.43)$$

La dispersion thermique axiale et radial à l'échelle du réacteur peut également impacter le transfert de chaleur. Si cette dispersion est élevée, une mauvaise distribution de la chaleur au niveau du réacteur peut se produire, conduisant à une diminution de ses performances [1].

5.1.3. Critères d'évaluation des phénomènes du réacteur triphasique à lit fixe catalytique

Les critères existant dans la littérature pour déterminer les phénomènes dominants pour l'hydrodynamique, le transfert de matière et le transfert thermique sont présentés et calculés pour le système étudié dans ce travail dans des différentes conditions de réaction de déshydrogénation du BDO. Les Tableaux 5.3-5.5 présentent les résultats obtenus pour les conditions à faible LHSV (1,96 h⁻¹) et fort LHSV (9,86 h⁻¹) utilisées pour la déshydrogénation de BDO dans les conditions de références (à savoir 473 K , 3,0 bar et débit d'H₂ en entrée de 2,0 NL/min).

5.1.3.1. Hydrodynamique

- Régime d'écoulement :

Pour déterminer le régime d'écoulement, des corrélations de Larachi *et al.* [13] sont utilisées selon les équations (5.44) - (5.49).

Critères permettant un régime à faible interaction :

$$\frac{L\psi}{\phi} \leq \left(\frac{G}{\lambda}\right)^{-0,25} \quad \text{et} \quad 0,01 \leq \frac{G}{\lambda} \leq 1 \quad (5.44)$$

Critères permettant un régime à brouillard :

$$\frac{L\psi}{\phi} \leq \left(\frac{G}{\lambda}\right)^{-0,25} \quad \text{et} \quad \frac{G}{\lambda} \geq 1 \quad (5.45)$$

Critères permettant un régime à forte interaction :

$$\frac{L\psi}{\phi} \geq \left(\frac{G}{\lambda}\right)^{-0,25} \quad (5.46)$$

Avec les nombres adimensionnels,

$$\lambda = \sqrt{\frac{\rho_G \rho_L}{\rho_{air} \rho_{eau}}} \quad (5.47)$$

$$\psi = \frac{\rho_{eau}}{\rho_{L,mélange}} \left[\frac{\mu_{L,mélange}}{\mu_{eau}} \left(\frac{\rho_{eau}}{\rho_{L,mélange}} \right)^2 \right]^{1/3} \quad (5.48)$$

$$\phi = 4,76 + 0,5 \frac{\rho_G}{\rho_{air}} \quad (5.49)$$

- **Efficacité (ou taux) de mouillage des grains de catalyseurs :**

Le critère permettant d'assurer un mouillage complet est représenté dans l'équation (5.50):

$$W = \frac{\mu_L u_L}{\rho_L g d_p^2} \geq 5 \times 10^{-6} \quad (5.50)$$

Les résultats obtenus pour ces critères sont présentés dans le tableau 5.3 :

Conditions	Faible LHSV	LHSV élevé
Hydrodynamiques		
Critère du régime d'écoulement		
$\frac{G}{\lambda}$	0,04	0,04
$\left(\frac{G}{\lambda}\right)^{-0,25}$	2,19	2,19
$\frac{L\psi}{\phi}$	0,17	0,87
Fraction volumique du liquide (ε_L)	0,12	0,17
Fraction volumique du gaz (ε_G)	0,28	0,23
Saturation du liquide externe (β)	0,31	0,43
Critère de mouillage (W)	1×10^{-6}	5×10^{-6}

Tableau 5.3: Résultats des critères liés à l'hydrodynamique pour la réaction de déshydrogénation de BDO.

D'après ces résultats, un régime d'écoulement à faible interaction est identifié. Un mouillage incomplet a été obtenu pour le plus faible LHSV opéré. A l'inverse, un mouillage complet a été obtenu pour le LHSV le plus élevé de la gamme de conditions opératoires. Un mouillage incomplet peut influencer l'efficacité des grains catalytiques. La prise en compte d'un mouillage incomplet pour l'étude des phénomènes liés à ce dernier [9], [14]–[16] peut rendre le modèle très complexe. De plus, les corrélations existantes dans la littérature pour l'estimation de l'efficacité de mouillage ne sont pas complètement fiables, elles peuvent présenter des erreurs supérieures à 50 % [1]. Pour cela, les phénomènes physiques ont été étudiés dans le cas d'un mouillage complet.

5.1.3.2. Transfert de matière

- Les gradients interfaciaux :

- Transfert gaz-liquide ($K_L a_{LG}$) :

Le critère permettant de négliger le transfert de matière gaz-liquide est dans l'équation 5.51 :

$$\frac{1}{k_L} \cong \frac{1}{K_L} \quad (5.51)$$

- Transfert gaz-liquide-solide ($k_{L,S}$)

Le critère permettant de négliger le transfert de matière liquide-solide est défini par l'équation 5.52 :

$$\frac{1}{K_L a_{LG}} \cong \frac{1}{[Ka]_{global}} \quad (5.52)$$

- Le transfert intraparticulaire

Pour déterminer si le transfert intraparticulaire est limité par le régime chimique ou diffusionnel, le module de Weisz peut être utilisé. L'équation (5.53) présente l'expression du module de Weisz.

$$\varphi = \frac{m + 1}{2} \frac{r_{vapp}}{a_s^2 D_{eff} C_s} \quad (5.53)$$

m : est l'ordre de la réaction par rapport au réactif limitant

r_{vapp} : est la vitesse volumique apparente de la réaction catalytique ($m^3 \cdot m^{-3}_{cata} \cdot s^{-1}$)

Avec,

$$D_{eff_i} = \frac{\varepsilon_p}{\tau_p} D_{i,L} \quad (5.54)$$

L'efficacité du grain catalytique (η) représente la vitesse volumique apparente de la réaction catalytique par rapport à la vitesse volumique obtenue sans limitation diffusionnelle (r_{vmax}) (équation 5.55) :

$$\eta = \frac{r_{vapp}}{r_{vmax}} \quad (5.55)$$

Si : $\varphi < 0,1$, l'efficacité du grain catalytique est proche de l'unité ($\eta \cong 1, r_{vapp} \cong r_{vmax}$), et la réaction est en régime chimique. Les limitations diffusionnelles sont donc négligeables.

Si : $\varphi > 5$, $\eta = 1/\varphi$, et la réaction est limitée par la diffusion.

- **Dispersion de matière axiale et radiale à l'échelle du réacteur :**

Le critère permettant de négliger la dispersion de matière axiale est dans l'équation 5.56.

$$\frac{L_r}{d_p} > \frac{8 m}{Bo_{axial}^L} \ln \left(\frac{C_{L,0}}{C_{L,z}} \right) \quad (5.56)$$

Avec Bo_{axial}^L est le nombre de Bodenstein et est calculé selon l'équation (5.57)

$$Bo_{axial}^L = 0,042 \left(\frac{Re_L}{1 - \varepsilon} \right)^{0,5} \quad (5.57)$$

La dispersion de matière axiale est généralement négligeable dans les réacteurs industriels [1].

La dispersion radiale peut être négligée si l'équation (5.58) est validée (corrélacion de Mederos *et al.*[17]):

$$\frac{L_r}{d_r} > 0,04 \frac{u_L d_r}{\varepsilon_L D_{i,L}} \quad (5.58)$$

Les résultats obtenus de ces critères sont présentés dans le Tableau 5.4 :

Chapitre 5 : Modélisation des performances d'un réacteur triphasique à lit fixe catalytique

Conditions	Faible LHSV	LHSV élevé
Transfert de matière		
Résistances au transfert gaz-liquide :		
Résistance coté liquide $\left(\frac{1}{k_L}\right)$	3×10^7	7×10^5
Résistance coté gaz $\left(\frac{1}{k_G} \frac{RT}{He}\right)$	2×10^{-1}	9×10^{-3}
Résistance globale $\left(\frac{1}{K_L}\right)$	3×10^7	7×10^5
Résistances au transfert gaz-liquide-solide :		
Résistance gaz-liquide $\left(\frac{1}{K_L a_{LG}}\right)$	2×10^5	3×10^4
Résistance coté solide $\left(\frac{1}{k_S a_S (1-\varepsilon)}\right)$	421,9	236,1
Résistance globale $\left(\frac{1}{[Ka]_{global}}\right)$	2×10^5	3×10^4
Critère de transfert intraparticulaire :		
Module de Weisz (φ)	7×10^{-3}	7×10^{-3}
Efficacité de grain (η) (si $\varphi < 0,1 \rightarrow \eta \cong 1$)	1	1
Critère de dispersion de matière axiale :		
$\frac{L_r}{d_p}$	107	107
$\frac{8 m}{Bo_{axial}^L} \ln\left(\frac{C_{L,0}}{C_{L,z}}\right)$	205	91,3
Critère de dispersion de matière radiale :		
$\frac{L_r}{d_r}$	30,1	30,1
$0,04 \frac{u_L d_r}{\varepsilon_L D_L}$	7×10^{-11}	2×10^{-10}

Tableau 5.4: Résultats des critères liés au transfert de matière pour la réaction de déshydrogénation de BDO.

D'après ces résultats, il peut être conclu que, la résistance coté liquide est égale à la résistance globale, signifiant que la résistance coté gaz est négligeable. La résistance coté liquide est plus élevée que la résistance coté solide, ce qui permet de négliger le transfert liquide-solide. L'efficacité des grains de catalyseurs obtenue par le module de Weisz est égale à l'unité permettant de négliger les limitations intraparticulaires. A l'échelle du réacteur, le critère permettant de négliger la dispersion de matière axiale n'est pas valide pour les faibles LHSV, et il est valide pour les LHSV élevés. Toutefois, cette dispersion de matière axiale est supposée négligeable dans le but de simplifier le modèle. Le critère permettant de négliger la dispersion de matière radiale est valide quel que soit le LHSV.

Etant donné la faible solubilité de l'hydrogène dans le mélange BDO-GBL, il a été supposé que l'hydrogène est directement produit en phase gazeuse. Le terme source de la réaction a été donc considéré en phase gazeuse dans le modèle numérique.

5.1.3.3. Transfert thermique

La dispersion thermique axiale n'est pas significative par rapport à la dispersion thermique radiale dans les réacteurs à lit fixe catalytique [17]. La dispersion thermique radiale peut être négligée si le critère de Specchia *et al.* [18] est validé (équation 5.59) :

$$L_r > \frac{0,25d_r^2}{\sqrt{d_p}} \quad (5.59)$$

Les résultats obtenus de ces critères sont présentés dans le Tableau 5.5 :

Conditions	Faible LHSV	LHSV élevé
Transfert thermique		
Critère de dispersion thermique radiale :		
$L_r (m)$	0,48	0,48
$\frac{0,25d_r^2}{\sqrt{d_p}}$	9×10^{-4}	9×10^{-4}

Tableau 5.5: Résultats des critères liés au transfert thermique pour la réaction de déshydrogénation de BDO.

Ces résultats montrent que le critère permettant de négliger la dispersion thermique radiale est valide quel que soit le LHSV, ce qui assure une bonne distribution des quantités de chaleur au niveau du lit catalytique.

Dans le but de simplifier le modèle, quelques autres hypothèses ont été proposées. Tout d'abord, étant donné les sélectivités élevées en GBL (autour de 95%), la formation des sous-produits a été négligée. De plus, la température est supposée homogène dans la phase liquide et la phase gazeuse ($T_L=T_G$). Enfin, la force d'Archimède est supposée négligeable, en raison de difficultés à faire converger le modèle.

5.1.4. Equations bilan du modèle

5.1.4.1. Conservation de la quantité de mouvement

Les équations de la conservation de la quantité de mouvement pour la phase gazeuse et la phase liquide sont exprimées selon les équations (5.60 et 5.61) :

Liquide :

$$\begin{array}{l} \text{Forces inertielles} \\ \varepsilon_L \rho_L (\mathbf{u}_L \cdot \nabla) \mathbf{u}_L = \end{array} \begin{array}{l} \text{Forces de cisaillement} \\ - \varepsilon_L \nabla P - \varepsilon_L \mu_L (\nabla \mathbf{u}_L + (\nabla \mathbf{u}_L)^T) + \frac{2}{3} \varepsilon_L \mu_L (\nabla \mathbf{u}_L) + f_{int,L} \\ \text{Forces de} \\ \text{pression} \end{array} \begin{array}{l} \text{Forces} \\ \text{interfaciales} \end{array} \quad (5.60)$$

Gaz :

$$\begin{array}{l} \text{Forces inertielles} \\ \varepsilon_G \rho_G (\mathbf{u}_G \cdot \nabla) \mathbf{u}_G = \end{array} \begin{array}{l} \text{Forces de cisaillement} \\ - \varepsilon_G \nabla P - \varepsilon_G \mu_G (\nabla \mathbf{u}_G + (\nabla \mathbf{u}_G)^T) + \frac{2}{3} \varepsilon_G \mu_G (\nabla \mathbf{u}_G) + f_{int,G} \\ \text{Forces de} \\ \text{pression} \end{array} \begin{array}{l} \text{Forces} \\ \text{interfaciales} \end{array} \quad (5.61)$$

Le gaz est supposé parfait et le mélange liquide est considéré idéal dans l'ensemble des conditions opératoires.

Les conditions limites de l'équation de conservation de la quantité de mouvement pour la phase liquide et la phase gazeuse sont les suivantes :

- A l'entrée du réacteur, le débit massique est fixé :

$$\rho_L u_L = L$$

$$\rho_G u_G = G$$

- A la sortie du réacteur, la pression totale est imposée :

$$P = P_{sortie}$$

- Pas de glissement au niveau de la paroi du réacteur

5.1.4.2. Transfert de matière

L'équation de conservation de la matière pour l'espèce i pour un système stationnaire pour la phase liquide et la phase gazeuse par unité de volume de lit catalytique s'exprime selon les équations (5.62 et 5.63) :

Liquide

$$0 = \underbrace{-\nabla \cdot (\varepsilon_L \rho_L \omega_{iL} u_L)}_{\text{Convection}} + \underbrace{\nabla \cdot (\varepsilon_L J_i)}_{\text{Diffusion}} + \underbrace{(1 - \varepsilon_L) k_L a_{LG} M_i (C_i^* - C_{i,L})}_{\text{Transfert gaz-liquide}} + \underbrace{(1 - \varepsilon) \rho_s \sum_j \nu_{i,j} r_j}_{\text{Source de la réaction}} \quad (5.62)$$

Le terme $\sum_j \nu_{i,j} r_j$ représente la cinétique de la réaction, définie avec le modèle cinétique développé dans le quatrième chapitre.

Gaz

$$0 = \underbrace{-\nabla \cdot (\varepsilon_G \rho_G \omega_{iG} u_G)}_{\text{Convection}} + \underbrace{\nabla \cdot (\varepsilon_G J_i)}_{\text{Diffusion}} - \underbrace{(1 - \varepsilon_L) k_L a_{LG} M_i (C_i^* - C_{i,L})}_{\text{Transfert gaz-liquide}} \quad (5.63)$$

C_i^* est la concentration de l'hydrogène dissous dans le liquide $\left(\frac{P_{H_2}}{H}\right)$

J_i est le flux de diffusion et est exprimé selon la loi de Fick (équation 5.64) :

$$J_i = -\rho_L D_{i,L} \nabla \omega_{i,L} \text{ ou } G \quad (5.64)$$

Les conditions limites de ces équations sont les suivantes :

- Pour la phase liquide, à l'entrée du réacteur, la fraction massique de l'espèce i est imposée et égale à celle de l'alimentation :

$$\omega_{i,L} = \omega_{i,L}^e$$

- Pour la phase gazeuse, à l'entrée du réacteur, la concentration du gaz est imposée et égale à celle de l'alimentation :

$$C_G = C_G^e = \frac{P^e}{RT^e}$$

- A la sortie du réacteur, pour les deux phases, la densité de flux de diffusion est nulle :

$$J_i = 0$$

- En paroi du réacteur, le flux total massique est nul :

$$N_i = 0$$

5.1.4.3. Transfert thermique

L'équation de conservation de l'énergie n'est considérée que pour la phase liquide, car comme discuté précédemment, la température de la phase gaz est supposée égale à celle du liquide en tout point du réacteur. En régime stationnaire et en négligeant la variation de température due à la variation de pression et au cisaillement, le bilan d'énergie est exprimé selon les équations (5.65 et 5.66) respectivement pour la phase liquide et la paroi.

Liquide :

$$0 = \begin{array}{c} \text{Convection} \\ -\varepsilon_L \rho_L c_{p,L} u_L \cdot \nabla T_L \end{array} - \begin{array}{c} \text{Conduction} \\ \nabla \cdot (\varepsilon_L \lambda_l \cdot \nabla T_L) \end{array} + \begin{array}{c} \text{Source d'énergie} \\ \rho_s \sum_j v_{i,j} r_j (-\Delta_r H_j) \end{array} \quad (5.65)$$

Paroi :

$$0 = \overset{\text{Convection}}{-\rho_{acier} c_{p,acier} \cdot u_{calo} \nabla T_p} - \overset{\text{Conduction}}{\nabla \cdot (\lambda_{acier} \cdot \nabla T_p)} \quad (5.66)$$

En négligeant les effets thermoélastiques du solide.

Les conditions limites de ces équations sont les suivantes :

Liquide

- A l'entrée du réacteur, la température du liquide (T_L) est imposée égale à la température opératoire

$$T_L = T^e$$

- A la sortie du réacteur, le flux de conduction est nul

$$q = 0$$

Paroi

- La densité de flux de conduction à la paroi coté réacteur est définie par l'équation (5.67) :

$$-q = h_p (T_p - T_L) \quad (5.67)$$

- La densité de flux de conduction à la paroi coté extérieure est définie par l'équation (5.68) :

$$-q_{ext} = h_{calo} (T_{ext} - T_p) \quad (5.68)$$

Le terme $\rho_s \sum_j v_{i,j} r_j (-\Delta_r H_j)$ représente la source volumique d'énergie, c'est le produit de la vitesse de la réaction par unité de volume et l'enthalpie de la réaction.

5.2. Résultats expérimentaux en réacteur continu

Cette section présente les résultats expérimentaux d'une expérience de référence d'hydrogénation de GBL et de déshydrogénation de BDO.

Tout d'abord, afin de valider la méthode d'échantillonnage en réacteur continu, dans l'expérience de référence de l'hydrogénation de GBL, les phases liquides sont prélevées en sortie de réacteur à différents temps de réaction. La Figure 5.6, représente les conversions de GBL obtenu à différents temps. D'après cette figure il peut être remarqué que les conversions sont quasiment stables au cours du temps ce qui semble indiquer l'établissement d'un régime permanent après moins de 2 h de réaction. Un prélèvement de la phase liquide après environ 2 h de réaction est donc suffisant pour avoir un échantillon représentatif des conditions opératoires appliquées.

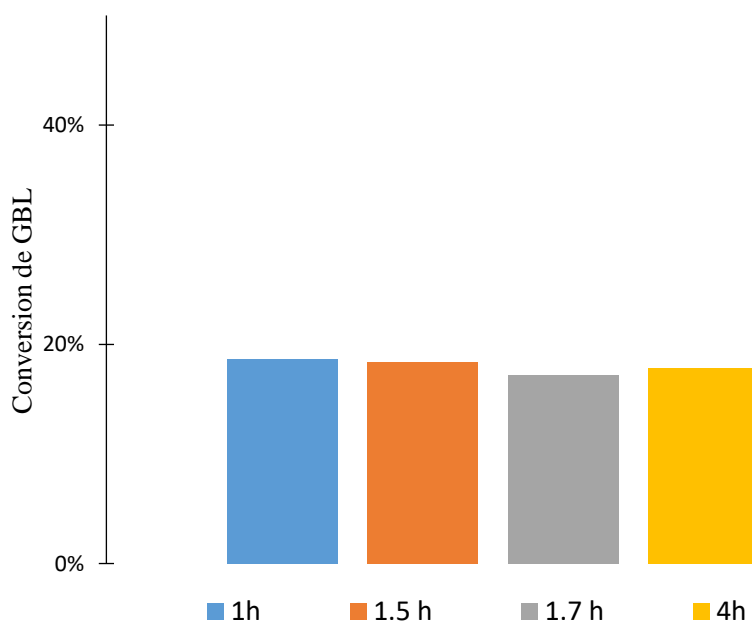


Figure 5.6: Résultats de la réaction d'hydrogénation de GBL au cours du temps en réacteur continu. Conditions de tests : $T_{\text{ext}} = 473 \text{ K}$; $P_{\text{H}_2} = 48,0 \text{ bar}$; $\text{LHSV} = 3,40 \text{ h}^{-1}$; H_2/GBL molaire d'entrée = 2

Les Figures 5.7 et 5.8 représentent les résultats de conversion et de sélectivités obtenus respectivement pour l'hydrogénation de GBL et la déshydrogénation de BDO en conditions de références.

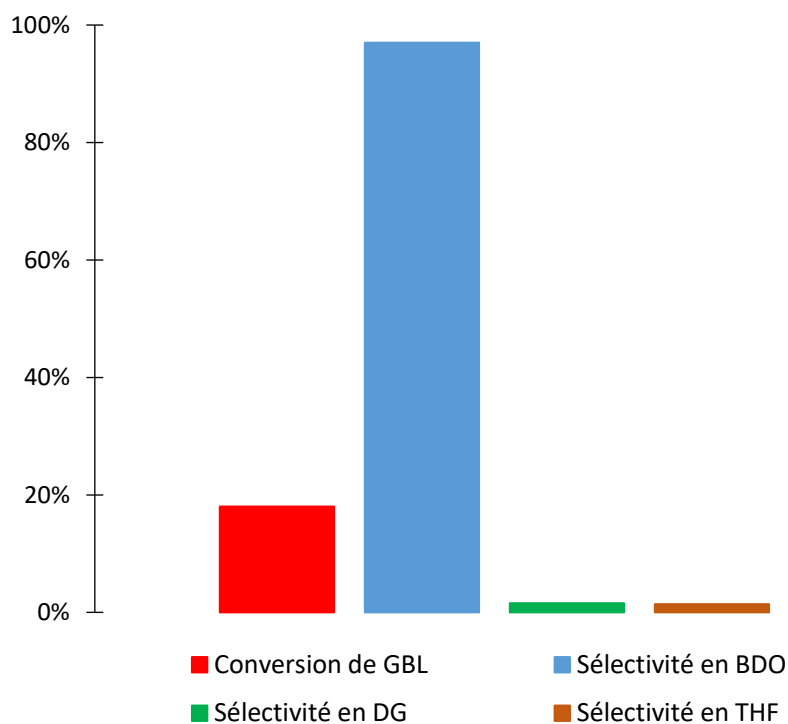


Figure 5.7: Résultats de l'expérience de référence de l'hydrogénation de GBL en réacteur continu. Conditions de tests : $T_{ext}= 473$ K ; $P_{H_2}= 48,0$ bar ; $LHSV= 3,40$ h⁻¹ ; H_2/GBL molaire d'entrée = 2.

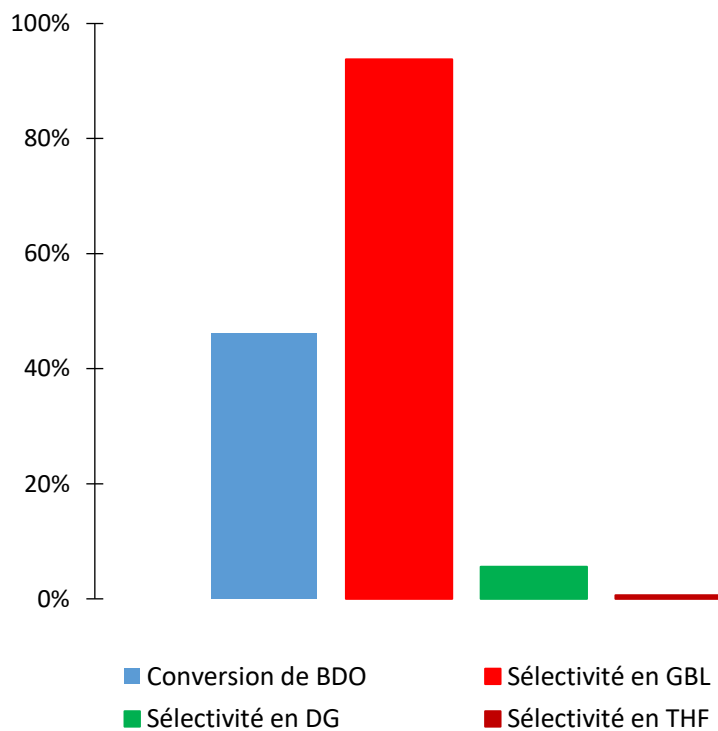


Figure 5.8: Résultats de l'expérience de référence de déshydrogénation de BDO en réacteur continu. Conditions opératoires : $T_{ext}= 473$ K ; $P_{H_2}= 3,0$ bar ; $LHSV= 3,4$ h⁻¹.

Les résultats expérimentaux en réacteur continu ont montré une faible conversion pour l'hydrogénation de GBL (18 %) et pour la déshydrogénation de BDO (46 %) par rapport à celle en réacteur semi-batch. Aux mêmes conditions de température, pression et $m_{\text{LOHC}}/m_{\text{cata}}/t$, des conversions de 45 % pour l'hydrogénation de GBL et de 76 % pour la déshydrogénation de BDO ont été obtenues en réacteur semi-batch. Ceci est peut-être dû à l'agitation appliquée en réacteur semi-batch menant à une efficacité de mouillage et un transfert gaz-liquide-solide plus élevés qu'en réacteur continu. De plus, cette agitation mécanique a tendance à éroder le catalyseur en plus petites particules. La résistance aux transferts intraparticulaires est donc plus faible en réacteur semi-batch qu'en réacteur continu.

D'après ces résultats expérimentaux, il peut être également constaté que les sous-produits formés sont un peu différents de ceux formés en réacteur semi-batch. En réacteur semi-batch les sous-produits formés sont le 4-HHB pour la réaction d'hydrogénation de GBL, et le 4-HHB et le dibutylène glycol (DG) pour la réaction de déshydrogénation de BDO. Cependant, en réacteur continu, les sous-produits formés sont principalement le DG et le THF pour les deux réactions, avec de très faibles quantités de BuOH observé lors de certaines expériences. Il se peut que la réaction de l'éthérisation du BDO qui a été supposé dans la voie réactionnelle proposée dans le chapitre précédent (chapitre 4) a eu lieu en réacteur continu pour former le DG. Le THF et le BuOH ont été déjà identifiés comme sous-produits dans de nombreuses études de la littérature sur les réactions d'hydrogénation de GBL et de déshydrogénation de BDO, dans lesquels, il a été montré que ces deux sous-produits sont formés par la réaction secondaire de déshydratation de BDO qui peut se produire en présence des sites acides du catalyseur [19]–[25]. La non observation de ces deux sous-produits lors des tests en réacteur semi-batch peut être expliquée par le fait qu'en réacteur semi-batch, ces sous-produits sont présents dans la phase gazeuse, et puisque c'est la phase liquide qui a été analysée, ils n'ont pas pu être identifiés.

5.3. Validation du modèle numérique de la réaction de déshydrogénation de BDO

Afin de valider le modèle numérique, les résultats modélisés ont été comparés aux résultats expérimentaux en étudiant l'effet de LHSV et de la température. Les Figures 5.9 et 5.10 montrent les résultats obtenus pour l'effet de LHSV et de température, respectivement, pour la réaction de déshydrogénation du BDO.

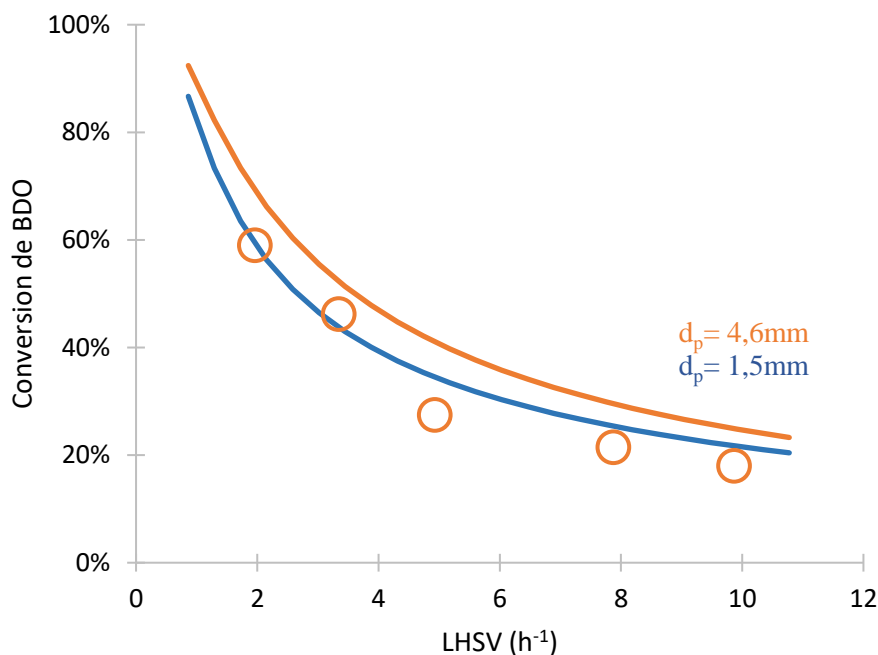


Figure 5.9: Comparaison des résultats expérimentaux (marque) et modélisés (ligne) pour l'effet de LHSV. Conditions opératoires : $T_{\text{ext}} = 473 \text{ K}$; $P_{\text{H}_2} = 3,0 \text{ bar}$.

D'après la Figure 5.9, il peut être constaté que les résultats modélisés et expérimentaux montrent un accord satisfaisant. Cependant, malgré un diamètre équivalent de particule (d_p) calculé pour les pastilles de catalyseur de 4,6 mm, les résultats modélisés avec un plus faible diamètre équivalent de particule (d_p) de 1,5 mm présentent un meilleur accord. Cependant, l'utilisation d'un d_p de 1,5 mm permet d'assurer un mouillage complet dans toutes les conditions opératoires testées. A l'inverse, comme il a été discuté lors de la description du modèle, un d_p de 4,6 mm correspond à un mouillage incomplet pour certaines conditions opératoires. Normalement, un mouillage complet permet d'améliorer l'efficacité des grains des catalyseurs et donc l'activité catalytique, alors que les résultats modélisés obtenus montrent l'inverse. Ils montrent des conversions plus faibles quand il y a un mouillage complet ($d_p = 1,5 \text{ mm}$) que quand il y a un mouillage incomplet ($d_p = 4,6 \text{ mm}$). Ceci peut être expliqué par le fait que dans le modèle, le terme source de la réaction a été considérée en phase gazeuse,

(discuté dans la section des hypothèses). Le modèle a donc considéré, que plus il y a de la phase gazeuse, plus le mouillage incomplet est favorisé et la conversion augmente. D'une manière générale, d'après ces résultats obtenus (Figure 5.9), il peut être observé qu'il n'y a pas de différence importante entre les résultats modélisés à un d_p de 1,5 mm et ceux à 4,6 mm. Le modèle établi présente une prédiction satisfaisante de conversions quelle que soit la valeur de d_p .

Puisque le modèle décrit mieux les points expérimentaux avec un d_p de 1,5 mm pour l'effet de LHSV, l'étude de l'effet de température a été réalisée avec cette valeur de d_p . La Figure 5.10 présente les résultats obtenus en variant la température dans la gamme de 453–503 K.

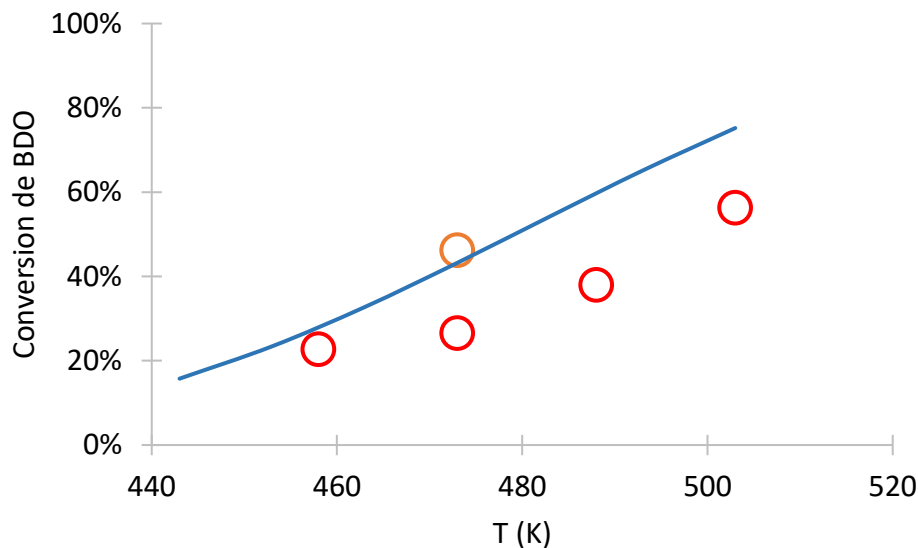


Figure 5.10: Comparaison des résultats expérimentaux (marque) et modélisés (ligne) pour l'effet de la température. Conditions opératoires : $P_{H_2} = 3,0$ bar ; $LHSV = 3,4$; $d_{p(modèle)} = 1,5$ mm ; $d_{p(exp)} = 4,6$ mm.

Les tests expérimentaux (marque) visant à étudier l'effet de la température ont été effectués après ceux pour l'étude de l'effet de LHSV. Le point à 473 K (marque orange) est celui de l'expérience montrée pour l'effet de LHSV ($3,4 \text{ h}^{-1}$) (Figure 5.9). D'après la Figure 5.10, il peut être constaté que pour l'étude de l'effet de la température, la conversion à 473 K est plus faible (marque rouge) que celle obtenue à la même température pour l'étude de l'effet de LHSV (marque orange). L'activité catalytique a baissé de 20 %, signifiant que le catalyseur a peut-être subi une désactivation entre les deux séries de mesures. Dans ce contexte, ces résultats de l'effet de la température ne peuvent pas être interprétés correctement, car il y a à la fois le phénomène de la désactivation du catalyseur et l'impact de la température. Pour cela, des essais futurs devront être effectués avec un catalyseur frais activé.

5.4. Conclusion du chapitre 5

Ce chapitre a été consacré à la modélisation du réacteur à lit fixe catalytique à écoulement co-courant descendant gaz-liquide pour la réaction de déshydrogénation de BDO.

Tout d'abord, ont été décrit le type de réacteur triphasique testé et modélisé, la théorie et les corrélations utilisées pour la caractérisation des principaux phénomènes hydrodynamiques (régime d'écoulement, fractions volumiques du liquide et du gaz, saturation du liquide et conditions de mouillage), de transfert de matière à l'échelle du grain catalytique (transfert gaz-liquide et transfert gaz-liquide-solide) et de transferts à l'échelle du réacteur (dispersion axiale et radiale de matière et d'énergie). Les simplifications du modèle ont été ensuite présentées et discutées dans le cadre de l'étude de la réaction de déshydrogénation du BDO. Enfin, les équations de conservation de la quantité de mouvement, de transfert de matière et d'énergie utilisées dans le modèle ont été décrites.

La suite de ce chapitre a été dédiée à l'étude expérimentale des réactions d'hydrogénation de GBL et de déshydrogénation de BDO. Des expériences de références ont été présentées et interprétées en montrant la formation des produits désirés avec une sélectivité très élevée pour les deux réactions et la formation des sous-produits THF et DG avec des sélectivités très faibles.

Enfin, la dernière partie de ce chapitre a été focalisée sur la validation du modèle de réacteur en comparant les résultats modélisés aux résultats expérimentaux en variant différents paramètres. Pour l'effet de LHSV, le modèle a pu bien prédire les conversions de BDO en considérant un mouillage complet (d_p égale à 1,5 mm). Pour l'effet de la température, le modèle n'a pas pu être validé en raison de la désactivation du catalyseur. Des essais devront être effectués sur un catalyseur frais afin de pouvoir être comparés au modèle.

Malheureusement, et en raison de manque de temps, ce chapitre ne présente que la modélisation du réacteur lors de la réaction de déshydrogénation de BDO. En effet, lors de la modélisation de la réaction d'hydrogénation de GBL, des difficultés nécessitant des ajustements de certains paramètres en introduisant des coefficients multiplicatifs ont été rencontrées. Afin de résoudre cette problématique, de nouveaux tests expérimentaux permettant de mieux comprendre le comportement du réacteur et sa sensibilité aux différents paramètres sont nécessaires et n'ont pu être réalisés dans le temps imparti. Le modèle d'hydrogénation est donc toujours en cours de validation et des travaux futurs seront donc effectués pour développer la modélisation de cette réaction.

5.5. Références du chapitre 5

- [1] S. Rode and J. C. Charpentier, "Réacteurs à lit fixe catalytique à écoulement gaz-liquide," p. 27, 2011.
- [2] F. Larachi, A. Laurent, N. Midoux, and G. Wild, "Experimental study of a trickle-bed reactor operating at high pressure: Two-phase pressure drop and liquid saturation.," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 46, pp. 1233–1246, 1990, doi: 10.1016/0009-2509(91)85051-X.
- [3] J. P. Euzen and P. Trambouze, *Les réacteurs chimiques*. Livre, 2002.
- [4] M. H. Al-Dahhan, F. Larachi, M. P. Dudukovic, and A. Laurent, "High-Pressure Trickle-Bed Reactors: A Review," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 36, no. 8, pp. 3292–3314, Aug. 1997, doi: 10.1021/ie9700829.
- [5] A. Attou and C. Boyer, "Revue des aspects hydrodynamiques des réacteurs catalytiques gaz-liquide-solide à lit fixe arrosé," *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*, vol. 54, no. 1, pp. 29–66, Jan. 1999, doi: 10.2516/ogst:1999003.
- [6] C. Wilke and P. Chang, "Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions," *AIChE J.*, vol. 1, no. 2, pp. 264–270, Jun. 1955, doi: 10.1002/aic.690010222.
- [7] B. E. Poling, J. M. Prausnitz, and J. P. O'Connell, *The properties of gases and liquids*, 5th ed. New York: McGraw-Hill, 2001.
- [8] G. Wild, F. Larachi, and J. Charpentier, "Heat and mass transfer in porous media, heat and mass transfer in gas-liquid-solid fixed bed reactors," pp. 616–632, 1992.
- [9] S. Goto, A. Lakota, and J. Levec, "Effectiveness factors of nth order kinetics in trickle-bed reactors," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 36, pp. 157–162, 1981, doi: 10.1016/0009-2509(81)80059-0.
- [10] J. L. Houzelot, "Réacteurs chimiques polyphasés - Couplage réaction/diffusion," *Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique*, Dec. 2000, doi: 10.51257/a-v1-j4012.
- [11] A. Zoulalian, "Particules poreuses interactives - Interactions chimiques catalytiques," *Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique*, Mar. 2007, doi: 10.51257/a-v1-j1093.
- [12] F. Mousazadeh, H. E. A. van den Akker, and R. F. Mudde, "Eulerian simulation of heat transfer in a trickle bed reactor with constant wall temperature," *Chem. Eng. J.*, vol. 207–208, pp. 675–682, Oct. 2012, doi: 10.1016/j.cej.2012.07.036.
- [13] F. Larachi, A. Laurent, G. Wild, and N. Midoux, "Effet de la pression sur la transition ruisselant-pulsé dans les réacteurs catalytiques à lit fixe arrosé," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 71, no. 2, pp. 319–321, Apr. 1993, doi: 10.1002/cjce.5450710219.
- [14] C. Julcour, R. Jaganathan, R. V. Chaudhari, A. M. Wilhelm, and H. Delmas, "Selective hydrogenation of 1,5,9-cyclododecatriene in up- and down-flow fixed-bed reactors: experimental observations and modeling.," *Chem. Eng. Sc.*, vol. 56, pp. 557–564, 2001, doi: 10.1016/S0009-2509(00)00260-8.
- [15] C. Julcour-Lebigue, F. Augier, H. Maffre, A. M. Wilhelm, and H. Delmas, "Measurements and Modeling of Wetting Efficiency in Trickle-Bed Reactors: Liquid

- Viscosity and Bed Packing Effects,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48, no. 14, pp. 6811–6819, Jul. 2009, doi: 10.1021/ie9002443.
- [16] L. Baussaron, C. Julcour-Lebigue, A. M. Wilhelm, C. Boyer, and H. Delmas, “Partial Wetting in Trickle Bed Reactors: Measurement Techniques and Global Wetting Efficiency,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, no. 25, pp. 8397–8405, Dec. 2007, doi: 10.1021/ie070030b.
- [17] F. S. Mederos, J. Ancheyta, and J. Chen, “Review on criteria to ensure ideal behaviors in trickle-bed reactors,” *Appl. Catal.*, vol. 355, no. 1–2, pp. 1–19, Feb. 2009, doi: 10.1016/j.apcata.2008.11.018.
- [18] V. Specchia, G. Baldi, and A. Gianetto, “Solid-Liquid Mass Transfer in Concurrent Two-Phase Flow through Packed Beds,” *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, vol. 17, 3, 362–367, 1978, doi: 10.1021/i260067a027.
- [19] A. Küksal, “Einstufige Synthese von 1,4-Butandiol durch Hydrierung von Maleinsäureanhydrid in der Flüssigphase,” thèse de doctorat, 2006.
- [20] Z. Huang, K. J. Barnett, J. P. Chada, Z. J. Brentzel, Z. Xu, J. A. Dumesic, and G. W. Huber, “Hydrogenation of γ -Butyrolactone to 1,4-Butanediol over CuCo/TiO₂ Bimetallic Catalysts,” *ACS Catal.*, vol. 7, no. 12, pp. 8429–8440, Dec. 2017, doi: 10.1021/acscatal.7b03016.
- [21] X. Liu, X. Wang, G. Xu, Q. Liu, X. Mu, and H. Liu, “Tuning the catalytic selectivity in biomass-derived succinic acid hydrogenation on FeO_x-modified Pd catalysts,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 46, pp. 23560–23569, 2015, doi: 10.1039/C5TA03843J.
- [22] B. Zhang, Y. Zhu, G. Ding, H. Zheng, and Y. Li, “Modification of the supported Cu/SiO₂ catalyst by alkaline earth metals in the selective conversion of 1,4-butanediol to γ -butyrolactone,” *Appl. Catal.*, vol. 443–444, pp. 191–201, Nov. 2012, doi: 10.1016/j.apcata.2012.07.042.
- [23] K. H. P. Reddy, N. Anand, P. S. S. Prasad, K. S. R. Rao, and B. D. Raju, “Influence of method of preparation of Co-Cu/MgO catalyst on dehydrogenation/dehydration reaction pathway of 1,4-butanediol,” *Catal. Commun.*, vol. 12, no. 10, pp. 866–869, May 2011, doi: 10.1016/j.catcom.2011.02.013.
- [24] J. T. Bhanushali, D. Prasad, K. N. Patil, G. V. R. Babu, I. Kainthla, K. S. R. Rao, A. H. Jadhav, and B. M. Nagaraja, “The selectively regulated vapour phase dehydrogenation of 1,4-butanediol to γ -butyrolactone employing a copper-based ceria catalyst,” *New J. Chem.*, vol. 43, no. 30, pp. 11968–11983, 2019, doi: 10.1039/C9NJ03067K.
- [25] N. Ichikawa, S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, and K. Inui, “Dehydrogenative cyclization of 1,4-butanediol over copper-based catalyst,” *J. Mol. Catal. A. Chem.*, vol. 212, no. 1–2, pp. 197–203, Apr. 2004, doi: 10.1016/j.molcata.2003.10.028.

Conclusion générale et perspectives

Les travaux présentés dans cette thèse se situent dans le contexte de stockage des surplus d'énergie électrique provenant des énergies renouvelables dont la principale caractéristique est leur intermittence pouvant conduire à un déséquilibre temporel entre les périodes de production et de demande. Le but général est le stockage des surplus de cette énergie électrique sous forme d'énergie chimique qui est basée principalement sur la transformation d'électricité en énergie chimique par l'intermédiaire de l'hydrogène généré par l'électrolyse de l'eau. L'hydrogène peut ensuite être déstocké et être à son tour transformé en électricité pour pouvoir l'utiliser dans les périodes de déficit ou de demande.

Ce travail s'est concentré sur l'étude du stockage stationnaire de l'hydrogène par un système de LOHC biosourcé (hydrogénation de GBL/déshydrogénation de BDO). Le but de ce travail était de réaliser les réactions d'hydrogénation de GBL et de déshydrogénation de BDO dans un réacteur unique en utilisant le même catalyseur et en travaillant en phase liquide et sans solvant pour les deux réactions. Les objectifs principaux de cette thèse étaient donc de développer un catalyseur actif et très sélectif dans les deux réactions afin de pouvoir effectuer plusieurs cycles de stockage/déstockage d'hydrogène ainsi que de développer pour les deux réactions des modèles cinétiques avec le catalyseur le plus performant sélectionné. Enfin, ces modèles cinétiques ont été implémentés dans un modèle de réacteur à lit fixe catalytique pour en simuler le comportement.

Dans le premier chapitre, la revue bibliographique s'est focalisée sur l'analyse des travaux antérieurs de la littérature. Le stockage d'hydrogène par GBL/BDO n'a jamais été étudié, sauf par Onoda *et al* qui ont proposé le couple GBL/BDO comme LOHC en utilisant un catalyseur homogène à base d'iridium. Cependant, ce catalyseur peut avoir des problèmes de décomposition liés à la température réactionnelle. Cependant, indépendamment d'une proposition en tant que couple de LOHC, les réactions d'hydrogénation de GBL et de déshydrogénation de BDO sont étudiées séparément dans la littérature.

La réaction d'hydrogénation de GBL est réalisée en phase liquide en utilisant un solvant, et la réaction de déshydrogénation de BDO est très peu étudiée et est souvent réalisée en phase gazeuse. Concernant la réaction d'hydrogénation, l'utilisation des catalyseurs homogènes a montré des bons rendements, mais nécessite une étape de séparation supplémentaire afin de

recycler et de réutiliser le catalyseur, ce qui rend cette voie énergivore et complexifie le procédé. De plus, la plupart des ligands discutés dans ces articles n'étaient pas stables dans les conditions utilisées. Par exemple le catalyseur à base d'iridium contenant le ligand 6,6'-dionato-2,2'-bipyridine a subi une décomposition par dissociation du ligand fonctionnel à haute température et pression d'hydrogène conduisant ainsi à un faible rendement. Dans ce contexte, les catalyseurs hétérogènes sont préférables et plus étudiés pour cette réaction. Les catalyseurs hétérogènes à base de métaux nobles (Ru, Pd et Pt) ont conduit à des conversions de GBL et des sélectivités en BDO très faibles. Les catalyseurs hétérogènes à base de Cu ont souvent été étudiés pour cette réaction en raison de leurs activités élevées et des coûts inférieurs par rapport aux catalyseurs à base de métaux nobles.

Par rapport à l'étape d'hydrogénation, beaucoup moins d'études concernant la déshydrogénation catalytique du BDO sont rapportées. Deux études rapportent une déshydrogénation en phase liquide à l'aide d'un catalyseur homogène à base de métaux nobles (iridium et ruthénium) avec de bons rendements. Il a également été rapporté que des catalyseurs hétérogènes à base de métaux nobles pourraient favoriser la conversion en phase liquide du BDO en GBL avec des sélectivités élevées. Cependant, l'application industrielle à grande échelle des catalyseurs à base de métaux nobles est limitée en raison de leur coût élevé. La plupart des études se concentrent sur la déshydrogénation en phase gazeuse du BDO à l'aide de catalyseurs hétérogènes bimétalliques à base de cuivre. Les réactions sont généralement réalisées à pression atmosphérique et en phase gazeuse. Dans la majorité des études dans lesquelles des catalyseurs à base de cuivre sont utilisés, il a été constaté que la conversion et la sélectivité diminuaient avec la teneur en cuivre. Il a également été rapporté que la déshydratation de BDO en tétrahydrofurane (THF) se produisait sur les sites acides des catalyseurs conduisant à une diminution de la sélectivité en GBL. Ainsi, il a été avéré qu'il est important de concevoir un catalyseur présentant une faible acidité et une bonne dispersion du cuivre. De plus, un catalyseur possédant une quantité élevée des sites basiques permet d'améliorer l'activité catalytique.

Ce chapitre bibliographique a aussi décrit les modèles cinétiques existants dans la littérature. Des données cinétiques fiables ne sont pas disponibles. Pour l'hydrogénation, la plupart des chercheurs ont étudié l'hydrogénation de GBL en BDO en tant qu'étape de la réaction d'hydrogénation de l'acide succinique. Dans une étude rapportée par Schlander, la cinétique d'hydrogénation en phase gazeuse de l'ester diméthyle de l'acide maléique a été modélisée. Ce travail n'était pas applicable à notre étude puisque nous nous concentrons sur les réactions

en phase liquide. Chaudhari *et al.* ont développé un modèle cinétique pour l'hydrogénation en phase liquide du maléate de diéthyle (MDE) en utilisant un catalyseur au chromite de cuivre dans un réacteur à lit fixe étudiant l'effet de la température (463–543 K), de la pression d'hydrogène (10–80 bar) et du débit d'alimentation en MDE (5–25 kg.h⁻¹). Les principaux produits formés au cours de cette réaction étaient le succinate de diéthyle (SDE), le THF, le GBL et le BDO issus de l'hydrogénation de GBL. Les auteurs ont développé un modèle cinétique dans lequel l'influence de la température et de la pression d'hydrogène a été étudiée. Cependant, aucun calcul d'incertitude n'a été rapporté dans leur publication. Enfin, toutes ces publications modélisant l'hydrogénation du GBL en BDO, sauf celle de Chaudhari *et al.*, n'ont pas considéré l'extrapolation du modèle cinétique en température. Par conséquent, ces modèles étaient difficilement applicables dans un contexte de génie chimique, où la sensibilité de la réaction à la température peut avoir un impact considérable sur les défis de conception des réacteurs et des procédés. Concernant la cinétique de déshydrogénation du BDO, seules deux publications d'Ichikawa *et al.* et Javaid *et al.* ont été rapportées, mais elles impliquent des tests catalytiques en phase gazeuse.

Des modèles de réacteurs existant dans la littérature ont été également traités dans ce chapitre bibliographique. Il n'existe pas d'étude sur la modélisation et la simulation des réacteurs pour les LOHC en phase liquide. Toutefois, Herrmann *et al.* ont étudié les performances d'un réacteur tubulaire à colonne à bulles pour la réaction d'hydrogénation d'anhydride maléique en GBL et en BDO en utilisant un catalyseur à base de cuivre. L'influence de certains paramètres a été étudiée dans leur travail, tels que la température (503–523 K), la pression (90–150 bar) et la taille des particules (0,5–2,0 mm). La comparaison entre les données expérimentales et le modèle de réacteur a montré un bon accord. Mais, dans leur modèle de réacteur, les bilans de quantité de mouvement et d'énergie ne sont pas traités.

Le deuxième chapitre a présenté une description de la méthode de synthèse des différents catalyseurs et leur caractérisation, la procédure expérimentale du réacteur semi-batch dédié aux tests catalytiques, la procédure expérimentale du réacteur continu à lit fixe catalytique, les méthodes analytiques et finalement l'exploitation des données. Une contribution importante de ce travail est le développement d'un protocole analytique qui permet l'analyse de tous les principaux produits obtenus. Ces produits ont été analysés par GC et GC-MS. Le protocole développé permet d'obtenir un bilan de matière avec une erreur inférieure à 5% sur la base des espèces identifiées en phases liquide et gazeuse.

Le troisième chapitre consiste en une étude de différents catalyseurs bimétalliques à base de cuivre pour les réactions d'hydrogénation de GBL et de déshydrogénation de BDO. Dans un premier temps, les catalyseurs ont été caractérisés par différentes techniques. Ceci a permis de valider la méthode de synthèse des catalyseurs et d'obtenir des informations sur leurs propriétés physico-chimiques et caractéristiques structurales afin de les corrélérer avec leur comportement catalytique (conversion, sélectivité, stabilité). Les différents matériaux testés en réacteur semi-batch sont : des catalyseurs synthétisés par co-imprégnation supportés sur différents supports CeO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 et $(\text{La-Al})_2\text{O}_3$ possédant une même charge métallique massique (50wt%) et même composition molaire en cuivre (90%) et en cobalt (10%) ; des catalyseurs bimétalliques à différentes compositions molaires de phase métallique possédant une même charge totale métallique massique (50wt%) supportée sur le même support CeO_2 (50wt%) avec les compositions molaires en cuivre qui varient de 10 à 100% ; et un catalyseur commercial à base de cuivre initialement développé pour la synthèse de méthanol (CZMA).

Le catalyseur synthétisé supporté sur CeO_2 avec une composition de 50wt%(0,9Cu-0,1Co) a présenté une activité catalytique plus élevée que les autres catalyseurs synthétisés grâce à ses propriétés physico-chimiques et texturales, telles que la bonne dispersion métallique sur le support CeO_2 montrée par la réaction de surface de N_2O et sa basicité élevée montrée par TPD- CO_2 . Une comparaison entre ce catalyseur supporté sur CeO_2 et le catalyseur CZMA a montré que le catalyseur commercial présente une activité catalytique et sélectivité élevées dans les deux sens (réactions d'hydrogénation de GBL et de déshydrogénation de BDO).

Des analyses des solutions après les tests catalytiques ont été effectuées par ICP-AES. Le résultat de ces analyses a montré qu'il y a des pertes significatives de certaines espèces pouvant mener à une dégradation de la stabilité du catalyseur et donc une éventuelle désactivation du catalyseur.

Le quatrième chapitre a été consacré à la modélisation cinétique pour les réactions d'hydrogénation de GBL et la déshydrogénation de BDO. D'après les résultats d'analyse GC-MS, une voie réactionnelle d'hydrogénation de GBL et de déshydrogénation de BDO a été proposée. Les produits formés significativement lors de l'hydrogénation du GBL étaient le BDO comme produit principal et le 4-HHB alors que lors de la déshydrogénation du BDO, la GBL était le produit principal avec la formation de 2 sous-produits : le 4-HHB et le DG. Sur la base de cette voie, des modèles cinétiques ont été établis pour l'hydrogénation de GBL et la déshydrogénation de BDO. Ces modèles cinétiques ont été validés par les données

expérimentales obtenues dans le réacteur semi-batch avec une bonne prédiction à des températures de 458 à 503 K à 50 bar pour l'hydrogénation et 3,0 bar pour la déshydrogénation à des temps de réaction courts mais aussi jusqu'à l'équilibre thermodynamique. L'effet de la température sur le système a été modélisé par la loi d'Arrhenius pour les constantes cinétiques combinées aux lois d'Henry, de Hess et de Kirchhoff pour la modélisation de la solubilité d'hydrogène et de l'équilibre thermodynamique. Les constantes de vitesse des modèles cinétiques ont été déterminées pour toutes les températures expérimentales en effectuant une estimation numérique des paramètres.

Le cinquième et dernier chapitre s'est focalisé sur la modélisation triphasique d'un réacteur continu à lit fixe catalytique. Une description du type de réacteur triphasique considéré, de la théorie, des corrélations et des simplifications utilisées pour décrire les phénomènes intervenant dans le réacteur (hydrodynamique, transfert de matière et d'énergie) a été effectuée. Les équations de bilan ont également été introduites pour la réaction de déshydrogénation de BDO. Une étude expérimentale des réactions d'hydrogénation de GBL et de déshydrogénation de BDO a ensuite été présentée. Cette étude a montré que ces réactions effectuées en réacteur continu forment des sous-produits provenant de la réaction secondaire de la déshydratation du BDO. L'équilibre thermodynamique n'a pas pu être atteint en réacteur continu. Le modèle cinétique établi dans le chapitre 4 a été ensuite implémenté dans le modèle de réacteur afin de simuler le comportement et les performances du réacteur continu. Une comparaison entre les résultats du modèle de réacteur établi et les résultats expérimentaux a montré un accord satisfaisant pour l'étude de l'effet de LHSV. L'étude de l'effet de la température n'a pas pu être interprété en raison de la désactivation du catalyseur.

En terme de perspectives, des travaux futurs pourront être menés pour développer un catalyseur aussi actif et sélectif que le CZMA mais plus stable avec une résistance accrue à la lixiviation. Ce catalyseur devra avoir une forte interaction entre le support et la phase active afin d'empêcher le phénomène de la lixiviation, une grande surface spécifique de support, une faible quantité des sites acides afin d'éviter la formation des sous-produits par la réaction de déshydratation de BDO, et un support possédant une quantité élevée de sites basiques menant à une bonne dispersion métallique. Il serait ensuite intéressant de développer des modèles cinétiques permettant de prédire l'effet de la pression d'hydrogène afin de renforcer ces modèles et atteindre une sensibilité à ce paramètre. Concernant la modélisation du réacteur, des améliorations au niveau de design du réacteur et l'optimisation des conditions opératoires

menant à des conversions et sélectivités élevées devront être effectuées. Pour la modélisation numérique du réacteur, un nouveau module CFD (Computational Fluid Dynamics) a été récemment installé dans le logiciel Comsol Multiphysics utilisé. Ce nouveau module pourrait permettre de modéliser les réacteurs triphasiques d'une manière plus simple que les modules couplés utilisés dans ce travail. Il pourrait être intéressant d'utiliser ce module, et comparer les résultats modélisés obtenus de celui-ci avec les résultats obtenus dans ce travail.

Après la réalisation de ces différents travaux en obtenant un catalyseur et réacteur continu performants, des cycles d'hydrogénation/déshydrogénation devront être effectués en étudiant le vieillissement du catalyseur et l'impact des sous-produits sur ces cycles, ainsi que le nombre de cycles pouvant être réalisés avec le catalyseur et réacteur développés. Il serait ensuite intéressant de profiter de la chaleur dégagée lors de la réaction d'hydrogénation pour alimenter la réaction de déshydrogénation par l'intégration d'un stockage de la chaleur, ainsi d'étudier le système complet de LOHC. Une étude d'un couplage entre ce système LOHC et un électrolyseur réversible SOEC/SOFC (solid oxide electrolysis cell/ solid oxide fuel cell) sera importante. Enfin des études de l'analyse de cycle de vie (ACV) et technico-économiques du système complet seront intéressantes afin de comparer cette solution (stockage stationnaire d'hydrogène par le couple LOHC GBL/BDO) à d'autres solutions compétitives pour le stockage stationnaire d'hydrogène.

Stockage d'hydrogène par de nouveaux vecteurs liquides biosourcés (LOHC)

Résumé

Les LOHC sont des liquides organiques permettant de stocker le surplus de l'énergie électrique renouvelable sous forme d'une énergie chimique (H_2) via la réaction d'hydrogénation d'un liquide déchargé en H_2 . Cette énergie peut être déstockée en cas de besoin via la réaction de déshydrogénation du liquide chargé en H_2 . Dans ce travail, un système catalytique unique (même réacteur et catalyseur) est étudié pour l'hydrogénation/déshydrogénation d'un couple de LOHC biosourcé (GBL/BDO) pour le stockage stationnaire de l' H_2 . Après des tests effectués en réacteur semi-batch sur différents catalyseurs aux différentes propriétés physico-chimiques, un catalyseur à base de cuivre présentant une activité et sélectivité élevées dans les deux sens de la réaction est sélectionné. Des modèles cinétiques sont développés et implémentés dans un modèle de réacteur continu triphasique à lit fixe catalytique. Finalement, les résultats de modélisation cinétique et réacteur ont présentés un accord satisfaisant avec les résultats expérimentaux obtenus.

Mots clés : Stockage, LOHC, H_2 , GBL, BDO, biosourcé, catalyseur, cinétique, modélisation.

Abstract

LOHC are organic liquids that store surplus renewable electrical energy under the form of chemical energy (H_2) via the hydrogenation reaction of a discharged liquid. This energy can be released when needed via the dehydrogenation reaction of the H_2 loaded liquid. In this work, a single catalytic system (same reactor and catalyst) is studied for the hydrogenation/dehydrogenation of a biobased LOHC pair (GBL/BDO) for the stationary storage of H_2 . After tests in semi-batch reactor of several catalysts with different physico-chemical properties, a copper-based catalyst with high activity and selectivity in both reactions is selected. Kinetic models are developed and implemented in a continuous three-phase catalytic trickle bed reactor model. Finally, the kinetic and reactor modeling results presented a satisfactory agreement with the obtained experimental results.

Keywords: Storage, LOHC, H_2 , GBL, BDO, biobased, catalyst, kinetics, modelling.