



HAL
open science

Activité et caractérisation des matériaux lamellaires comme catalyseurs pour la conversion de la biomasse

Hamza Bekkali

► **To cite this version:**

Hamza Bekkali. Activité et caractérisation des matériaux lamellaires comme catalyseurs pour la conversion de la biomasse. Autre. Normandie Université, 2023. Français. NNT : 2023NORMC219 . tel-04304009

HAL Id: tel-04304009

<https://theses.hal.science/tel-04304009>

Submitted on 24 Nov 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.



Normandie Université



UNIVERSITÉ
CAEN
NORMANDIE

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité CHIMIE

Préparée au sein de l'Université de Caen Normandie

Activité et caractérisation des matériaux lamellaires comme catalyseurs pour la conversion de la biomasse

**Présentée et soutenue par
HAMZA BEKKALI**

**Thèse soutenue le 23/05/2023
devant le jury composé de**

MME JULIETTE BLANCHARD	Chargé de recherche HDR, Sorbonne Université	Rapporteur du jury
M. CEDRIC CARTERET	Professeur des universités, Université de Lorraine	Rapporteur du jury
M. GUILLAUME ROGEZ	Directeur de recherche au CNRS, UNIVERSITE STRASBOURG	Membre du jury
M. ARNAUD TRAVERT	Professeur des universités, Université de Caen Normandie	Président du jury
M. GUILLAUME CLET	Professeur des universités, Université de Caen Normandie	Directeur de thèse

Thèse dirigée par GUILLAUME CLET (Laboratoire catalyse et spectrochimie (Caen))



Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Catalyse et Spectrochimie (LCS) à l'université de Caen.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Madame Juliette Blanchard, chargée de recherche au laboratoire de réactivité de surface de l'université de Sorbonne et Monsieur Cédric Carteret, professeur à l'université de Lorraine pour avoir accepté de juger ce travail en qualité de rapporteurs. Je tiens également à remercier Monsieur Guillaume Rogez et Monsieur Arnaud Travert d'avoir accepté de siéger à ce jury.

Je tiens particulièrement remercier mon directeur de thèse Guillaume Clet, qui a fait preuve d'une grande disponibilité tout au long de ces trois années de thèse, le savoir et la confiance qu'il m'a prodiguée m'ont permis de m'enrichir autant sur le plan professionnel que personnel. Son expérience précieuse, et l'autonomie qu'il m'a accordée, m'ont permis de m'épanouir dans mon apprentissage de la recherche. Merci infiniment Guillaume.

Je tiens à associer à ces remerciements Dr. Philippe Boullay, pour ses qualités humaines, sa disponibilité et son expertise notamment en ce qui concerne l'affinement structural DRX.

Je tiens à remercier également Sylvie Collin, assistante technique au laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux (CRISMAT) de m'avoir aidé au début de ce travail à synthétiser les précurseurs de départ.

J'en viens maintenant aux membres de l'équipe de Spectrochimie. Je remercie tout d'abord les spectroMen Alexandre Vimont et Philippe Bazin pour leur pédagogie vis-à-vis de la spectroscopie Infrarouge. J'ai énormément appris à leurs côtés au sujet des vastes champs d'application qu'offre cette technique.

Un gros merci, tout spécial, s'adresse à Fayad Ghinwa pour son implication dans mes recherches et pour m'avoir offert l'assistance au début de mon travail.

Je n'oublierai pas non plus les personnes des services techniques, scientifique, informatique et administratif pour leur bonne humeur et leur disponibilité tout au long de ces trois ans.

Je ne remercierai jamais assez mes collègues qui ont rendu ce travail possible. Abdelhafid Ait Blal, Pierre Helie, Abdellah Amedlous, Mathias Laluc, Jaouad Al Atrach, Luis Jacobo, Ahmed Omran et Zahraa Abou-khalil. Je souhaite aussi remercier Abdelhaq de CRISMAT. Je remercie toutes ces personnes qui m'ont supporté pendant ces longues années.

Enfin, je tiens à remercier mes proches, que j'aime très fort même si je ne le leur dis pas souvent :

Mes parents tout d'abord, pour avoir toujours cru en moi et pour m'avoir soutenu quoi qu'il arrive dans les moments difficiles, ce qui m'a permis d'aller au bout de mes capacités et de réaliser mon rêve.

Mes frères, mes piliers, qui ont toujours été là pour moi, et qui constitueront toujours un exemple de réussite à mes yeux.

Ma femme qui a dû souvent faire des sacrifices pour que je puisse me concentrer sur mes recherches et je ne pourrais jamais te remercier assez pour cela. Ta présence, tes encouragements et tes mots doux ont été une source de motivation pour moi. Être à tes côtés au quotidien est un vrai bonheur.

Table des Matières

Introduction Générale	10
CHAPITRE 1 : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	14
1 Conversion catalytique des diols.	15
1.1 Intérêt économique et synthèse des diols.	15
1.2 Transformation des diols biosourcés en phase aqueuse.	16
1.2.1 Déshydratation totale.	16
1.2.2 Déshydrogénation partielle.	18
1.2.3 Condensation des diols.	20
1.3 Synthèse du diméthyltétrahydrofurane.	21
2 Catalyseurs utilisés pour la conversion des alcools ou diols.	22
2.1 En présence des Zéolithes.	22
2.2 Oxydes métalliques.	25
2.3 Les oxydes mixtes.	27
2.4 En présence des résines échangeuses d'ions.	28
3 Matériaux lamellaires.....	29
3.1 Généralités sur les matériaux lamellaires.	29
3.2 Matériaux lamellaires : Hydrotalcite (HT).	29
3.3 Matériaux lamellaires à base d'oxyde métallique.	31
3.3.1 Les Orthophosphates de zirconium (ZrP).	32
3.4 Les oxyde de titane en couche : $H_3Ti_5NbO_{14}$ et $HTiNbO_5$	33
3.5 Les niobates lamellaires : $HNbMoO_6$ et $HNbWO_6$	34
3.6 Les tantalates lamellaires : $HTaMoO_6$ et $HTaWO_6$	36
3.7 Acidité des matériaux lamellaires.	37
3.8 Application liées aux propriétés d'intercalation.	38
4 Etudes in-situ et operando des catalyseurs en phase liquide par spectroscopie vibrationnelles.	41
4.1 Spectroscopie Infrarouge (FTIR).	42

4.2	Spectroscopie Raman.	45
4.2.1	In situ Raman.	45
4.2.2	Operando Raman.	47
5	Conclusions et positionnement de la thèse.	49
6	Références.	52

CHAPITRE 2 : MATERIELS ET METHODES..... 71

1	Synthèse des matériaux.	72
1.1	Oxydes à base de Nb ou Ta et Mo ou W.	72
1.1.1	Formes lithiées.	72
1.1.2	Protonation des Oxydes lamellaires LiNbMoO ₆ , LiNbWO ₆ , LiTaMoO ₆ et LiTaWO ₆	73
1.2	Synthèse de ZrP par la méthode hydrothermale.	73
1.2.1	α -ZrP.	73
1.2.2	γ -ZrP.	74
2	Techniques de caractérisation.	74
2.1	La diffraction des rayons X:	75
2.2	Analyse thermogravimétrique (ATG).	75
2.3	Spectroscopie Infrarouge.	76
2.4	Spectroscopie Raman.	76
3	Procédé d'intercalation.	77
4	Déshydratation du 2,5-hexanediol.	79
4.1	Description du dispositif.	79
4.2	Mode opératoire.	79
5	Traitement des spectres Raman.	80
6	Références.	84

CHAPITRE 3 : ANALYSE STRUCTURALE DES MATERIAUX LAMELLAIRES

..... **86**

1	Diffraction des Rayons X (DRX).	88
1.1	HTaMoO ₆ , HTaWO ₆ , HNbMoO ₆ et HNbWO ₆	88
1.2	Phosphate de zirconium (α -ZrP et γ -ZrP).	92
2	Analyse thermogravimétrique (ATG).....	94

2.1	HTaMoO ₆ , HTaWO ₆ , HNbMoO ₆ et HNbWO ₆	94
2.2	Phosphate de zirconium (α -ZrP et γ -ZrP).	97
3	Etude par spectroscopie Raman des matériaux lamellaires.	99
3.1	HTaMoO ₆ , HTaWO ₆ , HNbMoO ₆ et HNbWO ₆	99
3.2	Phosphates de zirconium (α -ZrP et γ -ZrP).....	102
4	Conclusion.	103
5	Références.....	105

CHAPITRE 4 : ETUDE DE L'INTERCALATION ET DE L'ACIDITE DES MATERIAUX LAMELLAIRES 124

1	Intercalation d'amines.....	126
1.1	Evolution structurale.	126
1.1.1	HTaMoO ₆ et HTaWO ₆	126
1.1.2	Phosphate de zirconium (ZrP).	130
1.2	Quantification.....	133
1.2.1	HTaMoO ₆ et HTaWO ₆	133
1.2.2	Phosphate de zirconium (ZrP).	137
1.3	Caractérisation spectroscopique.....	139
1.3.1	HTaMoO ₆ et HTaWO ₆	139
1.3.2	Phosphate de zirconium (ZrP).	144
2	Intercalation de la pyridine.	147
2.1	Evolution structurale.	147
2.1.1	HTaMoO ₆ et HTaWO ₆	147
2.1.2	Phosphate de zirconium (ZrP).	149
2.2	Quantification.....	150
2.2.1	HTaMoO ₆ et HTaWO ₆	150
2.2.2	Phosphate de zirconium (ZrP).	152
2.3	Caractérisation spectroscopique.....	154
2.3.1	HTaMoO ₆ et HTaWO ₆	154
2.3.2	Phosphate de zirconium (ZrP).	157
3	Intercalation des dérivés de la biomasse.....	159
3.1	Intercalation à température ambiante.	160
3.1.1	Evolution structurale.....	160

3.2	Intercalation à température élevée.....	163
3.2.1	Evolution structurale de HTaMoO ₆	163
3.2.2	Evolution structurale de HTaWO ₆	166
3.3	Caractérisation spectroscopique.....	169
3.3.1	HTaMoO ₆ et HTaWO ₆	169
3.3.2	Phosphate de zirconium (ZrP).....	176
4	Conclusion.....	178
5	Références.....	180

CHAPITRE 5 : DÉVELOPPEMENT D'UNE NOUVELLE MÉTHODOLOGIE D'ANALYSE SPECTRALE..... 198

	Introduction.....	200
1	Caractérisation par Raman Operando pour le suivi de la réaction catalytique.....	200
2	Méthodologie de traitement spectrale.....	202
2.1	La méthode de rapport d'aire et d'intensité.....	205
2.2	La méthode de combinaison linéaire.....	210
3	Activité des différents catalyseurs.....	213
3.1	Influence de la pression sur la réaction.....	213
3.2	Conversion catalytique du 2,5-HDO avec Nb ₂ O ₅	214
3.3	Conversion catalytique du 2,5-HDO avec les oxydes lamellaires à base de niobium.	215
3.3.1	Conversion.....	215
3.3.2	Effet de la température.....	218
3.4	Conversion catalytique du 2,5-HDO avec les oxydes lamellaires à base de tantale.	220
3.4.1	Activité.....	220
3.4.2	Effet de température.....	220
3.5	Conversion catalytique du 2,5-HDO avec les oxydes lamellaires à base de phosphate de zirconium.....	221
3.6	Comparaison des catalyseurs.....	222
4	Spectroscopie Raman des catalyseurs actifs en cours de réaction.....	224
4.1	Analyse des bandes de réactif perturbées.....	224
4.2	Analyse des solides en cours de réaction.....	226
5	Comparaison des catalyseurs HM ₁ M ₂ O ₆	232

6	Conclusion.....	235
7	Références.....	238
	CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	256

Introduction Générale

La synthèse des composés chimiques d'intérêt économique nécessite souvent l'ajout d'un catalyseur. En effet, pour fabriquer de nouvelles molécules chimiques, les industriels sont en recherche active de nouvelles méthodes et techniques, permettant une réduction de consommation énergétique, temps réactionnel et l'utilisation de nouvelles matières premières, capables de diminuer les impacts écologiques et économiques de leur activité¹. L'objectif est de mener à bien ces missions qui restent parmi les douze principes de la chimie verte².

La catalyse reste l'outil pertinent capable de favoriser la production de composés d'intérêt économique et énergétique important dans des conditions plus douces (énergie). La catalyse homogène permet souvent d'atteindre une excellente activité catalytique avec une sélectivité importante vers les produits désirés³, mais des étapes de séparation et purification restent obligatoires pour ce type de procédé, car la réaction catalytique est effectuée en présence d'un catalyseur soluble dans le milieu réactionnel⁴.

La récupération difficile du catalyseur homogène représentant un inconvénient important d'un point de vue écologique, économique ou environnemental⁴, de nombreux catalyseurs solides ont été proposés comme alternative, facilement séparables du mélange réactionnel. La catalyse hétérogène est donc un moyen clé pour de multiples conversions, y compris notamment pour la valorisation de la biomasse. Les zéolites^{3,4}, les oxydes⁵, les oxydes mixtes^{6,7}, les résines échangeuses d'ions^{3,4} et les phosphates⁵, occupent un grand pourcentage des catalyseurs testés pour la conversion de la biomasse.

Les solides acides représentent une classe de matériaux d'importance centrale dans le traitement catalytique de la biomasse, mais ces derniers présentent également des limitations intrinsèques qui peuvent réduire leur activité catalytique, par exemple en présence d'eau⁸.

Les réactions catalysées par les solides acides dans l'industrie chimique sont illustrées. Le traitement catalytique de la biomasse est confronté à la transformation de substrats beaucoup plus grands et plus volumineux qui peuvent accéder à la mésoporosité de ces solides.

À partir des années 1940, divers solides acides ont été proposés pour la production de produits chimiques. La majorité de ces conversions s'effectue en phase gazeuse, dont les matériaux zéolithiques occupent une grande partie en raison de leurs grande sélectivité et stabilité thermique remarquable. De nos jours plus de 180 procédés industriels, tels que la déshydratation du 1,4-butanediol pour produire le tétrahydrofurane, l'hydrolyse des dissaccharides, la déshydratation du glucose en 5-hydroxyméthylfurfural, utilisent des

catalyseurs acides solides, notamment des zéolithes (HZSM-5), résine échangeuse d'ions, des oxydes métalliques supportés (WO_3/MoO_3) et les résines échangeuses d'ions.

Cependant en phase liquide ou en présence d'eau, la grande majorité des réactions catalytiques sont encore catalysées par des acides homogènes, tels que, l'acide chlorhydrique et acide sulfurique, en l'absence d'un catalyseur acide hétérogène hautement actif. L'innovation d'un catalyseur solide acide efficace en présence d'eau est particulièrement souhaitable du point de vue d'une chimie propre et durable. L'utilisation de l'eau comme solvant pour les synthèses organiques, est d'ailleurs l'objet de nombreuses recherches par son ininflammabilité et la non-toxicité comparée aux solvants organiques. Dans ce contexte, le développement d'un catalyseur acide solide tolérant à l'eau est essentiel pour les réactions de conversion de la biomasse. La biomasse est connue pour sa forte teneur en oxygène et ses structures complexes. La conversion de la biomasse passe par une étape préliminaire de dépolymérisation par hydrolyse de la lignine, hémicellulose et la cellulose, les constituants principaux de la biomasse pour une production de la bioénergie et de produits chimiques.

Divers aspects de la valorisation de la biomasse seront développés dans le chapitre 1. Pour une bonne conversion des dérivés de biomasse (saccharides, Glycérol, diol...), les catalyseurs solides choisis doivent avoir une forte acidité, être tolérants à l'eau et permettre un accès facile des réactifs aux sites actifs. Par ailleurs, les dérivés issus de la biomasse impliquent souvent la transformation de substrats volumineux qui nécessitent de larges porosités. Suite aux travaux de Domen et al.⁹ certains matériaux lamellaires sont apparus prometteurs du fait de leur forte stabilité et haute activité catalytique pour plusieurs réactions comme l'estérification de l'acide acétique en milieu aqueux. Une thèse effectuée au Laboratoire Catalyse et Spectrochimie (LCS) par Ghinwa Fayad¹⁰ a ainsi permis de comparer et classer différents oxydes lamellaires protonés à base de métaux de transition, tels que le HNbMoO_6 , HNbWO_6 et $\text{H}_2\text{W}_2\text{O}_7$ pour la conversion catalytique de molécules modèles comme les diols. Ses travaux ont mis en évidence l'influence du processus d'intercalation dans l'espace inter-couche de ces matériaux sur la conversion catalytique de molécules modèles comme les diols. Dans la conversion du 2,5-hexanediol, ces solides restent actifs en présence d'eau et sans aucune pré-activation catalytique, étape nécessaire à la plupart des autres catalyseurs solides acides. Ces travaux ont également montré que la spectroscopie Raman pouvait jouer un rôle notable dans la caractérisation des phénomènes catalytiques en phase liquide. Cependant, dans cette étude, le catalyseur était souvent étudié

ex-situ après extraction du milieu liquide réactionnel. Or le développement de la spectroscopie Raman comme outil d'analyse de la catalyse en phase liquide passe par une approche Operando.

Notre étude portera donc ici plus particulièrement sur le développement d'une méthodologie de caractérisation pour ces catalyseurs en phase liquide, basée sur la spectroscopie Raman, qui est adaptée pour suivre les matériaux en phase liquide ou en présence d'eau. Nous nous sommes intéressés, dans ce travail, à suivre directement le catalyseur en cours de réaction, afin de le caractériser à toutes les étapes de son fonctionnement.

Néanmoins, plusieurs aspects liés aux caractérisations des matériaux lamellaires doivent être analysés. En particulier, le processus d'expansion de l'espace inter-feuillet devrait être étudié de manière plus approfondie. Parallèlement, l'influence de la nature acide de ces oxydes lamellaires doit être corrélée aux résultats catalytiques. Notre étude a donc porté sur l'analyse par spectroscopie Raman de l'évolution de catalyseurs lamellaires en condition d'intercalation et de réaction. L'acquisition adaptée et le traitement des spectres du solide et du liquide a donc été développé, afin d'identifier des groupement chimiques responsables de l'expansion des feuillets lamellaires pour l'intercalation des espèces organiques et de suivre la cyclodéshydratation du 2,5-hexanediol en conditions operando.

Au-delà de l'amélioration des conditions d'analyse spectroscopiques, l'objectif de ce travail consiste également à comprendre les propriétés et le comportement des matériaux lamellaires acides envers différentes espèces organiques en phase liquide. Pour ce faire, plusieurs matériaux proches de HNbMoO_6 seront comparés, notamment les phases équivalentes à base de tantalates. Les propriétés structurales des matériaux HTaMoO_6 , HTaWO_6 , HNbMoO_6 et HNbWO_6 et de phosphates de zirconium seront d'abord comparées. Puis on étudiera leurs propriétés acides et leur capacité d'intercalation par l'adsorption de différentes molécules basiques. Afin de comprendre leur activité catalytique pour la conversion des diols, on a étudié l'intercalation des alcools et diols à différentes températures. L'activité catalytique a été évaluée pour la cyclodéshydratation du 2,5-hexanediol en 2,5-diméthyltetrahydrofurane. Pour ce faire, nous avons mis au point une méthodologie adaptée pour suivre la réaction et le catalyseur par spectroscopie Raman Operando.

Chapitre 1

Synthèse Bibliographique

1 Conversion catalytique des diols.

1.1 Intérêt économique et synthèse des diols.

Les diols sont des produits issus de la transformation de la biomasse lignocellulosique, ils présentent une chaîne de carbone linéaire telles que le 1,4-butanediol (BDO) et le 1,6-hexanediol (HDO). Ces produits sont considérés comme des produits à haute valeur ajoutée avec un prix allant de 2000 \$ à 4400 \$ dollars par tonne en 2019. Les monomères diols sont largement consommés dans la production d'une variété de polymères, en particulier les polyuréthanes, les polyesters et les polyamides tels que le nylon¹¹. Le 1,5-pentanediol (PDO) est également utilisé pour la synthèse des polyesters et des polyuréthanes. Il a été montré que ces polymères présentent une température de transition vitreuse et une viscosité plus faible. De plus, ces polyesters préparés à partir de PDO sont moins toxiques que ceux préparés à partir du BDO, en particulier dans la fabrication des jouets pour enfant, car le BDO est rapidement absorbé par l'organisme et métabolisé en acide hydroxybutyrique¹².

Le 1,6-HDO est un composé pétrochimique synthétisé par différentes réactions, dont l'estérification, l'hydrogénation et l'oxydation. Le procédé catalytique le plus courant pour la production du HDO débute par le vapocraquage du naphta en benzène, pour le transformer en cyclohexane par hydrogénation, le cyclohexane est ensuite oxydé en mélange de cyclohexanone et cyclohexanol^{13,14}. Le mélange de cyclohexanone et cyclohexanol peut être ensuite oxydé en 1,6-hexanedioïque, pour le transformer finalement en 1,6-HDO par hydrogénation^{15,16}. Dans un tel procédé chimique, une énorme consommation de HNO₃ conduit à la formation de (H)NO_x d'une manière excessive et non contrôlable avec une utilisation de matières premières fossiles non renouvelables¹⁷. Pour cela, de nouvelles voies pour la synthèse du HDO, basées sur l'utilisation de composés lignocellulosiques comme matière première renouvelable ont été développées. Toutes ces nouvelles voies chimiques développées par plusieurs chercheurs industriels et académiques semblent passer par la formation d'une espèce intermédiaire commune, le tétrahydrofurane-diméthanol (THFDM)¹⁸. L'hydrogénolyse du THFDM reste une étape clé pour la transformation de la cellulose en 1,6-HDO. En 1981, Faber a développé un procédé pour la synthèse du HDO en 3 étapes. (I) commençant par la dépolymérisation en phase aqueuse de la biomasse en 5-hydroxyméthylfurfural (HMF), (II) la transformation de HMF en tétrahydrofurane

diméthanol (THFDM) en utilisant comme catalyseur le Nickel de Raney, et finalement (III) hydrogénolyse du THFDM en 1,6-HDO sur un catalyseur à base de chromite de cuivre¹⁹. Les pourcentages de conversion en 1,6-HDO n'ont pas été discutés dans le brevet, tandis qu'une grande quantité d'humines est formée avec une faible conversion en HMF, inférieure à 9%. Ces dernières années, l'équipe de He a développé un nouveau procédé basé sur des réactions catalytiques en plusieurs étapes pour la conversion de cellulose en 1,6-HDO. La cellulose est dans un premier temps déshydratée en levoglucosenone (LGO) et HMF par l'action combinée du THF/H₂O et du H₂SO₄, puis le HMF et le LGO sont hydrogénés en tétrahydrofurane diméthanol sur le catalyseur Ni/SiO₂. Le 1,6-HDO est obtenu par hydrogénolyse du Lgol et du THFDM en 1,6-HDO via le catalyseur Pt-WO_x/TiO₂^{18,20}.

Comme vu précédemment pour le 1,6-HDO, le 1,5-pentanediol est également produit par hydrogénation des acides dicarboxyliques. En 2009, Tomishige et al. ont étudié pour la première fois l'hydrogénolyse directe du tétrahydrofurfuryle en 1,5-pentanediol à haute chimio sélectivité^{21,22}. Dans leurs travaux, ils ont procédé par la modification du Rh/SiO₂ par un agent promoteur de type ReOx, les conversions obtenues sur des Rh/SiO₂ modifiés étaient généralement plus élevées (86%). Ainsi les catalyseurs choisis ont évolué vers d'autres systèmes métalliques principalement constitués de rhodium supporté sur charbon combiné avec du Re ou du Mo, plus stables mais surtout plus actifs dans les conditions réactionnelles. Dans leurs travaux Dumesic et al. montrent que l'hydrogénolyse du THF sur des catalyseurs de type Rh-MoOx/C et Rh-ReOx/C donnent des conversions élevées avec des sélectivité en 1,5-Pentanediol qui atteignent 97%. Les auteurs expliquent que le clivage de la liaison étherique se produisant précisément aux jonctions de la liaison C-O la plus substituée^{21,23}.

1.2 Transformation des diols biosourcés.

1.2.1 Déshydratation totale.

La butadiène compte parmi les produits chimiques les plus importants, étant à la base d'une large variété de caoutchoucs synthétiques, poly(styrène/butadiène) utilisé comme matière première dans la fabrication des pièces en polyester pour piscines, cuves, pièces de carrosserie²⁴.

En 2014, la production du butadiène (BD) a été étudiée par plusieurs chercheurs^{6,25,26}. Makshina et al.⁶ ont détaillé le passage de la chimie classique aux nouveaux procédés pour

la production du butadiène. Dans leur revue ils se sont focalisés sur la synthèse de BD en utilisant comme réactif les butanediols et l'éthanol. Il existe d'autres voies pour la production du BD, à partir du charbon, de la biomasse, l'huile de schiste ou le gaz de schiste. Les procédés de transformation d'éthanol en BD ont été étudiés pendant plusieurs années, mais jusqu'à présent aucun processus de transformation n'est suffisamment efficace. Pour cela les industriels se sont engagés à la recherche de nouvelles voies pour la synthèse du BD.

La conversion catalytique de certains diols en C4, tels que le 1,4- ; 1,3- ; 1,2- ; 2,3-butanediol, a démontré l'existence de différentes nouvelles voies de synthèse du butadiène. Ces alcanediols ne nécessitent aucune activation d'une liaison C-H en position β d'un groupe hydroxyle, ni la formation d'une liaison C-C comme la dimérisation de l'éthanol par déshydratation, et en même temps ces alcanediols pourraient être les réactifs chimiques les plus adaptés pour la synthèse du BD²⁷.

La conversion des butanediols en BD semble être une alternative intéressante pour les industriels, plusieurs publications et brevets ont montré le grand intérêt pour cette nouvelle voie tout au long de ces dernières années. Wellman²⁸ a montré que l'utilisation d'un catalyseur complexe à base de phosphate d'aluminium (AlPO_4) à une température de 285°C pour la conversion du 1,3-butanediol en BD, améliore le rendement en produit jusqu'à 90%. En effet, les produits obtenus par le processus de déshydratation tel que le BD sont collectés à partir d'un condenseur refroidi à l'eau qui sert à la séparation facile de la fraction à haute température d'ébullition de ceux à bas point d'ébullition²⁸.

Ichikawa et coll.²⁹ ont évalué l'effet de plusieurs catalyseurs avec différentes propriétés acido-basiques, il a été constaté qu'une grande variété de produits de C1 à C5 sont formés. L'activité catalytique de ces solides était régie par leur acidité. La décomposition catalytique du 1,3-butanediol à l'aide du $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ conduit dans un premier temps à la formation des alcools insaturés (3-buten-2-ol, 2-buten-1-ol, 3-buten-1-ol), qui seront à leur tour déshydratés en 1,3-butadiène. Inversement, TiO_2 et ZrO_2 ont permis non seulement la déshydratation du 1,3-butanediol mais également une hydrogénation et déshydrogénation des alcools insaturés formés par déshydratation ce qui engendre la formation du méthanol, formaldéhyde, 3-buten-2-one, 2-butenal, 1-butanol et 2-butanol. Cette différence de réaction mise en jeu pour la conversion du 1,3-butanediol entre les différents solides utilisés a été expliquée par l'acidité non identique des catalyseurs utilisés, le $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ présentant l'acidité la plus élevée²⁹.

La conversion catalytique du butanediol a été largement étudiée depuis les années 1940, cependant, les différents procédés utilisés pour la valorisation du BDO possèdent d'énormes inconvénients, notamment les matières premières corrosives, des sous-produits indésirables voire. La conversion catalytique du BDO peut se faire via différentes voies selon les catalyseurs utilisés³⁰, tel que l'alumine³¹, les phosphates de sodium supportés sur de la silice $\text{Na}_3\text{PO}_4 / \text{SiO}_2$ ³², $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ³³. Vaidya et al.³⁴ se sont penchés sur la transformation du BDO également par résine échangeuse de cation comme acide fort. Ils affirment qu'un rendement en THF élevé a été obtenu par cyclodéshydratation³⁴. Le THF est connu comme étant un solvant de grand intérêt pour de nombreux polymères, et il est également utilisé dans la fabrication du poly(tetramethylene glycol). D'autres chercheurs ont étudié l'activité catalytique des zéolithes pour la déshydratation des BDO. D'après ces auteurs les zéolithes présentent une forte sélectivité pour la production du THF³⁵. Hunter et al.³⁶ ont évalué l'effet de la température lors de la conversion directe du BDO. A une température d'environ 200°C une conversion de 84% est obtenue, une augmentation de la température vers 350°C favorise la production du THF à 94% de conversion. De plus la sélectivité en THF augmente avec l'augmentation de la température³⁶. L'effet positif de la pression est rapporté dans les travaux de Richter et Vogel. Pour la conversion du 1,4-butanediol en utilisant l'eau en milieu réactionnel dans des conditions supercritiques. Les réactions sont réalisées dans un réacteur à écoulement tubulaire en continu sous pression (23-35MPa) à une température entre 300 et 400°C. Une augmentation de la pression de 23 à 30 MPa conduit à une augmentation des taux de conversion pour une température entre 300 et 380°C. Au-delà de cette pression, l'auto ionisation de l'eau pK_w diminue brutalement, ce qui peut expliquer la diminution du taux de conversion³⁷.

1.2.2 Déshydrogénation partielle.

Les alcools insaturés sont des produits chimiques à haute valeur ajoutée, utilisés par les industriels comme matières premières dans différents domaines tels qu'en médecine, agriculture, parfumerie et autres. Il existe différentes méthodes de synthèse des alcools insaturés rapportées dans plusieurs publications et brevets. Les procédés de synthèses sont divisés en six grandes catégories : (1) isomérisation d'époxyde, (2) oxydation d'oléfine, (3) réaction d'un formaldéhyde a une oléfine, (4) réduction d'un carbonyle insaturé, (5)

l'estérification d'un halogénure d'allyle et enfin (6) l'estérification d'un alcanediol à l'aide d'un acide carboxylique suivie d'une décomposition.

Plusieurs solides acides tels que la silice-alumine, l'alumine, l'oxyde de titane et l'oxyde de zirconium ont été utilisés dans les études d'Ichikawa et Satoshi^{29,38}, portant sur la conversion catalytique du BDO, un large éventail de produits chimiques ont été obtenus. Dans le cas d'oxyde de titane et la zircone à une température de 350°C, le 1,3-BDO se transforment en acétone et acétaldéhyde. Le 1-butèn-1-ol, quant à lui, très réactif et se transforme en 1,3-butadiène par déshydratation. Sur la silice alumine à 250°C, une grande conversion vers le butadiène a été obtenue avec une faible quantité de 3-butén-1-ol détecté, du fait de sa faible réactivité par rapport à d'autres alcools insaturés (1-butén-3-ol et 2-butén-4-ol). Ce type de catalyseur ne montre aucune sélectivité envers les alcools insaturés. Il a été montré que la conversion catalytique des diols est fortement liée aux propriétés acido-basiques des catalyseurs utilisés. L'oxyde de cérium faiblement basique a également été utilisé en phase gazeuse pour la conversion d'alcanediols. Le 1,3-butanediol est facilement déshydraté en 3-butén-2-ol et en trans-2-butén-1-ol avec une quantité de sous-produits, tels que le 3-butén-2-one, butanone, cis-2-butén-1-ol, et 3-butén-1-ol a une température de 325°C³⁸⁻⁴³.

Les auteurs ont comparé l'activité catalytique de CeO₂ à différentes températures de calcination, la sélectivité en alcools insaturés désirés augmente avec l'augmentation de la température de calcination^{40,41}. Par exemple, dans le cas des oxydes calcinés à des températures aussi élevées que 1000°C, la conversion et la sélectivité augmente. En effet cette température de calcination permet d'augmenter la taille des cristaux, ce qui favorise l'exposition des plans (111) de la structure cristalline riche en site actif (déficit d'oxygène) au lieu des plans (100) et (110) faibles en sites actifs. Ces changements structuraux permettent une conversion catalytique élevée à la surface du catalyseur.

Le système s'est avéré également sélectif envers les molécules symétriques. Ainsi pour la réaction de 1,3-propanediol et le 2,4-pentanediol, seuls le 2-propen-1-ol et le 3-penten-2-ol ont été détectés comme produits finaux. Satoshi et al.⁴² ont étudié d'autres réactifs, comme le 2-méthyl-1,3-propanediol. La réactivité de ce diol était beaucoup plus faible par rapport au 1,3-butanediol à cause d'une substitution alkyle en position 2 des 1,3-alcanediols, une sélectivité faible envers le 2-méthyl-2-propène-1-ol a été observée avec une formation du 1-propanol et de propène-1-ol. La formation de ces deux composés semble être liée à une rupture de la liaison C-C.

D'autres études ont montré que la transformation du 1,4-butanediol en 3-butène-1-ol est également possible. Différents catalyseurs ont été utilisés tels que le CeO_2 ⁴⁰, In_2O_3 ^{44,45}, Ln_2O_3 ^{29,46-48}, ZrO_2 ⁴⁹ et le ZrO_2 modifié^{45,50-52}. Qian Zhang et al.⁵¹ ont synthétisé une série acido-basique de catalyseurs d'oxydes de zirconium modifiés CaO-ZrO₂ bifonctionnels, qui ont été évalués en phase gazeuse pour la déshydratation du 1,4-butanediol. Différentes teneurs en CaO ont été utilisées avec une variation de température de calcination allant de 500 à 800°C. Une conversion de 94% avec une sélectivité de 68,9% a été obtenue sur des catalyseurs calcinés à 650°C, présentant une densité basique élevée due à la formation d'une liaison Ca-O-Zr après ajout de CaO. Cette réactivité élevée est liée à la coexistence des sites acides et basiques situés en surface du catalyseur.

1.2.3 Condensation des diols.

La réaction entre les diols et les diacides ou esters reste une voie conventionnelle pour la synthèse des polyesters. Dans ce processus de conversion, il est nécessaire que les conditions du procédé soient minutieusement ajustées, à savoir le taux d'humidité des réactifs, le flux de gaz entrant, la température et le rapport molaire des monomères. Une évaporation incontrôlée des réactifs peut se produire facilement à des températures élevées, ce qui entraîne une distribution inappropriée des groupes terminaux⁵³.

Une nouvelle méthode a été proposée comme une alternative à l'estérification classique : l'estérification oxydante. Cette méthode ne nécessite pas d'éliminer des sous-produits de condensation ou l'utilisation d'un activateur coûteux et toxique⁵⁴. En 2006 Hayashi et al.⁵⁵ ont étudié l'estérification oxydante d'un mélange d'éthylène glycol (EG) et de méthanol en phase liquide sur des nanoparticules d'or supportées sur des oxydes métalliques. L'effet du rapport molaire MeOH / EG a été examiné : une conversion de 62 à 63% a été obtenue avec une sélectivité de 88% vers les glycolates de méthyle (MGC) à 90°C après un temps de réaction de 6h. Cette nouvelle voie a également été utilisée pour la synthèse des $\text{R}(\text{CH}_2)_{n-1}\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{R}$ avec une seule fonction hydroxyle $\text{R}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ dans un procédé d'auto estérification⁵⁶

1.3 Synthèse du diméthyltétrahydrofurane.

Le 2,5-diméthyltétrahydrofurane (DMTHF) est connu comme étant un composé organique à haute valeur ajoutée avec des caractéristiques chimiques intéressantes. Ce dernier présente une température d'ébullition de l'ordre de 92°C avec une densité énergétique et une solubilité en eau similaire à celle du 2,5-diméthylfurane (DMF) ce qui fait de lui un précieux solvant organique. De plus, comme le DMTHF est un composé saturé, il présente également une bonne stabilité de stockage et de transport et constitue donc un meilleur candidat pour un carburant liquide⁵⁷.

La synthèse du DMTHF a été abordée dans un nombre très limité de travaux. Néanmoins, plusieurs études parmi ces recherches ont étudié la production du DMTHF à partir de l'hydroxyméthylfurfural (HMF) et de la biomasse. En 2010 et 2012, deux études réalisées par Yang et son équipe ont révélés la possibilité de production DMTHF à partir des dérivés de la biomasse. Cette conversion a été réalisée en une seule étape à l'aide d'un catalyseur homogène, constitué de chlorure de rhodium RhCl_3 et un agent déshydratant, sous pression d'azote à une température entre de 80° et 160°C, avec un rendement en DMTHF de plus de 80%^{57,58}. Cependant, il est facilement compréhensible que la durabilité et le prix des catalyseurs utilisés dans ces procédés est un point primordial pour la généralisation du procédé. Trois ans plus tard une autre alternative a été proposée pour la première fois pour la synthèse du DMTHF à partir du fructose en utilisant un catalyseur hétérogène. Dans ce travail Jackson et al ont utilisé comme catalyseur hétérogène le platine supporté sur du carbone sulfuré à une température de 175°C en agitation et sous pression d'hydrogène. Il a été remarqué que la sélectivité a été grandement améliorée en utilisant l'éthanol comme solvant, une sélectivité de 50% en DMTHF a été obtenue pour 95% de conversion dans l'éthanol contre 9% dans l'eau. Cependant les auteurs ont constaté également que le catalyseur se désactive complètement après réaction et devient non réutilisable⁵⁹.

Le HMF a également été étudié comme réactif pour la production du DMTHF à l'aide de catalyseurs métalliques, d'un réacteur sous flux à haute pression et du 1-propanol comme solvant. Six catalyseurs métalliques ont été comparés durant cette étude (Pt, Pd, Ir, Ru, Ni et Co) dans le propanol sous pression de H_2 à 180°C. Cette étude a montré qu'en général les catalyseurs métalliques à base de métaux nobles sont plus actifs et particulièrement le Pd qui

permet une conversion de l'ordre de 55%. Contrairement aux métaux nobles un rendement inférieur à 9% a été obtenu dans le cas du Ni et Co supportés⁶⁰.

Il existe également d'autres procédés pour la conversion des polyalcools en furanes. Dans ces études la déshydratation intramoléculaire du 2,5-hexanediol en 2,5- diméthylTHF a été réalisée en utilisant des catalyseurs acides homogènes comme les acides sulfurique ou phosphorique, ou des chlorures métalliques comme PdCl₂ ou AlCl₃⁶¹.

Bien que ces procédés présentent des rendements élevés, de nouveaux types de catalyseurs hétérogènes peuvent être utilisés pour la production de DMTHF, notamment pour des raisons environnementales.

Parmi ces nouveaux oxydes, on trouve les oxydes lamellaires qui ont été récemment utilisés pour la conversion des dérivées de biomasse, et particulièrement pour des réactions de déshydratation telles que celles impliquant le glycérol et les diols. Nous pouvons citer particulièrement le HNbMoO₆, qui catalyse l'épimérisation des sucres dans l'eau (Takagaki et al^{62,63}).

Des matériaux similaires ont été étudiés pour la déshydratation du 2,5-hexanediol (2,5-HDO) en phase liquide par Fayad et al⁶⁴. En présence de HNbMoO₆, le 2,5-HDO est déshydraté à 100% après 3h à 120°C avec 100% de sélectivité envers le DMTHF. Le même procédé a été utilisé avec le HNbWO₆, mais le HNbWO₆ est moins actif et moins sélectif⁶⁴.

Cependant, on se basant sur l'ensemble des études effectués jusqu'à présent, la préparation de DMTHF n'en est encore qu'à ses débuts. Une recherche plus approfondie est nécessaire dans ce domaine.

2 Catalyseurs utilisés pour la conversion des alcools ou diols.

2.1 En présence des Zéolithes.

Les zéolithes sont des matériaux parfaitement cristallins d'aluminosilicates microporeux hydratés très utilisés en catalyse hétérogène et notamment pour la conversion des hydrocarbures grâce à leur propriété acide remarquable sous forme protonée⁶⁵⁻⁶⁷. Ces aluminosilicates présentent une architecture particulière de canaux et cavités interconnectés,

résultant d'un arrangement tridimensionnel poreux et régulier constitué de tétraèdre d'oxyde d'aluminium et de d'oxyde de silicium⁶⁸. Cette structure particulière confère différentes propriétés tels que, échangeurs de cation, tamis moléculaires, adsorbant et solide d'acidité modulable.

En catalyse, les zéolithes peuvent être ajustées dans le but d'améliorer leur performance catalytique. Il est souvent nécessaire d'adapter en fonction de la réaction visée l'acidité des zéolithes par différents traitement effectués après ou en cours de synthèse. La présence des sites acides de Bronsted influence en particulier leur activité catalytique pour des réactions de déshydratation. Plusieurs réactions ont été proposées comme réactions modèles pour la caractérisation non seulement du type d'acidité mais également la force des sites actifs présents dans les zéolites. Parmi ces réactions on trouve l'isomérisation ou le craquage des alcanes ou des aromatiques qui nécessitent dans la plupart du temps la présence des sites acides Bronsted très forts. La conversion de l'éthylbenzène en benzène et en diéthylbenzènes a été mise en jeu comme réaction modèle pour la détermination du nombre des sites acides forts et l'identification de la taille des pores⁶⁹. La transformation des alcools a également été étudiée plusieurs fois pour la localisation des sites acido-basiques. Pour cela, différents alcools de taille moléculaire variable tels que les 2-methyl-2-pentanol, 1-butanol et cyclohexanol, ont permis de distinguer les sites présents en surface interne de ceux présent sur la surface externe⁷⁰⁻⁷². Les alcools peuvent être convertis par déshydratation ou déshydrogénation.

Une étude effectuée par Duprez⁷³ pour la conversion de cyclohexanol, confirmée avec d'autres réactifs alcools^{74,75}, montre qu'en général la déshydratation d'un alcool est liée à la présence des sites acides de Bronsted voire Lewis, tandis que pour une réaction de déshydrogénation, la conversion est catalysée par une paire de sites acides et basiques.

La réaction de synthèse de l'éthylène glycol (EG) à partir des dérivés de la biomasse est accompagné par la formation du 1,2-propanediol (PDO) et du 1,2-butanediol (BDO) avec une sélectivité dépassant les 5% en raison de réactions secondaires. Ces espèces chimiques constituent un mélange réactionnel complexe et difficile à isoler par distillation à cause de leur température d'ébullition très proche. Pour cela Ai et al.⁷⁶ ont étudié la possibilité de conversion du PDO et BDO par déshydratation totale et sélective à l'aide des zéolithes H- β vers des produits plus volatils. Ce processus de déshydratation consiste à la dissociation de la liaison CO des diols pour former des aldéhydes facilement séparés du mélange

réactionnel. Afin de favoriser cette dissociation, les auteurs ont modulé l'acidité des zéolites par échange d'ions à l'aide du Li_2CO_3 , ce qui a entraîné une élimination totale des réactions secondaires d'acétalisation et d'oligomérisation causées par les sites acides faible et une présence unique des sites acides de Brønsted forts ($\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$) responsables de la conversion des diols.



Figure 1: Réaction de transformation du BDO et de PDO par déshydratation.

D'autres exemples sont mentionnés dans la littérature, comme la déshydratation du 1,4 et 2,3-butanediol en présence de ZSM5. ZSM-5 a démontré une grande capacité de synthèse du THF à partir du 1,4 butanediol, et de butanone à partir du 2,3-butanediol. Le H-ZSM-5 présentait l'activité catalytique la plus élevée avec une sélectivité de 100% en THF, tandis que la meilleure conversion en butanone est obtenue avec un ratio Si/Al de 360. Dans les deux cas, les auteurs ont signalé que l'activité catalytique du catalyseur était gouvernée par la taille de ses pores et la présence des sites acides forts capable de protoner les groupement hydroxyles des diols^{35,77}. Cependant il a été remarqué que l'utilisation des zéolithes en catalyse est toujours accompagnée par la formation de coke responsable de leur désactivation, ce qui implique une étape de régénération continue dans des conditions hydrothermales sévères allant jusqu'à 800°C. Dans ces conditions les zéolithes deviennent instables et inactives en raison de la désalumination.

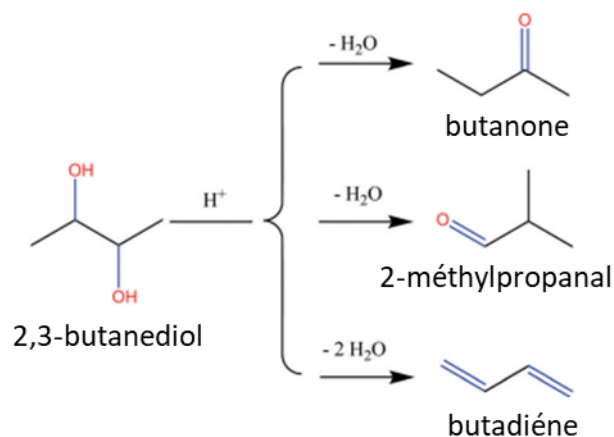


Figure 2: Les principaux produits de la déshydratation du 2,3-butanediol.

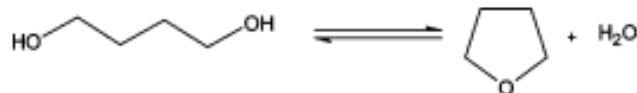


Figure 3: Réaction de transformation du BDO en THF.

2.2 Oxydes métalliques.

De nombreux oxydes métalliques (Al_2O_3 , ZrO_2 , WO_3 , Nb_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2), ont été étudiés comme support de catalyseurs hétérogène, simples ou mixtes pour la valorisation de la biomasse. Le TiO_2 et Al_2O_3 se sont révélés être des supports du platine particulièrement utiles pour la conversion de l'éthylène glycol (diol) en milieu aqueux⁷⁸. Les auteurs indiquent que cette conversion est due au pouvoir bifonctionnel du catalyseur. L'éthylène glycol est transformé dans un premier temps par déshydratation en acétaldéhyde. Cette déshydratation est catalysée par la présence de sites acides de Brønsted à la surface du support. Une deuxième et dernière étape s'intervient pour l'hydrogénation de l'acétaldéhyde en éthanol via le platine. Ces catalyseurs ont une bonne stabilité thermique et une efficacité catalytique élevée, notamment en raison de la présence à la fois de sites acides de Lewis et de Brønsted en surface.

L'oxyde de zirconium (ZrO_2) est utilisé comme catalyseur acide pour différentes réactions, telle que la transestérification mais cette acidité est grandement augmentée après réaction avec du H_2SO_4 pour donner la zircone sulfatée SO_4^{2-} / ZrO_2 ⁷⁹. La température de calcination influence ainsi les propriétés catalytiques de ces oxydes et sa cristallinité. Après calcination à 900°C, la zircone sulfatée présente une sélectivité de 59% envers le 3-buten-2-ol à partir du 2,3-butanediol après 5h de réaction^{80,81}.

Nb_2O_5 est un oxyde stable présentant une acidité forte ($H_0 \leq -5,6-8,2$)^{82,83} comparable à celle du H_2SO_4 . Il contient 2 types d'acidité. Les groupements hydroxyles (-OH) présents à la surface des polyèdres de Nb_2O_5 agissent comme des sites acides de Bronsted (bande Raman à 550-750 cm^{-1}), tandis que les sites de Lewis sont dus à la présence des tétraèdres NbO_6 avec une forte distorsion ($Nb=O$), (bande Raman à 800-1000 cm^{-1}). Cette acidité rend le solide plus actif, catalysant ainsi plusieurs types de réactions chimiques⁸⁴. De plus, l'acidité de Nb_2O_5 évolue progressivement dans un milieu aqueux contrairement à d'autres oxydes métalliques qui se désactivent complètement dans un milieu humide⁸⁵. La force d'acidité de l'oxyde de niobium reste modulable par déshydratation complète ou partielle du solide, selon la température de calcination.

A cet effet, plusieurs études ont démontré son efficacité catalytique pour des réactions d'isomérisation⁸⁶, déshydratation⁸⁷, alkylation⁸⁸ et l'estérification⁸⁹ et ainsi que de réelles applications en catalyse hétérogène pour la conversion de la biomasse⁹⁰. L'acidité de $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ peut être modulée en fonction de la température de calcination et la nature des phases présentes à chaque température de calcination (hexagonal ou orthorhombique)^{83,91,92}. Une relation directe entre l'abondance des sites acides de Brønsted déterminée par adsorption/désorption de lutidine à 523 K et le taux de conversion du propan-2-ol par déshydratation a été observée par V. Lebarbier et al.⁹³. Il est également nécessaire de prendre en considération l'effet de température de réaction. Récemment G. Cheng et al.⁹⁴ ont étudié la conversion du 2,3-butanediol en phase gaz, à une température allant de 220°C à 260°C sous pression atmosphérique, après une étape de traitement du solide acide sous azote pendant 2 h à 300°C. Cette réaction implique un processus séquentiel avec la 1,2-élimination de molécule d'eau pour former dans un premier temps 3-butén-2-ol puis après une 2^e déshydratation, on obtient le produit final 1,3-butadiène. La conversion du 2,3-butanediol augmente en fonction de la température avec une sélectivité de 80% vers le butadiène et deux autres produits à une température de réaction de 260°C⁹⁴.

2.3 Les oxydes mixtes.

Au-delà des oxydes simples, les oxydes métalliques binaires ont été étudiés en raison de leurs acidité modulable. La plupart de ces matériaux tels que $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ et WO_3/SnO_2 présentent une acidité de $\text{H}0 \leq -3,0$. Ils ont été utilisés pour différentes réactions catalytiques, telles que l'isomérisation du butène, déshydratation du 2-butanol et l'hydratation de l'éthylène⁹⁵. En 2010, Tao et al.⁹⁶ ont montré que l'activité catalytique de ces matériaux pour la déshydratation du glycérol reste relativement faible, avec une conversion catalytique qui n'excède pas les 30%. Après une caractérisation bien détaillée de la structure poreuse, il a été démontré que la taille des pores avait un effet significatif sur la sélectivité en acroléine⁹⁶.

La zircone est un catalyseur industriel thermiquement stable et caractérisé par des sites acides de force modérée. Dabbagh et Zamani ont utilisé des oxydes mixtes alumine-zircone (préparés avec une méthode sol-gel) pour la déshydratation du 2-octanol et du 1,2-diphényl-2-propanol en alcènes⁹⁷. La cyclodéshydratation en phase aqueuse de 1,4-BDO entraîne la formation du THF en utilisant des oxydes mixtes $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Le rendement maximum en THF obtenu était de 97,1% à une température de 200-220 °C et un temps de réaction de 3h⁹⁸.

Les oxydes de terres rares (OTR) présentent également une forte activité catalytique. Les OTR sont généralement utilisés pour la déshydratation des monoalcools pour produire des alcènes. Dans la conversion des alkanediols, l'activité catalytique dépend fortement de la structure et la surface des OTR^{39,40,46,47}: les OTR à structure cubique de bixbyite et fluorite sont sélectifs pour la formation d'alcools insaturés. Les catalyseurs calcinés à haute température (800°C) (Tb_4O_7 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 et Yb_2O_3) présentent une sélectivité supérieure à 85% pour la déshydrogénation du 1,4-butanediol en 3-butén-1-ol⁴⁷. In_2O_3 avec la structure bixbyite a également montré une activité catalytique stable pour la déshydrogénation des diols avec une sélectivité supérieure à 70%⁴⁴. Lors de la déshydratation du 1,5-pentanediol en 4-pentén-1-ol en utilisant Sc_2O_3 , Yb_2O_3 et Lu_2O_3 comme catalyseur solide. Les catalyseurs en structures bixbyites ont montré une forte activité catalytique pour la déshydrogénation du 1,5-pentanediol alors que pour les OTR à structure hexagonale la conversion était à moins de 30%⁹⁹.

2.4 En présence des résines échangeuses d'ions.

Les résines échangeuses d'ions comptent parmi les catalyseurs acides attrayants, qui présentent une activité catalytique et une stabilité mécanique intéressante à faible coût. Ces résines ont des propriétés ajustables en fonction du monomère, du degré de polymérisation et des groupes fonctionnels greffés dans la structure du polymère. De plus leurs structures macroporeuses présentent une surface spécifique élevée avec de larges pores qui se forment pendant la polymérisation^{100,101}. La présence de ces grands pores permet aux molécules volumineuses comme les sucres de diffuser dans leur structure afin d'accéder facilement à leurs sites acides. Ces catalyseurs polymériques, se sont avérés être facilement récupérables et réutilisables, mais peuvent également rencontrer des problèmes de performance dus à la lixiviation des sites acides^{100,101}.

Plusieurs types de résine telles que, l'Amberlyst, la Purolite et le Nafion, ont été utilisés pour des réactions de déshydratation de furanes avec des cinétiques variables. Ces polymères sulfonés présentent une forte acidité de Brønsted, une activité élevée et des caractéristiques structurales hydrophobes¹⁰². Mittal et al.¹⁰³ ont comparé l'activité catalytique de Purolite CT275 et Nafion NR50 dans des systèmes biphasiques MIBK pour convertir le pentose en furfural. Contrairement aux résines échangeuses d'ion classiques, qui ne sont stables qu'à des températures inférieures à 150°C, la Purolite et le Nafion ont montré une stabilité thermique plus importante à 180°C et 200°C respectivement. Les rendements les plus élevés ont été obtenus pour un rapport volumique organique / aqueux de 2 : 1 en 170°C pendant 20 min. Le système biphasique MIBK/H₂O a permis d'obtenir une conversion en furfural de l'ordre de 80% pour les catalyseurs Purolite et 78% pour les Nafion, bien que le système Nafion a été utilisé avec une charge 8 fois supérieure à celle du Purolite. L'utilisation d'une charge massique faible du catalyseur Purolite est attribuée à la concentration élevée des H⁺ par rapport au Nafion¹⁰³, qui malgré ses propriétés acides fortes, avait une surface spécifique totale faible qui limitait ses performances catalytiques¹⁰⁴. Les rendements en furfural étaient similaires à ceux obtenus en utilisant du H₂SO₄ (0,05 M), ce qui permet le remplacement des catalyseurs homogènes. Cependant, lors de leur réutilisation le rendement en furfural

diminue de plus de 50%, ce qui peut être attribué à un blocage de l'accessibilité aux sites acides¹⁰³.

3 Matériaux lamellaires

3.1 Généralités sur les matériaux lamellaires.

Depuis 1936, date de la première utilisation des matériaux lamellaires en pétrochimie pour les procédés d'hydrocraquage par traitement acide des solides lamellaire cationiques^{105,106}, d'autres matériaux lamellaires ont été élaborés, comme les hydroxydes doubles et les oxydes lamellaires pour des applications photocatalytiques.

Les oxydes lamellaires ont des applications potentielles dans de nombreux domaines. En effet, ces matériaux peuvent être définis en tant que matériau cristallin, constitués par une combinaison de couches tétraédriques et octaédriques^{107,108}, modifiables par divers moyens tels qu'en modulant la charge inter-feuillet, par intercalation, exfoliation, etc. En général, dans une structure lamellaire les feuillets adjacents sont liés entre eux par des liaisons électrostatiques faibles, alors que l'organisation particulière entre les atomes de la même couche est assurée par des liaisons fortes de type iono-covalentes¹⁰⁹. La neutralité électrique de ces matériaux est assurée par des ions cationiques inter-feuillets (oxydes lamellaires cationiques)¹¹⁰ ou par des anions hydroxydes doubles lamellaires¹¹¹. Il faut également noter que la structure de ces matériaux reste flexible selon la nature des cations, la stœchiométrie des couches, l'eau adsorbée et la séquence d'empilement des couches. Un tel réseau peut donc être intéressant pour des applications en catalyse hétérogène notamment en phase liquide.

3.2 Matériaux lamellaires : Hydrotalcite (HT).

Les hydroxydes doubles lamellaires, également nommé hydrotalcites ou les argiles anioniques, sont des composés homogènes mixtes de structure lamellaire¹¹²⁻¹¹⁴. Ils sont représentés généralement par la formule suivante : $[M^{(II)}_{1-x}M^{(III)}_x(OH)_2]^{x+} [X^{m-}_{x/m.nH_2O}]^{x-}$, le $[M^{(II)}_{1-x}M^{(III)}_x(OH)_2]^{x+}$ représente les couche de type Brucite, et le $[X^{m-}_{x/m.nH_2O}]^{x-}$ représente la composition d'espace interfeuillets. Les cations métalliques divalents et trivalents constituant les LDH, appartiennent généralement à la troisième et quatrième ligne

du tableau périodique (cations divalents : Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn), (cations trivalents : Al, Mo, Fe, Co, Cr, Ga)^{111,115,116,116-118}. L'empilement des couches peut être réalisé de deux manières, conduisant à deux polytypes avec une cellule hexagonale ou une cellule rhomboédrique, dont les cation sont localisés dans les feuillets du système et les anions occupent l'intermédiaire du LDH^{119,120}. Parmi les propriétés attractives des LDH, on peut citer leur acidité modulable, une bonne stabilité thermique et leurs fortes capacités d'échanges ioniques.

Un grand nombre de LDH constitués de différents M^{2+} et M^{3+} peuvent être préparés par plusieurs méthodes, cette variété métallique M^{2+} et M^{3+} conduit à des LDH de fonctionnalités modulables. Quelques métaux photo-actifs tels que Li^+ , Zr^{+4} , Sn^{+4} et Ti^{+4} peuvent être également utilisés pour remplacer en partie M^{2+} et M^{3+} ce qui permet de réduire ou augmenter la charge positive globale. Cette modification permet au LDH d'être utilisé également comme catalyseur photo catalytique pour l'élimination de polluant organique ou oxydation d'eau en utilisant l'UV ou la lumière solaire comme source d'irradiation^{112,116,121}.

L'acidité des LDH n'est pas seulement liée à l'acidité des cations métalliques localisés dans les couches lamellaires, mais également en forte relation avec les anions des couches intermédiaires¹²². En général les LDH composés d'anions simple de type NO_3^- ou CO_3^{2-} présentent une faible acidité. Cependant, une génération de site acide forts peut être réalisée par l'intercalation de composé inorganique tel que des polyoxometallates de type Keggin ou Wells–Dawson dans l'espace inter lamellaire. Cette modification d'acidité leur permet d'être actifs pour des réactions de déshydratation.

Les LDH contiennent de nombreux groupement hydroxyles et cations dans les couches inter lamellaires, qui peuvent être libérés facilement ou se décomposer en oxydes métalliques dérivés à des températures élevées¹¹⁴. Après chauffage ou calcination, il est possible de produire des oxydes métalliques dérivés de compositions diverses. Ces matériaux dérivés ont été largement utilisés comme catalyseurs pour de nombreux procédés. La structure des LDH est généralement détruite à une température au-dessus de 500°C.

Un grand nombre de travaux a été réalisé pour l'oxydation sélective de 5-(hydroxyméthyl)furfural (dérivé de la biomasse) en 2,5-diformylfuran (DFF)^{123,124}. Des oxydants classiques tels que, $BaMnO_4$ et $NaOCl$ ont été utilisés pour ce genre de réaction, cependant il a été montré que ces composés se solubilisent facilement dans les phases aqueuses, ce qui rend leur recyclage difficile. Pour obtenir un procédé chimique plus

respectueux de l'environnement, Ebitani et al^{125,126} ont développé une nouvelle voie de conversion à base de Ru supporté par le LDH pour une transformation sélective du HMF en DFF dans des conditions douces en présence d'oxygène. Les auteurs ont également démontré que l'ajout d'Amberlyst-15 acide au système catalytique permet la formation de DFF cette fois-ci à partir du Fructose avec une conversion de 98% et une sélectivité de 25%. Cette conversion est le résultat d'une déshydratation du fructose en HMF en présence d'Amberlyst acide suivie d'une succession de réactions d'oxydation séquentielles One-Pot en présence de Ru.

Les oxydes métalliques dérivés de LDH (DMO) ont également été testés pour la conversion du furfural en multiples produits chimiques de haute valeur ajoutée. DMO présente des propriétés acido-basiques modulables, ainsi qu'une dispersion uniforme des cations métalliques dans les couches de type brucite. Cela fait des DMO des supports ou des candidats idéaux pour la préparation de catalyseurs métalliques supportés par une simple réduction. Kai et al¹²⁷⁻¹²⁹ ont préparé une série de matériaux DMO contenant Cu²⁺ pour une hydrogénation sélective du furfural. Les catalyseurs dérivés de CuCr-LDH présente une sélectivité élevée pour la synthèse de l'alcool furfurylique, tandis que pour le Cu-Fe-LDH, le produit majeur de la conversion était le 2-méthylfurane. Le rapport Cu²⁺/Fe³⁺ et Cu²⁺/Cr³⁺ ainsi que la température de réaction avaient un effet crucial sur le rendement et la sélectivité envers le produit cible. Les bonnes conversions et sélectivités ont été obtenues à des ratios égaux à 2 pour Cu²⁺/Fe³⁺ et Cu²⁺/Cr³⁺. Ceci a été expliqué par la dissociation préférentielle du dihydrogène après adsorption du groupement carbonyle C=O du réactif à la surface du catalyseur, le Cu²⁺ responsable de cette hydrogénation a été réduit en Cu⁰. Dans le cas du Cu²⁺/Fe³⁺, la présence des sites acides dans le catalyseur Cu-Fe explique la déshydratation de l'alcool furfurylique en 2-méthylfurane. Ceci confirme que les propriétés acido-basiques des supports contribuent fortement aux performances catalytiques et à la sélectivité du catalyseur.

3.3 Matériaux lamellaires à base d'oxyde métallique.

Les oxydes métalliques en couches comme Cs_{0.7}Ti_{1.825}O₄, KCa₂Nb₃O₁₀, K_{0.45}MnO₂, K₄Nb₆O₁₇, RbTaO₃, KTiNbO₅ et Cs_{6+x}W₁₁O₃₆ sont tous constitués de feuillettes chargées négativement de MO₆ (M= Ti, Nb, Mn, Ta, W) unités octaédriques et cations de métaux

alcalins (K^+ , Rb^+ , Cs^+) occupant l'espace intercouche. Les propriétés d'échange d'ions et d'intercalation facilitent le processus de modification chimique de la composition de l'espace intercouche à température ambiante. Alors qu'un bon nombre de ces oxydes en couches sont utilisés dans le fractionnement photocatalytique de l'eau, certains sont capables de réactions redox réversibles et trouvent donc une application dans le stockage d'énergie.

3.3.1 Les Orthophosphates de zirconium (ZrP).

Les phosphates de zirconium (ZrP) ont attiré l'attention par leur caractère acide, leur pouvoir d'intercalation et leur propriété d'échange cationique. Leurs dérivés à structure bien contrôlée peuvent être obtenus par simple modification à l'aide de l'intercalation de molécule organique et inorganiques tels que, $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ ¹³⁰, polyaniline¹³¹ et Hexaminecobalt (III)¹³². Ces dérivés trouvent leurs applications en différents domaines tels qu'en catalyse, photochimie, sorption des ions toxiques et échangeurs d'ions.

L'élaboration de ZrP a évolué chronologiquement. Avant 1960, tous les phosphates de zirconium ont été obtenus sous forme de gels amorphes de compositions variables. Cette forme amorphe est obtenue par interaction d'acide phosphorique ou phosphate soluble avec un sel de zirconium soluble^{133,134}. Après plusieurs publications Clearfield et Stynes¹³⁵ en 1964 ont finalement montré que le phosphate de zirconium pouvait être formulé par $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$. Les mêmes auteurs sont parvenus pour la première fois à élaborer un composé cristallin par un chauffage à reflux. Par la suite, la structure du composé cristallin a été résolue et affinée pour dévoiler un composé de structure lamellaire¹³⁶. Une deuxième structure de forme également lamellaire a été découverte¹³⁷, le composé ZrP peut se présenter alors sous deux phases cristallines : $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ désigné par α -ZrP et $Zr(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$ désigné par γ -ZrP. D'autres méthodes de synthèse influent sur le taux de cristallinité par ajout d'acide fluorhydrique¹³⁸.

Les structures stables les plus étudiées des deux variétés de phosphate (α -ZrP et γ -ZrP) se différencient par la molécule contenue dans les espaces inter-couches ainsi que par la nature de liaisons des feuillettes au sein de leurs structures. La distance inter lamellaire de la phase α -ZrP est environ 7,64 Å alors que pour la phase γ -ZrP est égale à 12,41 Å, les 2 phases cristallisent dans une maille monoclinique avec un groupe d'espace différent P21/n et P21 respectivement.

α -ZrP a été utilisé comme catalyseur acide pour un certain nombre de procédés chimiques, y compris la déshydratation des dérivées de biomasse, la déshydrogénation, l'oxydation, l'hydrogénation, l'hydroxylation, l'alkylation¹³⁹. Ce type de réaction peut être réalisé par des composés phosphatés intercalés d'oxydes métalliques ou d'autres types de molécules chimiques.

Zhu et al^{138,140} ont synthétisé le α -ZrP pour l'hydrodésoxygénation du HMF en 2,5-diméthylfurane. Le composé phosphaté a été dans un premier temps exfolié à l'aide du la n-hexylamine avant d'être dopé par échange cationique au Ni, il a été montré que l'effet synergique du Ni métallique et des sites acides Lewis créés à partir des orbitales vacantes du zirconium sur le α -ZrP est favorable à l'hydrogénolyse des groupes C-OH du HMF. Le Ni/ZrP a une meilleure performance sur l'HDO du HMF en DMF avec un rendement cible de 68,1 % pour une première utilisation dans des conditions de réaction de 240°C et 5MPa H₂ en 20h¹⁴⁰.

La principale caractéristique du ZrP par rapport aux autres solides acides est liée au proton du groupement P-OH qui peut être substitué par tout autre cation divalent ou trivalent, dans le but d'introduire de nouveaux sites acides ou de modifier l'acidité du composé. Cette stratégie a été utilisée pour de nombreuses réactions chimiques. Liu et al.¹⁴¹ ont préparé par échange cationique ZrP/Cr pour l'étude de la conversion catalytique des hydrocarbures en HMF, et ont obtenu des rendements en HMF de 94,5% et 43,2% à partir de fructose et glucose respectivement. Dans une autre étude Zhou et al.¹⁴² ont pu synthétiser des nanofeuillets monocouches sulfoniques de phosphate de zirconium (α -ZrP) stable par greffage de groupe thiol sur la surface des nanofeuillets suivie par un processus d'oxydation. Le matériau synthétisé peut se disperser facilement dans des solvants polaires, ce qui rend les réactifs accessibles aux groupes fonctionnels acides¹⁴².

3.4 Les oxyde de titane en couche : H₃Ti₅NbO₁₄ et HTiNbO₅.

Les oxydes cristallins lamellaires, en particulier les oxydes à base de Ti en couche, présentent une excellente tolérance et stabilité en eau et à des températures élevées. Leur caractère acide a été étudié par K. Domen.¹⁰⁸ à l'aide de NH₃-TPD, ¹H MAS RMN ou ³¹P MAS RMN. Il a été démontré que ces solides présentent une forte acidité due à la présence

de hydroxyles pontés de type (Ti-OH-Nb, Nb-OH-Nb), qui sont situés à la surface des feuillets constituant la structure cristalline lamellaire. Cependant, l'accessibilité à ces sites acides interlamellaires reste une étape déterminante de leurs pouvoir catalytique. Afin de contourner cette difficulté, plusieurs approches peuvent être utilisées afin d'augmenter cette distance inter-lamellaire pour rendre l'accessibilité des réactifs aux sites acides plus facile.

Thomas et Karppinen¹⁰⁸ ont étudié l'intercalation des alcools primaires au sein des titaniobates lamellaires (HTiNbO₅). Il a été observé que l'intercalation directe de ces réactifs est impossible. Les auteurs expliquent cela par la faible basicité des alcools primaires. En revanche, de nombreuses études ont montré que les HTiNbO₅ pouvaient déshydrater les alcools secondaires ainsi que les amines primaires^{143,144}. Suite à cette conclusion, les auteurs ont fait réagir le HTiNbO₅ avec les alkyles amines en premier afin d'augmenter l'espace inter foliaire, dans le but de favoriser l'intercalation des alcools primaires. En particulier, le butyle amine s'est avéré le plus efficace.

He et al¹⁴⁵ se sont intéressés au rapport atomique Ti/Nb du titanoniobate afin d'optimiser la conversion catalytique de ce catalyseur. Le HTiNbO₅ possède une structure orthorhombique alors que le H₃Ti₅NbO₁₄ présente une structure monoclinique. L'intérêt certain de cette modification atomique réside dans la possibilité de modifier les propriétés physico-chimiques des couches lamellaires. Parallèlement, la force des sites acides est liée aux groupements hydroxyles et donc elle est influencée directement par la composition chimique du matériau. En effet, le H₃Ti₅NbO₁₄ présente une densité en groupements hydroxyles plus élevée que HTiNbO₅ sous différentes formes Ti-OH-Nb, Ti-OH et Ti-OH-Ti. Cette augmentation en sites acides de Brønsted s'accompagne d'une activité catalytique efficace pour l'estérification de l'acide acétique. Cette flexibilité des structures à base de titane pourrait en faire des candidats intéressants pour notre étude.

3.5 Les niobates lamellaires : HNbMoO₆ et HNbWO₆.

Les oxydes LiNbMO₆ (M=Mo ; W) font partie de la famille des matériaux dont la formule chimique est (AB₁B₂O₆), où A, B₁ et B₂ représentent des métaux monovalents, trivalents et hexavalents respectivement. Les premières études de structure ont été initiées en 1970 par Blasse¹⁴⁶, qui ont proposé la structure tétragonale comme un réseau cristallin de ces oxydes

avec un groupe d'espace de type P42₁m. Ce réseau cristallin est constitué d'une continuité d'octaèdre de type BO₆ partageant une arête et formant à leurs tour une structure en couche de feuillets [NbMoO₆]⁻, [NbWO₆]⁻ selon l'axe z.

Une méthode simple et efficace a été utilisée par Catti et al.¹⁴⁷ pour la synthèse de ces oxydes lamellaires. Elle consiste à mélanger des quantités stoechiométriques de sels métalliques de type Li₂CO₃, MO₃ (M=W ; Mo) et Nb₂O₅ en phase solide suivie d'une calcination pendant 72h au maximum. D'après les auteurs la présence d'impuretés est courante avec cette méthodologie, pour cela un broyage intermédiaire est obligatoire.

Les oxydes lamellaires obtenus après calcination, sont traités chimiquement par HNO₃ selon un mécanisme d'échange cationique dans lequel l'ion initialement présent dans l'espace interlamellaire Li⁺ est échangé par le proton H⁺ de la solution acide. Cet échange cationique leur permet d'acquérir des propriétés particulièrement intéressantes, notamment en catalyse hétérogène par la genèse des sites acides hautement actifs.

Les travaux de synthèses menés par l'équipe de Domen au sein de l'université de Tokyo, ont montré que HNbMoO₆ était très actif pour les réactions d'alkylation, d'hydrolyse, d'acétalisation, d'estérification et d'hydratation de Friedel-Crafts^{148,149}. Cette activité catalytique provient des sites acides forts présents dans l'espace inter-couche. Dans une deuxième étude, le HNbMoO₆ également présentait une forte activité catalytique pour l'estérification de l'acide acétique et le butanol avec une conversion catalytique de l'ordre de 68%, contrairement au HNbWO₆ qui n'avait presque aucune activité catalytique similaire à la réaction sans catalyseur¹⁵⁰.

En phase liquide, Takagaki et al⁶² ont étudié l'hydrolyse du sucrose, de la cellobiose et de la cellulose en rassemblant différents types de catalyseurs solides acides, dont certains déjà utilisés en phase gaz. En particulier, le HNbMoO₆ et les nano feuillets de HTiNbO₅ ont été testés. Les nanofeuillets¹⁴³ de HTiNbO₅ sont obtenus à partir des oxydes lamellaires protonés dans le but d'augmenter le pouvoir d'accessibilité des réactifs aux sites acides. L'activité catalytique de ces solides a été comparée aux autres catalyseurs usuels à 373K. D'après les auteurs, les solides acides ne sont pas dégradés en présence d'eau. Les auteurs ont ainsi observé une meilleure intercalation des polysaccharides dans l'espace inter-lamellaire pour le HNbMoO₆ et le HTiNbO₅, qui reste une étape déterminante pour une conversion catalytique efficace.

Lors d'une thèse précédente au LCS, Fayad et al¹⁵¹ se sont intéressés à la conversion du 2,5-hexanediol en milieu aqueux par le HNbMoO_6 et HNbWO_6 dans des conditions moins sévères. HNbMoO_6 présente une activité et une sélectivité très élevées. La conversion catalytique est initiée par l'intercalation du réactif au sein du solide présentant un espace inter lamellaire suffisant. En effet, la présence de cette propriété d'intercalation autorise un contact facile du réactif avec les sites acides du solide. Ces résultats montrent le potentiel de HNbMoO_6 en catalyse acide. Pour cela, une étude plus approfondie sera dédiée à ce matériau durant notre projet.

3.6 Les tantalates lamellaires : HTaMoO_6 et HTaWO_6

Les oxydes lamellaires à base de tantale font partie également de la même famille des matériaux dont la formule chimique est $(\text{AB}_1\text{B}_2\text{O}_6)$ avec une structure lamellaire identique à celle des niobates lamellaires. Après un échange cationique, les phases au lithium (LiTaMoO_6 et LiTaWO_6) se transforment en phase protoné avec une naissance de sites acides interlamellaires. Les résultats précédents pour les niobates ont souligné que l'accessibilité à ces sites acides est toujours limitée par la distance interlamellaires de ces oxydes. Dans le but de les comparer aux niobates lamellaires, ces oxydes ont été étudiés pour la conversion de différents réactifs.

Zhong et al¹⁵² ont évalué le potentiel des tantalates lamellaires HTaWO_6 sur la déshydratation du fructose en 5-hydroxymethylfurfural (HMF). Ils ont observé que la présence en grande quantité des sites acides forts mesurés par TPD- NH_3 augmente la conversion du fructose. Ce catalyseur possédant uniquement des sites acides forts s'est avéré plus actif que HNbWO_6 qui présente un pourcentage plus faible de sites acides (36 %), ces pourcentages ont été calculés à l'aide des aires des bandes principales obtenus après désorption en température programmée d'ammoniac.

L'accessibilité des réactifs aux sites acides étant fondamentale dans ce processus, les auteurs ont comparé les performances catalytiques du tantalate protoné aux nano feuillets de HTaWO_6 préparés par un processus de délamination à l'aide de l'hydroxyde de tétra-n-butylammonium. Ces nano feuillets présentent une activité catalytique plus élevée que les oxydes protonés initiaux qui présentent une surface spécifique inférieure. Les sites actifs sont donc principalement exposés en surface des couches¹⁴⁴.

De la même manière, Tagusagawa et al¹⁵³ ont préparé les nano feuillets de HTaMoO₆ et ils ont évalué leur activité catalytique pour l'hydrolyse et l'estérification de l'acide acétique. D'après les auteurs, les nano feuillets de HTaMoO₆ présentent une activité supérieure au cas des HTaMoO₆ initiaux. Les auteurs expliquent que l'efficacité de ces catalyseurs, serait due à leur surface spécifique élevée par rapport à celle des HTaMoO₆ et à la présence de sites acides forts supplémentaires accessibles après délamination.

3.7 Acidité des matériaux lamellaires.

Les oxydes lamellaires présentent une concentration et une force en site acide différente, qui est liée à la composition chimique de chaque solide acide. Le titrage des sites actifs des oxydes lamellaires (HNbMoO₆, HNbWO₆, HTiNbO₅) a été discuté pour la première fois en phase gaz par désorption thermoprogrammée de NH₃¹⁵⁰. Les courbes ont montré la présence de deux pics pour chaque solide, qui indiquent l'hétérogénéité de la force des sites acides. Les pics de désorption à basse température en général, en dessous de 520K, sont dus à la désorption des molécules NH₃ à partir des sites acides faibles, tandis que les désorptions effectuées à des température supérieure à 573K proviennent des sites acides forts.

Il a été noté que le HNbMoO₆ présente des sites acides plus forts que ceux de HNbWO₆ et HNbTiO₅. D'autres auteurs ont classé le HTaWO₆ en première position dans le classement des oxydes lamellaires, présentant une concentration en sites acides forts de 0,466 mmol/g, tandis que le HNbMoO₆ et le HNbWO₆ présentent une concentration en acide fort de l'ordre de 0,312 et 0,278 mmol/g respectivement²².

La caractérisation des sites acides en phase gaz, reste contrainte par l'accessibilité des molécules sondes à l'espace inter lamellaire du catalyseur. Dans la plupart des cas, seuls les sites acides en surface seraient accessibles aux molécules sonde suivie par IR en phase gaz. Par conséquent, la Résonance magnétique nucléaire (RMN ³¹P) en phase liquide a été utilisée par Domen et al.^{145,153,154} comme méthode de caractérisation avancée en phase liquide capable d'identifier le type, la concentration et la force des sites acides, en utilisant le triméthylphosphine (TMPO) comme molécule sonde. Durant leur étude, plusieurs solide ont été étudiés tels que HNbMoO₆, feuillets-HNbMoO₆, Nb₂O₅, Nb₂O₅-MoO₃, H-zéolithe et résine échangeuse d'ion, il a été montré que la force des sites acides est lié au déplacement

chimique des proton TMPO^+ , plus le déplacement des bandes a été élevé, plus les sites acides sont fort, il a été montré que HNbMoO_6 lamellaire présente des pics de résonance large et chevauchés vers 86 et 81 ppm identiques aux résines échangeuses d'ions, expliquant une acidité forte qui dépasse celle présentée par HNbMoO_6 délaminé (60-72 ppm), Nb_2O_5 (60-70 ppm) ou les $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$.

La spectroscopie Raman a également été utilisée pour caractériser l'acidité des oxydes lamellaires en phase liquide. Fayad et al¹⁵¹ ont décrit le processus de caractérisation des sites acides par la spectroscopie Raman en phase liquide à l'aide des réactifs basiques tels que la pyridine. En présence du HNbMoO_6 et du HNbWO_6 de nouveaux pics ont été observés dans la zone pyridine. Les bandes des oxydes lamellaires ont été déplacés de 973 à 967 cm^{-1} pour le Mo=O et de 991 à 981 cm^{-1} pour le W=O , aucun déplacement n'a été observé pour la bande Nb=O , par ce fait, il a été conclu que les sites acides de Brønsted sont localisés au voisinage de Mo=O et W=O .

3.8 Applications liées aux propriétés d'intercalation.

Le processus d'intercalation est défini comme une insertion de composé chimiques dans l'espace interfeuille des solides lamellaires¹⁵⁵. Ce processus d'intercalation dépend des différentes forces d'interaction établie entre les groupements hôtes et les sites actifs d'intercalation. Ces sites actifs peuvent être des sites chargés positivement ou négativement présents à la surface des feuillets ou bien des groupements ayant des propriétés acido-basiques.

La chimie d'intercalation des oxydes lamellaires s'effectue généralement suivant deux grands types de mécanismes : l'échange cationique ou les réactions acido-basiques. Il est important de noter que dans certains cas l'intercalation est affectée par le taux de cristallinité du composé : plus le composé est cristallin, plus l'intercalation dans l'espace inter lamellaire est efficace et facile. En effet, il est démontré que l'intercalation au sein des solides de types feuillets¹⁵⁶, mettent en jeu une première étape qui consiste en la pénétration des réactifs initiée par les bords des couches de la structure lamellaire, et ensuite une diffusion des bords vers le centre du solide.

L'interaction des composés organiques peut se produire soit à l'intérieur des feuillets des matériaux lamellaires (intercalation), soit à l'extérieur ou bien les deux. Ces différents modes

d'interaction dépendent de la taille des réactifs¹⁵⁷. D'autres facteurs peuvent également influencer tels que, le pH du milieu réactionnel, la température, la concentration des espèces chimiques et l'agitation, en modifiant la cinétique d'intercalation.

Plusieurs chercheurs ont étudié la possibilité de modifier les ortho phosphates de zirconium par des réactions acido-basiques, par exemple en adsorbant des NH_3 ¹⁵⁸⁻¹⁶⁰ ou des alkylamines, il a été montré que l'intercalation est réalisable pour des chaînes alkylamines avec quatre atomes de carbone¹⁶¹. Par ailleurs, ces phosphates de zirconium en couches sont caractérisés par une forte cohésion due à la densité de charge élevée en surface des feuillets et une faible distance interlamellaire de l'ordre de 7,6 Å, ce qui crée une barrière cinétique élevée pour des intercalants plus volumineux. L'une des méthodes les plus connues pour diminuer cette intensité d'interaction inter-couches est l'intercalation des groupements alkylamines, qui joue le rôle d'écarteur permettant, par la suite l'insertion de nouveaux composés de taille comparable aux chaînes alkylamines. Le contrôle de cet espace interlamellaire via un choix approprié de molécule jouant le rôle d'écarteur a été un sujet de préoccupation depuis plusieurs années. La nature du solvant est un autre facteur qui peut influencer l'intercalation des alkylamines. Kanzaki et al.¹⁶² ont étudié l'intercalation de différentes chaînes d'amine dans des solutions aqueuses, de méthanol et de benzène. Il s'est avéré que la vitesse d'intercalation est plus élevée en milieu aqueux, alors qu'en présence de méthanol l'intercalation est beaucoup plus faible. Cela était dû à la différence de solubilité entre les deux solvants.

Les nouveaux composés intercalés permettent, alors la libération des groupements alkyle écarteurs. Pour l'intercalation en général des alkylamines, la distance interlamellaires des composés α -ZrP augmente linéairement en fonction du nombre de carbone des alkylamines (R-NH_2). Par exemple durant l'intercalation du n-butylamine au sein du α -ZrP, les chaînes alkylamine s'intercalent avec une configuration parallèle aux couches lamellaires en faisant augmenter la distance interlamellaire de 7,6 Å à 10,4 Å. Pour une concentration plus élevée, les auteurs constatent une intercalation en bicouche avec un angle d'intercalation incliné entre 55 et 60°, qui entraîne une augmentation plus élevée allant jusqu'à 18,6 Å¹⁶³. Une tendance similaire a été observée pour l'intercalation des alkyldiamines avec un nombre de carbones allant de C_2 à C_{10} ¹⁶⁴

Dans le même contexte, les catalyseurs à base de titane (HNbTiO_5) ont également montré une forte capacité d'intercalation d'amine aliphatique et de diamine primaire¹⁶⁵⁻¹⁶⁸. En

principe, l'intercalation des diamines est totalement similaire à celle des amines aliphatiques, pour les deux formes d'amine la symétrie du HTiNbO₅ est la même après intercalation, ce qui signifie que les paramètres a et b de réseaux cristallins sont inchangés. Des molécules plus larges telles que, 3-aminopyridine, la 4-aminopyridine et la 4-4'azodiane peuvent également être intercalées, avec une distance inter lamellaire estimée à 12,7 Å, 23,2 Å et 30,7 Å respectivement¹⁶⁸.

La lysine peut également être intercalée par le HTiNbO₅ conduisant à des résultats intéressants. La lysine présente une chaîne alcène de six carbones avec des fonctions amines situées aux deux extrémités de la chaîne. Son interaction devrait donc induire une distance interlamellaire équivalente à celle de l'hexanediamine. Cependant, la distance inter couche en présence de lysine est de l'ordre de 26,65 Å, qui est beaucoup plus élevée qu'en présence de l'hexanediamine 16,05 Å. Cette différence a été expliquée par l'intercalation en bicouche des molécules lysine, en formant des liaisons hydrogène entre un seul groupement NH₂ et un groupe hydroxyle appartenant à une deuxième molécule lysine¹⁶⁹.

Bhuvanesh et Bhat^{170,171} ont étudié le pouvoir d'intercalation du HMMoO₆ et HMWO₆ (M=Ta, Nb) pour les alkylamines avec des chaînes de carbone allant de C2 jusqu'à C10. Une évolution linéaire du paramètre c en fonction du nombre de carbone intercalé a été obtenue. Ce résultat a permis de confirmer clairement la relation entre l'augmentation progressive de la distance interlamellaire et le nombre de carbone de la chaîne alkylamine intercalé. Le phénomène d'intercalation a un impact important sur les propriétés catalytiques. Pour les oxydes lamellaires, l'activité catalytique a largement été évaluée par l'intercalation de différents composés organiques. Des composés organiques moins basiques que les amines ont également été étudiés afin de pouvoir mieux distinguer l'activité catalytique de certains oxydes lamellaires par rapport aux autres. Il a été démontré que les oxydes lamellaires à base de molybdène (HNbMoO₆ et HTaMoO₆) sont beaucoup plus actifs que les oxydes lamellaires à base de tungstène (HNbWO₆) ou de titane (HTiNbO₅) pour des réactions d'estérifications, à cause de l'inaccessibilité des réactifs aux sites acides¹⁵⁰. Une grande variété de composés organiques tels que, les alcools, les aldéhydes et les hydroxyacides peuvent être intercalés dans l'espace inter lamellaire, ce qui permet d'obtenir de bons rendements catalytiques pour l'estérification, l'hydrolyse et l'alkylation de Friedel-Crafts comme expliqué précédemment. L'importance de cette étape d'intercalation a été confirmée par des mesures de DRX pour

l'alkylation de Friedel-Crafts de l'alcool benzylique avec l'anisole¹⁷². Après immersion du HNbMoO_6 dans une solution d'alcool benzylique, la distance inter lamellaire a augmenté en raison de l'interaction des groupements alcools avec les sites inter lamellaires présents dans l'espace inter-feuillets, ce qui engendre une expansion totale inter-feuillets de 0,55 nm. Il est à noter aussi que le processus d'intercalation pour les différents composés organiques est généralement un processus réversible. A titre d'exemple, après intercalation de l'alcool benzylique suivi d'une réaction avec l'anisole à 373 K, la distance inter lamellaire diminue à la fin de la réaction. Morita et al.¹⁷³, ont publié des informations intéressantes concernant l'intercalation et la conversion du sorbitol en isosorbide par le HNbMoO_6 . L'analyse chromatographique en phase gazeuse-spectrométrie de masse révèle qu'après réaction, le sorbitol est transformé en 1,4-sorbitane, la sélectivité a atteint 57% pour une conversion de 59%, l'isosorbide n'a pas été détecté. Le 1,4-sorbitane est due à la formation de ce dernier comme produit intermédiaire par cyclodéshydratation. Afin de mieux comprendre la raison pour laquelle le HNbMoO_6 était plus sélectif pour le 1,4-sorbitane que pour l'isosorbide, les auteurs ont immergé le HNbMoO_6 dans une solution aqueuse contenant du sorbitol, du 1,4-sorbitane et de l'isosorbide séparément. Après filtration et chauffage du solide lamellaire, les résultats de DRX ont révélé un déplacement des pics de réflexion à bas angles uniquement pour le sorbitol. Ce déplacement des pics de réflexion est lié à l'augmentation de la distance interlamellaire. Par ailleurs, pour les mêmes conditions de réaction, aucune intercalation n'est obtenue dans le cas du 1,4-sorbitane ou l'isosorbide. Les résultats décrits ci-dessus montrent donc clairement que l'activité catalytique et la sélectivité des matériaux lamellaires dépendent de l'intercalation.

4 Etudes in-situ et operando des catalyseurs en phase liquide par spectroscopie vibrationnelles.

Pour comprendre les différents processus mis en jeu en catalyse, les chercheurs ont utilisé la spectroscopie comme outils indispensable capable d'identifier le mécanisme d'une réaction catalytique homogène ou hétérogène¹⁷⁴. Les conditions réactionnelles modifient l'activité catalytique. Or la caractérisation du catalyseur dans des conditions ex situ n'est pas suffisamment performante informative. La nécessité de caractériser les catalyseurs par des techniques avancées ou par une combinaison de techniques avec des caractérisations in-

situ/operando pendant leur fonctionnement a été soulignée et étudiée par de nombreux auteurs¹⁷⁵⁻¹⁸¹. Pour la méthode in situ il est possible de caractériser le catalyseur dans des conditions de contraintes externes telles que la température et la pression pour la catalyse hétérogène. Cette méthode de caractérisation a été développée en 1950 pour étudier l'interaction de CO avec les différents métaux de types Pd, Pt et Ni supporté sur de SiO₂. Une nouvelle étape de caractérisation a été franchie avec l'apparition de la nouvelle approche Operando, dont l'intérêt principal est basé sur la caractérisation simultanée du catalyseur et de son activité catalytique¹⁸²⁻¹⁸⁴ dans des conditions réelles^{176,185}. Cette nouvelle méthodologie a été définie pour la première fois sous le terme "Operando" en 2002¹⁸⁰⁻¹⁸². Mais plusieurs études spectroscopiques in-situ antérieures procédaient de la même démarche. Différentes méthodes d'analyse Operando ont été développées, parmi lesquelles on peut citer : la spectroscopie infrarouge, la thermographie infrarouge¹⁸⁹, l'électrochimie¹⁸², l'EXAFS^{190,191}, la diffraction des rayons X (DRX)¹⁹⁰, La résonance magnétique nucléaire (RMN)¹⁹², la spectroscopie Raman, qui ont été utilisées en phase gazeuse ou liquide à différentes températures et pressions. On focalisera ici sur les spectroscopies vibrationnelles.

4.1 Spectroscopie Infrarouge (FTIR).

La spectroscopie infrarouge (FTIR) a été utilisée dans différents sujets de recherche catalytique et dans différents procédés. Les premières études se sont focalisées sur l'adsorption des gaz à pression basse ou contrôlée, des études récentes ont été approfondies pour cibler des situations plus intéressantes du point de vue catalytique^{193,194}, incluant non seulement les réactions à l'interface des phases gaz-solide mais également liquide-solide. Plusieurs configurations ont été développées afin d'être adaptées à la nature des échantillons tels que la Transmission (TIR)¹⁹⁵, la spectroscopie IR en réflexion diffuse (DRIFTS)¹⁹⁶, la spectroscopie infrarouge de réflexion-absorption (RAIRS)¹⁹⁷ et finalement la réflectance totale atténuée (ATR)¹⁹⁸. La configuration ATR a été adaptée non seulement à la caractérisation en mode de réflexion des solides et des poudres mais elle peut être également étendue pour la caractérisation des matériaux et des milieux hautement absorbants tels que les liquides.

La plupart des conversions catalytiques destinées à la biomasse nécessitent l'utilisation de solvants organiques et impliquent également des processus d'adsorption des réactifs en

phase liquide en surface des solides. Pour cela plusieurs chercheurs se sont intéressés à la caractérisation in situ ATR-FTIR à l'interface solide-liquide (Figure 4). En comparaison avec la spectroscopie infrarouge à transmission, l'ATR-IR est capable d'étudier les différentes interactions d'adsorbat à la surface des catalyseurs dans un réacteur à haute pression. Les applications de la spectroscopie ATR ont été bien étudiées dans la littérature¹⁹⁹⁻²⁰⁵. Schneider et al.²⁰¹ ont développé un nouveau type de réacteur à haute pression équipé d'une cellule d'observation intégré pour des expérience in situ. L'objectif principal de cette cellule est l'étude de la réaction catalytique multiphasée allant jusqu'à 200°C et 200 bar. Durant leur étude ils ont suivi l'hydrogénation du pyruvate d'éthyle par des catalyseurs à base de Pt/Al₂O₃. L'analyse quantitative des spectres en mode ATR de la phase liquide combinée à l'imagerie numérique du mélange réactionnel a permis aux expérimentateurs de bien comprendre les aspects fondamentaux de la réaction²⁰¹. Les travaux de Mul et al.²⁰⁶ ont démontré également la possibilité de suivre in situ l'estérification de 1-octanol et du l'acide hexanoïque en phase liquide à l'aide du Nafion/silice à pression atmosphérique, les spectres ont été collectés tous les 2 min à l'aide d'une unique sonde à immersion à réflectance totale atténuée (ATR). Les chercheurs démontrent, qu'en plus des bandes attribuées à l'ester, à l'alcool et à l'acide, de nouvelles bandes d'intensités fortes apparaissent vers 1100 cm⁻¹ attribuées à l'interaction chimique d'octanol avec la surface de la silice. Ces nouvelles bandes coïncident avec la conversion totale de l'octanol. Ils démontrèrent de plus que, les profils de concentration de la réaction quantifiées par IR in situ en temps réel, sont en accord qualitatif et quantitatif avec ceux analysés par chromatographie²⁰⁶.

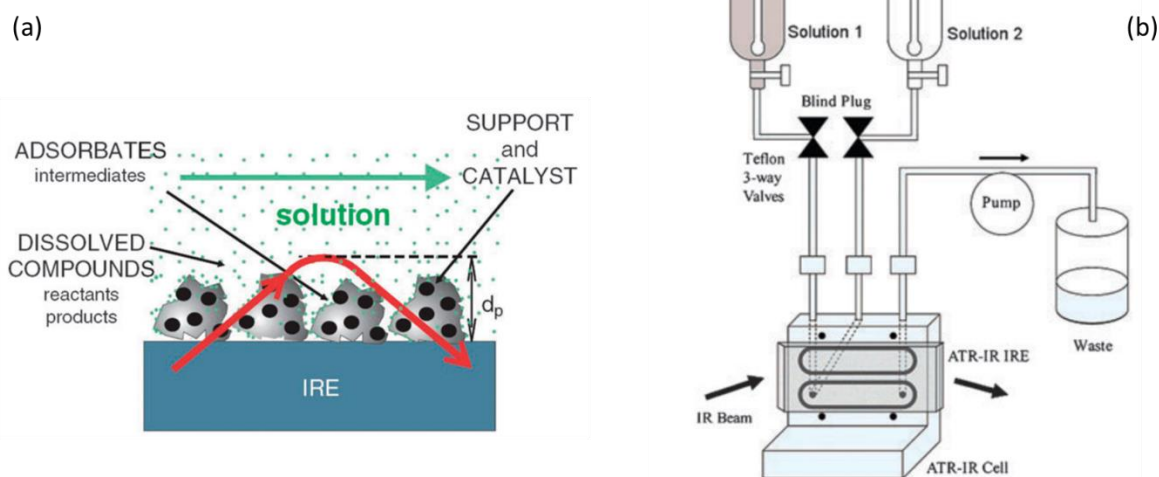


Figure 4: Principe de l'ATR-IR pour l'étude des réactions en phase liquide avec un catalyseur solide (a) et exemple de réacteur (b). Adapté de la référence 202.

Un autre exemple d'analyse ATR-IR in situ/operando pour la conversion d'alcool benzylique en phase liquide a été étudié par Keresszegi et al.²⁰⁷ Cette étude avait pour objectif de réaliser une oxydation sélective à l'aide du Pd/Al₂O₃. Les spectres obtenus présentant les différentes interactions d'alcool benzylique avec du Pd/Al₂O₃ permettent non seulement d'identifier les sites actifs responsables de cette conversion mais également de détecter les différentes espèces produites en surface du catalyseur. Les analyses ont révélé un mécanisme complexe de réaction, comprenant la déshydrogénation de l'alcool benzylique en benzaldéhyde, la décarbonylation du benzaldéhyde, l'oxydation de l'hydrogène et du CO sur le Pd, et la formation d'acide benzoïque catalysée à la fois par le Pd et l'Al₂O₃. De plus, il était possible d'identifier les sites Pd où se produisent la déshydrogénation et la décarboxylation de l'alcool benzylique. La caractérisation de la phase liquide a permis d'identifier d'autres voies de conversion secondaires, comme par exemple la production de toluène par hydrogénolyse de la liaison C-O de l'alcool benzylique.

4.2 Spectroscopie Raman.

La faible sensibilité de la spectroscopie Raman envers l'eau permet son utilisation pour des études spectroscopiques en solution aqueuse. De plus, son pouvoir à fournir des informations de structures moléculaires détaillées et l'identification des sites des matériaux font d'elle une technique intéressante pour de nombreuses applications en catalyse hétérogène. En mode *in situ* et *operando*^{208,209}, cette technique peut aussi fournir des informations spécifiques à propos du mécanisme catalytique, de la formation d'espèce intermédiaire ou la désactivation catalytique en phase liquide. Ces recherches ont été facilitées par le développement et la conception de nouvelles cellules adaptées aussi pour différentes techniques spectroscopiques couplées.

4.2.1 *In situ* Raman.

La spectroscopie Raman est attractive pour le suivi *in situ* car elle est facilement adaptable dans divers environnements. Elle a ainsi été utilisée pour la caractérisation des phases stationnaires conventionnelles de la chromatographie en phase liquide. Doyle et al. ont utilisé la spectroscopie Raman pour collecter des spectres Raman de différents ligands de la phase stationnaire dans un milieu 100% aqueux. Durant cette étude il a été possible d'identifier spectroscopiquement tous les changements moléculaires qui se produisaient à la surface des phases stationnaires en identifiant parallèlement les effets de la composition de la phase mobile traversant la colonne²¹⁰. Toujours dans des milieux aqueux, une étude d'hydrolyse de CH₃CN dans un environnement quasi-critique de l'eau sans l'utilisation de catalyseur a été menée par l'équipe de Venardo et al²¹¹. Grâce à une telle étude spectroscopique à haute pression et haute température, les auteurs ont pu faire des suivis quantitatifs *in situ* par spectroscopie Raman et calculer la constante de vitesse de pseudo-premier ordre et l'énergie d'activation pour la réaction globale. Ils ont ainsi étudié les effets de la température, de la pression, la constante diélectrique et la concentration initiale du CH₃CN sur la cinétique de la réaction, et ils ont montré d'une part que la conversion des nitriles passe par la formation du CH₃CONH₂ comme produit intermédiaire avant la formation du produit final CH₃COOH. D'autre part, la réaction dans de telles conditions montre un effet autocatalytique, dû à l'accumulation progressif de CH₃COOH²¹¹.

En couplant plusieurs techniques spectroscopiques complémentaires, plusieurs groupes ont étudié des catalyseurs hétérogènes en phase aqueuse. Kervinen et al.²¹² ont étudié le mécanisme d'oxydation d'alcool de vératryle ($\text{HOCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$) avec du Co(salen) [Co(N,N-bis(salicylidene)ethylenediamine)] dans une solution aqueuse à 80°C en présence d'oxygène. Une combinaison spectroscopique in situ de type ATR-IR, UV/Vis et Raman²¹³ sous pression élevée a été utilisée dans cette étude, les méthodes spectroscopiques ATR-IR / Raman ont été utilisées pour des concentrations plus élevées, alors que la spectroscopie UV/Vis a été utilisée pour les faibles concentrations. Alors que le laser Raman a été focalisé depuis l'extérieur de la fiole en verre sur le mélange réactionnel, les spectres IR ont été collectés à l'aide des sondes à immersion, et en suivant les différents spectres obtenus pendant la réaction. Il a cependant été difficile d'obtenir des bandes bien claires des produits intermédiaires sur le spectre Raman, à cause de la faible concentration des espèces oxygénées due à la faible activité catalytique du solide²¹².

Des mesures spectroscopiques pour les faibles concentrations ont également été réalisées dans des conditions in situ en SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy), pour obtenir une sensibilité supérieure des molécules adsorbés aux surfaces des solides en présence d'eau. En utilisant la SERS, Heck et al.²¹⁴ ont pu étudier l'hydrodécholoration catalytique du 1,1-dichloroéthylène ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$) en milieu aqueux à température ambiante. Dans cette étude, une synergie de nanoparticule Au-Pd a amélioré l'activité catalytique Pd tout en améliorant la sensibilité des mesures spectroscopiques. L'adsorption et la conversion du 1,1-dichloroéthylène ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$) a été suivie en ligne, différents intermédiaires ont été identifiés à la surface durant la réaction²¹⁴. La même équipe de recherche a suivi la réaction d'oxydation du glycérol catalysée par des nanocouches de Au déposées sur du Si à température ambiante. Le glycérate adsorbé à la surface présente des pics intenses vers 1000, 1200, 1500 cm^{-1} qui se forment rapidement en présence d'oxygène. Ils expliquent que les glycérolates libres réagissent directement avec le O_2 ou les hydroxyles présents à la surface du catalyseur. En se basant sur les résultats SERS d'adsorption de CO sur les nanocouches d'or, ils ont conclu que les environnements à pH élevé affaiblissent progressivement la liaison de C-O à mesure que la charge négative d' Au augmente²¹⁵.

Cette technique a aussi été utilisée pour mesurer des interfaces liquide/solide à des températures élevées. Pour cela une étude a été menée par l'équipe de Kim et al.²¹⁶. Des spectres SERS ont été enregistrés après interaction d'une solution aqueuse de pyrine avec la

surface a différente température allant jusqu'à 90°C. Cette simple réaction démontre le potentiel du SERS comme une technique pertinente pour les études in situ^{216,217}

4.2.2 Operando Raman.

Il faut attendre quelques années pour qu'une nouvelle méthodologie vienne compléter les mesures in situ en rajoutant la possibilité de quantifier en même temps des substrats, des intermédiaires et le suivi des catalyseurs en temps réel. Les méthodes analytiques operando peuvent fonctionner dans des milieux et conditions réelles de la réaction, ce qui permet d'éviter tout contact avec l'air extérieur.

Les premières études ont débuté en 1982, lorsque Woo et Hil ont étudié l'efficacité de catalyseurs organométalliques carbonylés à base de Ru et Co supportés ou non sur l'alumine et de la silice, pour la conversion du propylène. Durant leur étude ils se sont intéressé plus au catalyseur, montrant que les espèces dicobalt se transforment en tétramères de cobalt durant la réaction. L'autoclave utilisée a été équipée d'une fenêtre en saphire capable de supporter des gradients de pression élevés et transparente pour le rayonnement monochromatique du laser. En parallèle, l'activité catalytique avait été suivie par chromatographie en phase gazeuse^{218,219}.

D'autres types de réacteurs Raman opérationnels basées sur des cellules rotatives^{220,221}, des cellules à quartz en mode stationnaire²²² et cellule à lit fluidisé²²³ ou lit fixe²²⁴ ont été proposés et testés pour des applications Operando. Beato et al.²²⁵ ont présenté une nouvelle cellule a lit fluidisé pour la production des hydrocarbures à partir de la réaction méthanol-hydrocarbure (MTH) dans les micropores des zéolithes. L'interaction réactif / catalyseur s'effectue par introduction du méthanol sous forme de gaz du haut vers le bas du réacteur, en traversant les particules du catalyseur ZSM-5, groupés dans un porte-échantillon en céramique. Durant ce processus de conversion, plusieurs nouvelles bandes ont été détectées sur les spectres Raman-UV accompagnés d'une diminution progressive des bandes du solides, ces changement spectraux ont été expliqués par la formation de certaines oléfines non cycliques comme les butadiènes ou les pentadiènes, qui s'adsorbent initialement à la surface de la zéolithe avant d'être transformés en molécules aromatique par cyclisation. Toujours en phase gaz, Maghsoumi et al.²²⁶ ont présenté un nouveau réacteur annulaire destiné à l'analyse catalytique en mode Operando. Des tests de craquage de méthane suivis

d'une oxydation sous air à l'aide du $\text{Rh}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ démontrent la possibilité de suivre l'accumulation et la consommation rapides des espèces carbonées tout en observant les changements structuraux du catalyseur en cours de réaction dans des conditions de température, de pression élevées. Les auteurs ont pu combler le fossé entre les études cinétiques et les études Operando Raman. Une approche similaire a été appliquée pour la surveillance des différents processus catalytiques en phase liquide, en combinant principalement le Raman avec d'autres techniques de caractérisation. En 2010, Knöpke et al.²¹³ ont suivi l'hydrogénation en phase liquide de plusieurs imines sous pression élevée H_2 (20 bar) en présence d'un catalyseur solide $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et l'acide phosphorique. Une autoclave (Figure 5) a été modifiée pour des mesures simultanées spectroscopiques Raman-ATR, et UV/Vis. Par étude spectrale des bandes relatives au imines, l'intensité des bandes imines permet de calculer le taux de conversion de celle-ci. Les auteurs démontrèrent de plus, qu'il était possible de suivre progressivement par Raman la formation des produits même en faible concentration, ce qui était impossible à détecter dans des conditions classiques. Dans ce cas, des mesures ATR-IR ont été menées afin d'identifier l'ensemble des molécules adsorbées à la surface du catalyseur²¹³.

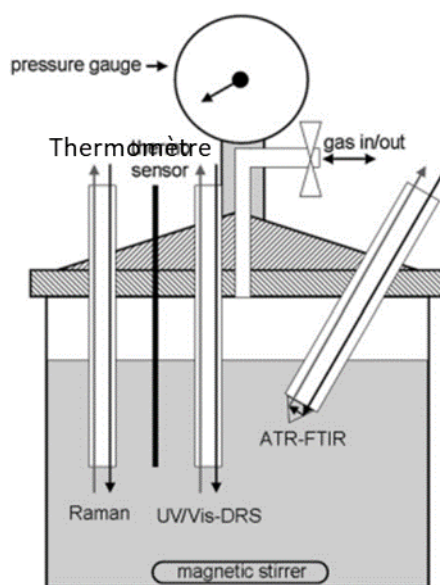


Figure 5: Configuration expérimentale comprenant une autoclave modifiée pour des mesures spectroscopiques Raman, ATR et UV/Vis simultanées pendant les réactions d'hydrogénation²¹³.

En 2012, Mikolajaska et al.²²⁷ ont suivi l'époxydation en phase liquide du cyclohexène avec de l'hydroperoxyde de tert-butyle sur des catalyseur de vanadium et de phosphore supportés sur de l'alumine à l'aide d'une cellule simple. Un ballon tricol équipé d'une sonde Raman à immersion a été utilisé pour suivre en temps réel les différentes étapes de conversion. Durant leur étude plusieurs catalyseurs à différents rapport V/P supportés ou non sur de l'alumine ont été évalués afin de comprendre le rôle de chaque métal dans le processus de conversion. La spectroscopie Raman était capable de suivre la formation progressive d'époxy-cyclohexane et d'identifier en même temps les phénomènes de lixiviation en cours de la réaction. De plus, des investigations Raman analysées par chimométrie ont fourni une évaluation quantitative de la conversion et de la sélectivité de la réaction. En 2015, Chan et al.²²⁸ ont appliqué le même protocole opératoire pour étudier l'époxydation photocatalytique du cyclohexène en présence d'hydroperoxyde de tert-butyle (t-BuOOH). Le procédé a été suivi en temps réel à l'aide d'une sonde Raman immergée dans le milieu réactionnel. Les auteurs précisent qu'aucune interférence n'a eu lieu entre les bandes Raman caractéristiques du mélange réactionnel et la lumière UV utilisée pour irradier le mélange. D'autre part les résultats de Raman Operando ont permis de conclure la photo-époxydation du cyclohexène directe en 1,2-époxy-cyclohexane sans aucun intermédiaire avec la proposition d'un mécanisme réactionnel responsable de cette photo-époxydation.

5 Conclusions et positionnement de la thèse.

La conversion des dérivés de biomasses par catalyse hétérogène implique des procédés en phase liquide avec la présence d'eau à des températures plus ou moins élevées. Ces contraintes particulières limitent l'utilisation des catalyseurs hétérogènes classiques connus par leur efficacité pour d'autres types de réaction qui, généralement présentent une instabilité dans ce milieu réactionnel. Cette détérioration provient dans la plupart du temps de la lixiviation, la dégradation des groupement actifs et l'accessibilité aux sites acides dans des conditions hydrothermales. Par conséquent, une recherche parallèle de nouveau catalyseurs tolérants à l'eau et qui permettent un accès facile des réactifs aux sites acides reste une étape clé pour une conversion efficace de la biomasse. Concernant la formulation catalytique, les données des différents travaux, ont montré que les oxydes lamellaires présentent un intérêt certain pour la catalyse hétérogène, et en particulier pour des réactions en phase liquide et à

haute température. En effet, la structure lamellaire de ces matériaux leur confère une capacité d'intercalation de différentes espèces chimiques. Cependant, la majorité des oxydes lamellaires préparés présentent des distances inter lamellaires faibles. Cette limitation structurale pénalise l'accessibilité de certains réactifs plus volumineux aux sites acides, et limite leur activité catalytique. De plus, leur activité catalytique pour la réaction de déshydratation est intimement liée aux propriétés acides et à l'intercalation dans l'espace inter lamellaire. Cette propriété est contrôlée par la nature et la concentration du métal M présent dans la structure.

La meilleure compréhension de ces oxydes lamellaires est l'une des motivations à l'origine du développement de méthode de caractérisation en phase liquide où les processus d'intercalation et de réaction auront lieu. L'intercalation et l'interaction des différentes molécules sonde avec les sites acides présents dans l'espace inter lamellaires nécessite des études plus approfondies qui pourraient être fournies par les spectroscopies vibrationnelles et plus particulièrement la spectroscopie Raman.

La spectroscopie Raman a été présentée comme une technique adaptée non seulement pour des caractérisations in situ mais également pour des suivis en ligne. En effet, elle est compatible avec les milieux hétérogènes en présence d'eau sous pression et à des températures élevées, ne nécessite pas de préparation d'échantillon et permet de réaliser des mesures Operando en immersion, à des fréquences compatibles avec l'évolution de la cinétique des réactions étudiées.

La thèse se propose donc d'étudier l'ensemble de ces problématiques. Après une analyse bibliographique en chapitre 1, le deuxième chapitre aborde brièvement les différents méthodes et techniques employées pour la synthèse et la caractérisation des différents solides lamellaires, tandis que le troisième chapitre se concentre sur la caractérisation structurale des matériaux lamellaires à base d'oxyde des métaux de transition HTaMoO₆, HTaWO₆, HNbMoO₆ et HNbWO₆. La caractérisation structurale de ces oxydes sera réalisée par Raman et DRX et comparée à celle des précurseurs au lithium. Ces solides lamellaires seront par la suite protonés et comparés aux solides à base de phosphate de zirconium (α -ZrP et γ -ZrP) présentant une structure lamellaire.

Le quatrième chapitre est centré sur le processus d'intercalation des oxydes lamellaires protonés (HTaMoO₆, HTaWO₆, HNbMoO₆, HNbWO₆, α -ZrP et γ -ZrP) avec différents composés organiques tels que les n-alkylamines (butylamine, octylamine et 1,4-

diaminobutane), la pyridine et le 2,5-hexanediol. Dans un premier temps, les alkylamines et la pyridine ont été intercalées pour étudier l'acidité de ces différents matériaux. Ensuite une intercalation des n-alcools et diols a été réalisée dans le but de mieux comprendre l'activité catalytique des solides lamellaires. La caractérisation de ce processus d'intercalation a été réalisée à l'aide des techniques spectroscopiques Raman et IR ainsi que par DRX et ATG ce qui permet de confirmer et quantifier l'intercalation des différents composés organiques.

Le cinquième chapitre de cette thèse porte sur le développement d'une nouvelle méthodologie de caractérisation Raman Operando en phase liquide. Cette méthodologie nous permettra de suivre la réaction test (cyclisation du 2,5-hexanediol en 2,5-diméthyltétrahydrofurane) afin d'évaluer l'activité catalytique de matériaux acides, HTaMoO₆, HNbMoO₆, HTaWO₆ et HNbWO₆, Nb₂O₅, α -ZrP et γ -ZrP. Cette réaction-test a été réalisée dans différentes conditions de température et pression. L'évolution des spectres a été suivie par Raman Operando afin d'essayer de corréler le processus d'intercalation avec l'activité catalytique.

6 Références

- (1) Zhou, H.; Smith, D. W. Advanced Technologies in Water and Wastewater Treatment. *Can. J. Civ. Eng.* **2001**, *28* (S1), 49–66. <https://doi.org/10.1139/100-091>.
- (2) Auge, J.; Scherrmann, M.-C. *Chimie verte: Concepts et applications*; EDP Sciences, 2017.
- (3) Lam, M. K.; Lee, K. T.; Mohamed, A. R. Homogeneous, Heterogeneous and Enzymatic Catalysis for Transesterification of High Free Fatty Acid Oil (Waste Cooking Oil) to Biodiesel: A Review. *Biotechnology Advances* **2010**, *28* (4), 500–518. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.03.002>.
- (4) Chouhan, A. P. S.; Sarma, A. K. Modern Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production: A Comprehensive Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2011**, *15* (9), 4378–4399. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.112>.
- (5) Guan, W.; Tsang, C.-W.; Lin, C. S. K.; Len, C.; Hu, H.; Liang, C. A Review on High Catalytic Efficiency of Solid Acid Catalysts for Lignin Valorization. *Bioresource Technology* **2020**, *298*, 122432. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122432>.
- (6) Makshina, E. V.; Dusselier, M.; Janssens, W.; Degrève, J.; Jacobs, P. A.; Sels, B. F. Review of Old Chemistry and New Catalytic Advances in the On-Purpose Synthesis of Butadiene. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (22), 7917–7953. <https://doi.org/10.1039/C4CS00105B>.
- (7) Mansir, N.; Taufiq-Yap, Y. H.; Rashid, U.; Lokman, I. M. Investigation of Heterogeneous Solid Acid Catalyst Performance on Low Grade Feedstocks for Biodiesel Production: A Review. *Energy Conversion and Management* **2017**, *141*, 171–182. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.07.037>.
- (8) Onda, A.; Ochi, T.; Yanagisawa, K. Selective Hydrolysis of Cellulose into Glucose over Solid Acid Catalysts. *Green Chem.* **2008**, *10* (10), 1033. <https://doi.org/10.1039/b808471h>.
- (9) Tagusagawa, C.; Takagaki, A.; Hayashi, S.; Domen, K. Characterization of HNbWO₆ and HTaWO₆ Metal Oxide Nanosheet Aggregates As Solid Acid Catalysts. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (18), 7831–7837. <https://doi.org/10.1021/jp900525a>.
- (10) Fayad, G. Characterization of Lamellar or Nanostructured Materials Based on Transition Metal Oxides for Liquid Phase Catalysis. These de doctorat, Normandie, 2018. <https://www.theses.fr/2018NORMC253> (accessed 2022-11-23).
- (11) Wang, T.; Ide, M. S.; Nolan, M. R.; Davis, R. J.; Shanks, B. H. Renewable Production of Nylon-6,6 Monomers from Biomass-Derived 5-Hydroxymethylfurfural (HMF). *energy environ focus* **2016**, *5* (1), 13–17. <https://doi.org/10.1166/eef.2016.1190>.
- (12) Carai, M. A. M.; Colombo, G.; Reali, R.; Serra, S.; Mocci, I.; Castelli, M. P.; Cignarella, G.; Gessa, G. L. Central Effects of 1,4-Butanediol Are Mediated by GABAB Receptors via Its Conversion into γ -Hydroxybutyric Acid. *European Journal of Pharmacology* **2002**, *7*.
- (13) Mears, D. E.; A.D, E.; Kirk-Othmer. *Encyclopedia of Chemical Technology*. **2014**.
- (14) Fisher, W. D.; VanPeppen, J. F.; Kirk-Othmer. *Encyclopedia of Chemical Technology*. **2000**.

- (15) Werle, P.; Morawietz, M.; Lundmark, S.; Sörensen, K.; Karvinen, E.; Lehtonen, J. Alcohols, Polyhydric. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; John Wiley & Sons, Ltd, 2008. https://doi.org/10.1002/14356007.a01_305.pub2.
- (16) Baur, K. G.; Fischer, R.; Pinkos, R.; Stein, F.; Rust, H.; Breitscheidel, B. Process for Preparing 1,6 Hexanediol with a Level of Purity over 99%. US6008418A, December 28, 1999. <https://patents.google.com/patent/US6008418A/en> (accessed 2022-11-20).
- (17) Van de Vyver, S.; Román-Leshkov, Y. Emerging Catalytic Processes for the Production of Adipic Acid. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3* (6), 1465–1479. <https://doi.org/10.1039/C3CY20728E>.
- (18) He, J.; Burt, S. P.; Ball, M.; Zhao, D.; Hermans, I.; Dumesic, J. A.; Huber, G. W. Synthesis of 1,6-Hexanediol from Cellulose Derived Tetrahydrofuran-Dimethanol with Pt-WO_x/TiO₂ Catalysts. *ACS Catal.* **2018**, *8* (2), 1427–1439. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03593>.
- (19) Buntara, T.; Noel, S.; Phua, P. H.; Melián-Cabrera, I.; de Vries, J. G.; Heeres, H. J. Caprolactam from Renewable Resources: Catalytic Conversion of 5-Hydroxymethylfurfural into Caprolactone. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (31), 7083–7087. <https://doi.org/10.1002/anie.201102156>.
- (20) Jiayue, H.; Kefeng, H.; George W, H. New Catalytic Strategies for α,ω -Diols Production from Lignocellulosic Biomass. *Faraday Discussions* **2017**, *202*, 247–267. <https://doi.org/10.1039/C7FD00036G>.
- (21) Koso, S.; Furikado, I.; Shima, A.; Miyazawa, T.; Kunimori, K.; Tomishige, K. Chemoselective Hydrogenolysis of Tetrahydrofurfuryl Alcohol to 1,5-Pentanediol. *Chem. Commun.* **2009**, No. 15, 2035. <https://doi.org/10.1039/b822942b>.
- (22) Koso, S.; Ueda, N.; Shinmi, Y.; Okumura, K.; Kizuka, T.; Tomishige, K. Promoting Effect of Mo on the Hydrogenolysis of Tetrahydrofurfuryl Alcohol to 1,5-Pentanediol over Rh/SiO₂. *Journal of Catalysis* **2009**, *267* (1), 89–92. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.07.010>.
- (23) Wang, Z.; Pholjaroen, B.; Li, M.; Dong, W.; Li, N.; Wang, A.; Wang, X.; Cong, Y.; Zhang, T. Chemoselective Hydrogenolysis of Tetrahydrofurfuryl Alcohol to 1,5-Pentanediol over Ir-MoO_x/SiO₂ Catalyst. *Journal of Energy Chemistry* **2014**, *23* (4), 427–434. [https://doi.org/10.1016/S2095-4956\(14\)60168-6](https://doi.org/10.1016/S2095-4956(14)60168-6).
- (24) Spargo, P. *Industrial Organic Chemistry, Completely Revised 4th Ed* By K. Weissermel and H.-J. Arpe. Wiley-VCH: Weinheim. 2003. 491 Pp. £119. ISBN 3-527-30578-5. *Org. Process Res. Dev.* **2003**, *7* (6), 1084–1084. <https://doi.org/10.1021/op0341364>.
- (25) Sun, J.; Wang, Y. Recent Advances in Catalytic Conversion of Ethanol to Chemicals. *ACS Catal.* **2014**, *4* (4), 1078–1090. <https://doi.org/10.1021/cs4011343>.
- (26) Lanzafame, P.; Centi, G.; Perathoner, S. Catalysis for Biomass and CO₂ Use through Solar Energy: Opening New Scenarios for a Sustainable and Low-Carbon Chemical Production. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (22), 7562–7580. <https://doi.org/10.1039/C3CS60396B>.
- (27) Ezeji, T. C.; Qureshi, N.; Blaschek, H. P. Acetone Butanol Ethanol (ABE) Production from Concentrated Substrate: Reduction in Substrate Inhibition by Fed-Batch Technique and Product Inhibition by Gas Stripping. *Applied Microbiology and Biotechnology* **2004**, *63* (6), 653–658. <https://doi.org/10.1007/s00253-003-1400-x>.
- (28) Wellman, V. E. U.S. Pat. 217,428,0 A, 1938.
- (29) Ichikawa, N.; Sato, S.; Takahashi, R.; Sodesawa, T. Catalytic Reaction of 1,3-Butanediol over Solid Acids. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, *256* (1–2), 106–112. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.04.057>.

- (30) Zheng, Q.; Wales, M. D.; Heidlage, M. G.; Rezac, M.; Wang, H.; Bossmann, S. H.; Hohn, K. L. Conversion of 2,3-Butanediol to Butenes over Bifunctional Catalysts in a Single Reactor. *Journal of Catalysis* **2015**, *330*, 222–237. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.07.004>.
- (31) Jing, F.; Katryniok, B.; Araque, M.; Wojcieszak, R.; Capron, M.; Paul, S.; Daturi, M.; Clacens, J.-M.; De Campo, F.; Liebens, A.; Dumeignil, F.; Pera-Titus, M. Direct Dehydration of 1,3-Butanediol into Butadiene over Aluminosilicate Catalysts. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6* (15), 5830–5840. <https://doi.org/10.1039/C5CY02211H>.
- (32) Ph.D, M. S. *Szycher's Handbook of Polyurethanes, First Edition*; CRC Press, 1999.
- (33) Liu, X.; Fabos, V.; Taylor, S.; Knight, D. W.; Whiston, K.; Hutchings, G. J. One-Step Production of 1,3-Butadiene from 2,3-Butanediol Dehydration. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22* (35), 12290–12294. <https://doi.org/10.1002/chem.201602390>.
- (34) Vaidya, S. H.; Bhandari, V. M.; Chaudhari, R. V. Reaction Kinetics Studies on Catalytic Dehydration of 1,4-Butanediol Using Cation Exchange Resin. *Applied Catalysis A: General* **2003**, *242* (2), 321–328. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00528-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00528-8).
- (35) Aghaziarati, M.; Kazemeini, M.; Soltanieh, M.; Sahebdehfar, S. Evaluation of Zeolites in Production of Tetrahydrofuran from 1,4-Butanediol: Performance Tests and Kinetic Investigations. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46* (3), 726–733. <https://doi.org/10.1021/ie061062m>.
- (36) Hunter, S. E.; Ehrenberger, C. E.; Savage, P. E. Kinetics and Mechanism of Tetrahydrofuran Synthesis via 1,4-Butanediol Dehydration in High-Temperature Water. *J. Org. Chem.* **2006**, *71* (16), 6229–6239. <https://doi.org/10.1021/jo061017o>.
- (37) Richter, T.; Vogel, H. The Dehydration of 1,4-Butanediol to Tetrahydrofuran in Supercritical Water. *Chem. Eng. Technol.* **2001**, *24* (4), 340–343. [https://doi.org/10.1002/1521-4125\(200104\)24:4<340::AID-CEAT340>3.0.CO;2-O](https://doi.org/10.1002/1521-4125(200104)24:4<340::AID-CEAT340>3.0.CO;2-O).
- (38) Sato, S.; Takahashi, R.; Sodesawa, T.; Honda, N.; Shimizu, H. Selective Dehydration of Diols to Allylic Alcohols Catalyzed by Ceria. *Catalysis Communications* **2003**, *4* (2), 77–81. [https://doi.org/10.1016/S1566-7367\(02\)00260-1](https://doi.org/10.1016/S1566-7367(02)00260-1).
- (39) Gotoh, H.; Yamada, Y.; Sato, S. Dehydration of 1,3-Butanediol over Rare Earth Oxides. *Applied Catalysis A: General* **2010**, *377* (1–2), 92–98. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.01.025>.
- (40) Kobune, M.; Sato, S.; Takahashi, R. Surface-Structure Sensitivity of CeO₂ for Several Catalytic Reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2008**, *279* (1), 10–19. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.09.027>.
- (41) Igarashi, A.; Ichikawa, N.; Sato, S.; Takahashi, R.; Sodesawa, T. Dehydration of Butanediols over CeO₂ Catalysts with Different Particle Sizes. *Applied Catalysis A: General* **2006**, *300* (1), 50–57. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.10.054>.
- (42) Sato, S.; Takahashi, R.; Sodesawa, T.; Honda, N. Dehydration of Diols Catalyzed by CeO₂. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2004**, *221* (1–2), 177–183. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2004.07.004>.
- (43) Igarashi, A.; Ichikawa, N.; Sato, S.; Takahashi, R.; Sodesawa, T. Erratum to “Dehydration of Butanediols over CeO₂ Catalysts with Different Particle Sizes” [Appl. Catal. A: Gen. 300 (2006) 50–57]. *Applied Catalysis A: General* **2006**, *314* (1), 134. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.08.007>.
- (44) Segawa, M.; Sato, S.; Kobune, M.; Sodesawa, T.; Kojima, T.; Nishiyama, S.; Ishizawa, N. Vapor-Phase Catalytic Reactions of Alcohols over Bixbyite Indium Oxide. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2009**, *310* (1–2), 166–173. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2009.06.015>.

- (45) Yamamoto, N.; Sato, S.; Takahashi, R.; Inui, K. Synthesis of 3-Buten-1-ol from 1,4-Butanediol over ZrO₂ Catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, *243* (1), 52–59. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.08.017>.
- (46) Igarashi, A.; Sato, S.; Takahashi, R.; Sodesawa, T.; Kobune, M. Dehydration of 1,4-Butanediol over Lanthanide Oxides. *Catalysis Communications* **2007**, *8* (5), 807–810. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2006.09.003>.
- (47) Sato, S.; Takahashi, R.; Kobune, M.; Inoue, H.; Izawa, Y.; Ohno, H.; Takahashi, K. Dehydration of 1,4-Butanediol over Rare Earth Oxides. *Applied Catalysis A: General* **2009**, *356* (1), 64–71. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.12.017>.
- (48) Gupta, J. P.; Manning, N. J.; Nowell, D. V. SYNTHESIS AND AMMONIUM ION EXCHANGE OF A-ZIRCONIUM PHOSPHATE PREPARED FROM ZIRCONIA. 4.
- (49) Yamamoto, N.; Sato, S.; Takahashi, R.; Inui, K. Synthesis of Homoallyl Alcohol from 1,4-Butanediol over ZrO₂ Catalyst. *Catalysis Communications* **2005**, *6* (7), 480–484. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2005.04.011>.
- (50) Inoue, H.; Sato, S.; Takahashi, R.; Izawa, Y.; Ohno, H.; Takahashi, K. Dehydration of 1,4-Butanediol over Supported Rare Earth Oxide Catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2009**, *352* (1–2), 66–73. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.09.039>.
- (51) Zhang, Q.; Zhang, Y.; Li, H.; Gao, C.; Zhao, Y. Heterogeneous CaO-ZrO₂ Acid-Base Bifunctional Catalysts for Vapor-Phase Selective Dehydration of 1,4-Butanediol to 3-Buten-1-ol. *Applied Catalysis A: General* **2013**, *466*, 233–239. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.06.020>.
- (52) Zhang, Q.; Zhang, Y.; Li, H.; Zhao, Y.; Ma, M.; Yu, Y. Vapor-Phase Selective Dehydration of 1,4-Butanediol to 3-Buten-1-ol over ZrO₂ Catalysts Modified with Alkaline Earth Metal Oxides. *Chinese Journal of Catalysis* **2013**, *34* (6), 1159–1166. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(12\)60525-7](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(12)60525-7).
- (53) Sonnenschein, M. F. Polyurethanes; 2014; pp 10–104.
- (54) Murahashi, S.; Naota, T.; Ito, K.; Maeda, Y.; Taki, H. Ruthenium-Catalyzed Oxidative Transformation of Alcohols and Aldehydes to Esters and Lactones. *J. Org. Chem.* **1987**, *52* (19), 4319–4327. <https://doi.org/10.1021/jo00228a032>.
- (55) Hayashi, T.; Inagaki, T.; Itayama, N.; Baba, H. Selective Oxidation of Alcohol over Supported Gold Catalysts: Methyl Glycolate Formation from Ethylene Glycol and Methanol. *Catalysis Today* **2006**, *117* (1–3), 210–213. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.06.045>.
- (56) Wang, F.; Xiao, Q.; Han, P.; Sarina, S.; Zhu, H. Highly Efficient Self-Esterification of Aliphatic Alcohols Using Supported Gold Nanoparticles under Mild Conditions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2016**, *423*, 61–69. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.06.010>.
- (57) Yang, W.; Sen, A. One-Step Catalytic Transformation of Carbohydrates and Cellulosic Biomass to 2,5-Dimethyltetrahydrofuran for Liquid Fuels. *ChemSusChem* **2010**, *3* (5), 597–603. <https://doi.org/10.1002/cssc.200900285>.
- (58) Grochowski, M. R.; Yang, W.; Sen, A. Mechanistic Study of a One-Step Catalytic Conversion of Fructose to 2,5-Dimethyltetrahydrofuran. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18* (39), 12363–12371. <https://doi.org/10.1002/chem.201201522>.
- (59) Jackson, M. A.; Appell, M.; Blackburn, J. A. Hydrodeoxygenation of Fructose to 2,5-Dimethyltetrahydrofuran Using a Sulfur Poisoned Pt/C Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54* (28), 7059–7066. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b00766>.
- (60) Luo, J.; Arroyo-Ramírez, L.; Wei, J.; Yun, H.; Murray, C. B.; Gorte, R. J. Comparison of HMF Hydrodeoxygenation over Different Metal Catalysts in a Continuous Flow Reactor. *Applied Catalysis A: General* **2015**, *508*, 86–93. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.10.009>.

- (61) Kim, M. J.; Lee, I. S.; Jeong, N.; Choi, Y. K. Lipase-Catalyzed Transesterification as a Route to Each Stereoisomer of 2,5-Hexanediol and 3-Hexyne-2,5-Diol. Synthesis of (2R,5R)-2,5-Dimethyltetrahydrofuran. *J. Org. Chem.* **1993**, *58* (23), 6483–6485. <https://doi.org/10.1021/jo00075a056>.
- (62) Takagaki, A.; Tagusagawa, C.; Domen, K. Glucose Production from Saccharides Using Layered Transition Metal Oxide and Exfoliated Nanosheets as a Water-Tolerant Solid Acid Catalyst. *Chem. Commun.* **2008**, No. 42, 5363. <https://doi.org/10.1039/b810346a>.
- (63) Takagaki, A.; Furusato, S.; Kikuchi, R.; Oyama, S. T. Efficient Epimerization of Aldoses Using Layered Niobium Molybdates. *ChemSusChem* **2015**, *8* (22), 3769–3772. <https://doi.org/10.1002/cssc.201501093>.
- (64) Zaarour, M.; Fayad, G.; Boullay, P.; Clet, G. Accessibility in Liquid Media: Cyclodehydration of Hexane-2,5-Diol for the Evaluation of Layered Catalysts. *Adv Materials Inter* **2022**, *9* (2), 2101692. <https://doi.org/10.1002/admi.202101692>.
- (65) Gupta, P.; Paul, S. Solid Acids: Green Alternatives for Acid Catalysis. *Catalysis Today* **2014**, *236*, 153–170. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.04.010>.
- (66) Lercher, J. A.; Jentys, A.; Brait, A. Catalytic Test Reactions for Probing the Acidity and Basicity of Zeolites. In *Acidity and Basicity; Molecular Sieves*; Springer: Berlin, Heidelberg, 2008; pp 153–212. https://doi.org/10.1007/3829_2007_017.
- (67) Davis, M. E. Zeolite-Based Catalysts for Chemicals Synthesis. *Microporous and Mesoporous Materials* **1998**, *21* (4), 173–182. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00007-9](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00007-9).
- (68) Corma, A. Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions. *Chem. Rev.* **1995**, *95* (3), 559–614. <https://doi.org/10.1021/cr00035a006>.
- (69) De Vos, D. E.; Ernst, S.; Perego, C.; O'Connor, C. T.; Stöcker, M. Standard Reaction of the International Zeolite Association for Acidity Characterization: Ethylbenzene Disproportionation over LaNaY. *Microporous and Mesoporous Materials* **2002**, *56* (2), 185–192. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(02\)00484-5](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(02)00484-5).
- (70) Berteau, P.; Delmon, B.; Dallons, J.-L.; Van Gysel, A. Acid-Base Properties of Silica-Aluminas: Use of 1-Butanol Dehydration as a Test Reaction. *Applied Catalysis* **1991**, *70* (1), 307–323. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)84173-1](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)84173-1).
- (71) Berteau, P.; Ceckiewicz, S.; Delmon, B. Role of the Acid-Base Properties of Aluminas, Modified γ -Alumina, and Silica-Alumina in 1-Butanol Dehydration. *Applied Catalysis* **1987**, *31* (2), 361–383. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)80702-2](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)80702-2).
- (72) Ai, M. The Oxidation Activity and Acid-Base Properties of SnO₂-Based Binary Catalysts: I. The SnO₂–V₂O₅ System. *Journal of Catalysis* **1975**, *40* (3), 318–326. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(75\)90262-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(75)90262-6).
- (73) Martin, D.; Duprez, D. Evaluation of the Acid-Base Surface Properties of Several Oxides and Supported Metal Catalysts by Means of Model Reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1997**, *118* (1), 113–128. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(96\)00371-8](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(96)00371-8).
- (74) Gervasini, A.; Auroux, A. Acidity and Basicity of Metal Oxide Surfaces II. Determination by Catalytic Decomposition of Isopropanol. *Journal of Catalysis* **1991**, *131* (1), 190–198. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(91\)90335-2](https://doi.org/10.1016/0021-9517(91)90335-2).
- (75) Bezouhanova, C. P.; Al-Zihari, M. A. Cyclohexanol Conversion as a Test of the Acid-Base Properties of Metal Oxide Catalysts. *Catal Lett* **1991**, *11* (2), 245–248. <https://doi.org/10.1007/BF00764091>.
- (76) Ai, S.; Qin, Y.; Hong, Y.; Liu, L.; Yu, W. Removal of C₃–C₄ Diols in Ethylene Glycol via Selective Dehydration Reactions over Beta Zeolite with Acidity Tailored. *Journal of Catalysis* **2022**, *413*, 870–879. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2022.07.034>.

- (77) Zhang, W.; Yu, D.; Ji, X.; Huang, H. Efficient Dehydration of Bio-Based 2,3-Butanediol to Butanone over Boric Acid Modified HZSM-5 Zeolites. *Green Chem.* **2012**, *14* (12), 3441. <https://doi.org/10.1039/c2gc36324k>.
- (78) Shabaker, J. W.; Huber, G. W.; Davda, R. R.; Cortright, R. D.; Dumesic, J. A. Aqueous-Phase Reforming of Ethylene Glycol Over Supported Platinum Catalysts. *Catalysis Letters* **2003**, *88* (1), 1–8. <https://doi.org/10.1023/A:1023538917186>.
- (79) Miao, C. X.; Gao, Z. Preparation and Properties of Ultrafine SO₄²⁻/ZrO₂ Superacid Catalysts. *Materials Chemistry and Physics* **1997**, *50* (1), 15–19. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(97\)80177-0](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(97)80177-0).
- (80) Duan, H.; Sun, D.; Yamada, Y.; Sato, S. Dehydration of 2,3-Butanediol into 3-Buten-2-ol Catalyzed by ZrO₂. *Catalysis Communications* **2014**, *48*, 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2014.01.018>.
- (81) Duan, H.; Yamada, Y.; Sato, S. Future Prospect of the Production of 1,3-Butadiene from Butanediols. *Chem. Lett.* **2016**, *45* (9), 1036–1047. <https://doi.org/10.1246/cl.160595>.
- (82) Murayama, T.; Chen, J.; Hirata, J.; Matsumoto, K.; Ueda, W. Hydrothermal Synthesis of Octahedra-Based Layered Niobium Oxide and Its Catalytic Activity as a Solid Acid. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4* (12), 4250–4257. <https://doi.org/10.1039/C4CY00713A>.
- (83) Nowak, I.; Ziolk, M. Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. *Chem. Rev.* **1999**, *99* (12), 3603–3624. <https://doi.org/10.1021/cr9800208>.
- (84) Luisa Marin, M.; Hallett-Tapley, G. L.; Impellizzeri, S.; Fasciani, C.; Simoncelli, S.; Netto-Ferreira, J. C.; Scaiano, J. C. Synthesis, Acid Properties and Catalysis by Niobium Oxide Nanostructured Materials. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4* (9), 3044–3052. <https://doi.org/10.1039/C4CY00238E>.
- (85) Kryslaine M. A, S.; Elise M, A.; Giada, I.; Luiz E. P, B.; Carsten, S.; Marco A, F. The Role of Brønsted and Water-Tolerant Lewis Acid Sites in the Cascade Aqueous-Phase Reaction of Triose to Lactic Acid. *ChemCatChem* **2019**, *11* (13), 3054–3063. <https://doi.org/10.1002/cctc.201900519>.
- (86) Iizuka, T.; Ogasawara, K.; Tanabe, K. Acidic and Catalytic Properties of Niobium Pentaoxide. *BCSJ* **1983**, *56* (10), 2927–2931. <https://doi.org/10.1246/bcsj.56.2927>.
- (87) Canxiong, G.; Zaihu, Q. Acidic and Catalytic Properties of Niobic Acid Crystallized at Low Temperature. *Catalysis Today* **1993**, *16* (3–4), 379–385. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(93\)80077-E](https://doi.org/10.1016/0920-5861(93)80077-E).
- (88) Pereira, C. C. M.; Lachter, E. R. Alkylation of Toluene and Anisole with 1-Octen-3-ol over Niobium Catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2004**, *266* (1), 67–72. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.01.027>.
- (89) Kozo, T. Niobic Acid as an Unusual Acidic Solid Material. *Materials Chemistry and Physics* **1987**, *17* (1–2), 217–225. [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(87\)90177-0](https://doi.org/10.1016/0254-0584(87)90177-0).
- (90) Carniti, P.; Gervasini, A.; Marzo, M. Absence of Expected Side-Reactions in the Dehydration Reaction of Fructose to HMF in Water over Niobic Acid Catalyst. *Catalysis Communications* **2011**, *12* (12), 1122–1126. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.03.025>.
- (91) Brayner, R.; Bozon-Verduraz, F. Niobium Pentoxide Prepared by Soft Chemical Routes: Morphology, Structure, Defects and Quantum Size Effect. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5* (7), 1457–1466. <https://doi.org/10.1039/b210055j>.
- (92) Ouqour, A.; Coudurier, G.; C. Vadrine, J. Acid–Base Properties of Metallic Oxide Catalysts Studied by Conversion of Propan-2-ol. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1993**, *89* (16), 3151–3155. <https://doi.org/10.1039/FT9938903151>.

- (93) Lebarbier, V.; Houalla, M.; Onfroy, T. New Insights into the Development of Brønsted Acidity of Niobic Acid. *Catalysis Today* **2012**, *192* (1), 123–129. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.02.061>.
- (94) Cheng, G.-L.; Wang, L.-Y.; Jiang, C.-J. Kinetic Modeling of Butane-2,3-Diol Dehydration over Nb₂O₅.NH₂O. *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism* **2019**, *44* (1), 18–28. <https://doi.org/10.1177/1468678319825686>.
- (95) Rodenas, E. Surface and Catalytic Properties of TiO₂-Al₂O₃. 11.
- (96) Tao, L.-Z.; Chai, S.-H.; Zuo, Y.; Zheng, W.-T.; Liang, Y.; Xu, B.-Q. Sustainable Production of Acrolein: Acidic Binary Metal Oxide Catalysts for Gas-Phase Dehydration of Glycerol. *Catalysis Today* **2010**, *158* (3–4), 310–316. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.03.073>.
- (97) Dabbagh, H. A.; Zamani, M. Catalytic Conversion of Alcohols over Alumina–Zirconia Mixed Oxides: Reactivity and Selectivity. *Applied Catalysis A: General* **2011**, *404* (1–2), 141–148. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.07.024>.
- (98) Li, K.-T.; Chen, K.-W. Cyclodehydration of 1,4-Butanediol over Zr-Al Catalysts: Effect of Reaction Medium. *Materials* **2019**, *12* (13), 2092. <https://doi.org/10.3390/ma12132092>.
- (99) Sato, F.; Okazaki, H.; Sato, S. Dehydration of 1,5-Pentanediol over Rare Earth Oxides. *Applied Catalysis A: General* **2012**, *419–420*, 41–48. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.01.005>.
- (100) Antunes, B. M.; Rodrigues, A. E.; Lin, Z.; Portugal, I.; Silva, C. M. Alkenes Oligomerization with Resin Catalysts. *Fuel Processing Technology* **2015**, *138*, 86–99. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.04.031>.
- (101) Das, B.; Thirupathi, P.; Mahender, I.; Reddy, V. S.; Rao, Y. K. Amberlyst-15: An Efficient Reusable Heterogeneous Catalyst for the Synthesis of 1,8-Dioxo-Octahydroxanthenes and 1,8-Dioxo-Decahydroacridines. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, *247* (1–2), 233–239. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.11.048>.
- (102) De, S.; Dutta, S.; Saha, B. Critical Design of Heterogeneous Catalysts for Biomass Valorization: Current Thrust and Emerging Prospects. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6* (20), 7364–7385. <https://doi.org/10.1039/C6CY01370H>.
- (103) Mittal, A.; Black, S. K.; Vinzant, T. B.; O'Brien, M.; Tucker, M. P.; Johnson, D. K. Production of Furfural from Process-Relevant Biomass-Derived Pentoses in a Biphasic Reaction System. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2017**, *5* (7), 5694–5701. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00215>.
- (104) Liu, F.; Huang, K.; Zheng, A.; Xiao, F.-S.; Dai, S. Hydrophobic Solid Acids and Their Catalytic Applications in Green and Sustainable Chemistry. *ACS Catal.* **2018**, *8* (1), 372–391. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03369>.
- (105) Cheng, S. From Layer Compounds to Catalytic Materials. *Catalysis Today* **1999**, *49* (1–3), 303–312. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00437-4](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00437-4).
- (106) Centi, G.; Perathoner, S. Catalysis by Layered Materials: A Review. *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, *107* (1–2), 3–15. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.03.011>.
- (107) Liu, H.; Guo, H.; Li, B.; Guo, X. Intercalating Behavior of Ti(IV) Polycations in Protonated Layered KNb₃O₈ and Photocatalytic Performance of the TiO₂-Pillared Layered HNb₃O₈. *J Aust Ceram Soc* **2020**, *56* (4), 1187–1196. <https://doi.org/10.1007/s41779-020-00466-0>.
- (108) Thomas, C. I.; Karppinen, M. Intercalation of Primary Alcohols into Layered Titanoniobates. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (15), 9132–9138. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01135>.

- (109) Nicolosi, V.; Chhowalla, M.; Kanatzidis, M. G.; Strano, M. S.; Coleman, J. N. Liquid Exfoliation of Layered Materials. *Science* **2013**, *340* (6139), 1226419–1226419. <https://doi.org/10.1126/science.1226419>.
- (110) Ali, Z.; Khan, I.; Rahman, M.; Ahmad, R.; Ahmad, I. Electronic Structure of the LiAA'O6 (A = Nb, Ta, and A' = W, Mo) Ceramics by Modified Becke-Johnson Potential. *Optical Materials* **2016**, *58*, 466–475. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.06.035>.
- (111) Zhang, F.; Xiang, X.; Li, F.; Duan, X. Layered Double Hydroxides as Catalytic Materials: Recent Development. *Catal Surv Asia* **2008**, *12* (4), 253–265. <https://doi.org/10.1007/s10563-008-9061-5>.
- (112) Cavani, F.; Trifirò, F.; Vaccari, A. Hydrotalcite-Type Anionic Clays: Preparation, Properties and Applications. *Catalysis Today* **1991**, *11* (2), 173–301. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80068-K](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80068-K).
- (113) Yan, K.; Wu, G.; Jin, W. Recent Advances in the Synthesis of Layered, Double-Hydroxide-Based Materials and Their Applications in Hydrogen and Oxygen Evolution. *Energy Technol.* **2016**, *4* (3), 354–368. <https://doi.org/10.1002/ente.201500343>.
- (114) Bravo-Suárez, J. J.; Páez-Mozo, E. A.; Oyama, S. T. Review of the Synthesis of Layered Double Hydroxides: A Thermodynamic Approach. *Quím. Nova* **2004**, *27* (4). <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000400015>.
- (115) Goh, K.-H.; Lim, T.-T.; Dong, Z. Application of Layered Double Hydroxides for Removal of Oxyanions: A Review. *Water Research* **2008**, *42* (6–7), 1343–1368. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.10.043>.
- (116) Fan, G.; Li, F.; Evans, D. G.; Duan, X. Catalytic Applications of Layered Double Hydroxides: Recent Advances and Perspectives. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (20), 7040–7066. <https://doi.org/10.1039/C4CS00160E>.
- (117) Omwoma, S.; Chen, W.; Tsunashima, R.; Song, Y.-F. Recent Advances on Polyoxometalates Intercalated Layered Double Hydroxides: From Synthetic Approaches to Functional Material Applications. *Coordination Chemistry Reviews* **2014**, *258–259*, 58–71. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2013.08.039>.
- (118) Newman, S. P.; Jones, W. Synthesis, Characterization and Applications of Layered Double Hydroxides Containing Organic Guests. *New J. Chem.* **1998**, *22* (2), 105–115. <https://doi.org/10.1039/a708319j>.
- (119) Frost, R. L.; Weier, M. L.; Clissold, M. E.; Williams, P. A. Infrared Spectroscopic Study of Natural Hydrotalcites Carrboydite and Hydrohonessite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2003**, *59* (14), 3313–3319. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(03\)00160-4](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(03)00160-4).
- (120) Mohapatra, L.; Parida, K. A Review on the Recent Progress, Challenges and Perspective of Layered Double Hydroxides as Promising Photocatalysts. *Journal of Materials Chemistry A* **2016**, *4* (28), 10744–10766. <https://doi.org/10.1039/C6TA01668E>.
- (121) Mohapatra, L.; Parida, K. M. A Review on Recent Progress, Challenges and Perspective of Layered Double Hydroxides as Promising Photocatalysts. 74.
- (122) Khan, A. I.; O'Hare, D. Intercalation Chemistry of Layered Double Hydroxides: Recent Developments and Applications. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12* (11), 3191–3198. <https://doi.org/10.1039/B204076J>.
- (123) Chen, J.; Zhong, J.; Guo, Y.; Chen, L. Ruthenium Complex Immobilized on Poly(4-Vinylpyridine)-Functionalized Carbon-Nanotube for Selective Aerobic Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Diformylfuran. *RSC Adv.* **2015**, *5* (8), 5933–5940. <https://doi.org/10.1039/C4RA14592E>.

- (124) Davis, S. E.; Ide, M. S.; Davis, R. J. Selective Oxidation of Alcohols and Aldehydes over Supported Metal Nanoparticles. *Green Chem.* **2013**, *15* (1), 17–45. <https://doi.org/10.1039/C2GC36441G>.
- (125) Halliday, G. A.; Young, R. J.; Grushin, V. V. One-Pot, Two-Step, Practical Catalytic Synthesis of 2,5-Diformylfuran from Fructose. *Org. Lett.* **2003**, *5* (11), 2003–2005. <https://doi.org/10.1021/ol034572a>.
- (126) Takagaki, A.; Takahashi, M.; Nishimura, S.; Ebitani, K. One-Pot Synthesis of 2,5-Diformylfuran from Carbohydrate Derivatives by Sulfonated Resin and Hydrotalcite-Supported Ruthenium Catalysts. *ACS Catal.* **2011**, *1* (11), 1562–1565. <https://doi.org/10.1021/cs200456t>.
- (127) Yan, K.; Chen, A. Efficient Hydrogenation of Biomass-Derived Furfural and Levulinic Acid on the Facilely Synthesized Noble-Metal-Free Cu–Cr Catalyst. *Energy* **2013**, *58*, 357–363. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.05.035>.
- (128) Yan, K.; Liao, J.; Wu, X.; Xie, X. A Noble-Metal Free Cu-Catalyst Derived from Hydrotalcite for Highly Efficient Hydrogenation of Biomass-Derived Furfural and Levulinic Acid. *RSC Adv.* **2013**, *3* (12), 3853. <https://doi.org/10.1039/c3ra22158j>.
- (129) Yan, K.; Chen, A. Selective Hydrogenation of Furfural and Levulinic Acid to Biofuels on the Ecofriendly Cu–Fe Catalyst. *Fuel* **2014**, *115*, 101–108. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.06.042>.
- (130) Brunet, E.; Alonso, M.; Cerro, C.; Juanes, O.; Rodríguez-Ubis, J.-C.; Kaifer, Á. E. A Luminescence and Electrochemical Study of Photoinduced Electron Transfer within the Layers of Zirconium Phosphate. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17* (10), 1603–1610. <https://doi.org/10.1002/adfm.200700048>.
- (131) Zhang, Q.; Du, X.; Ma, X.; Hao, X.; Guan, G.; Wang, Z.; Xue, C.; Zhang, Z.; Zuo, Z. Facile Preparation of Electroactive Amorphous α -ZrP/PANI Hybrid Film for Potential-Triggered Adsorption of Pb²⁺ Ions. *Journal of Hazardous Materials* **2015**, *289*, 91–100. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.02.039>.
- (132) Hasegawa, Y.; Kizaki, S.; Amekura, H. The Ion Exchange Property towards Hexaamminecobalt(III) and the Characterization of the Complex Cation Form of α -Zirconium Phosphate. *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1983**, No. 56, 734–737.
- (133) Sinko, J. Challenges of Chromate Inhibitor Pigments Replacement in Organic Coatings. *Progress in Organic Coatings* **2001**, *42* (3–4), 267–282. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(01\)00202-8](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(01)00202-8).
- (134) Hinton, B. R. W.; Wilson, L. The Corrosion Inhibition of Zinc with Cerous Chloride. *Corrosion Science* **1989**, *29* (8), 967–985. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(89\)90087-5](https://doi.org/10.1016/0010-938X(89)90087-5).
- (135) de Lima-Neto, P.; de Araújo, A. P.; Araújo, W. S.; Correia, A. N. Study of the Anticorrosive Behaviour of Epoxy Binders Containing Non-Toxic Inorganic Corrosion Inhibitor Pigments. *Progress in Organic Coatings* **2008**, *62* (3), 344–350. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.01.012>.
- (136) Aghzaf, A. A.; Rhouta, B.; Rocca, E.; Khalil, A.; Steinmetz, J. Corrosion Inhibition of Zinc by Calcium Exchanged Beidellite Clay Mineral: A New Smart Corrosion Inhibitor. *Corrosion Science* **2014**, *80*, 46–52. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.10.037>.
- (137) Li, S.; Zhao, C.; Gou, H.; Li, Y. Advanced Anticorrosion Coatings Prepared from Polybenzoxazine/ α -Zirconium Phosphate Nanocomposites. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2018**, 2661–2675. <https://doi.org/10.20964/2018.03.76>.
- (138) Sun, L.; Boo, W. J.; Sue, H.-J.; Clearfield, A. Preparation of α -Zirconium Phosphate Nanoplatelets with Wide Variations in Aspect Ratios. *New J. Chem.* **2007**, *31* (1), 39–43. <https://doi.org/10.1039/B604054C>.

- (139) Auerbach, S. M.; Carrado, K. a; Dutta, P. K. Handbook of Layered Materials; 2004.
- (140) Zhu, C.; Liu, Q.; Li, D.; Wang, H.; Zhang, C.; Cui, C.; Chen, L.; Cai, C.; Ma, L. Selective Hydrodeoxygenation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Dimethylfuran over Ni Supported on Zirconium Phosphate Catalysts. *ACS Omega* **2018**, *3* (7), 7407–7417. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00609>.
- (141) Liu, B.; Ba, C.; Jin, M.; Zhang, Z. Effective Conversion of Carbohydrates into Biofuel Precursor 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) over Cr-Incorporated Mesoporous Zirconium Phosphate. *Industrial Crops and Products* **2015**, *76*, 781–786. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.07.036>.
- (142) Zhou, Y.; Huang, R.; Ding, F.; Brittain, A. D.; Liu, J.; Zhang, M.; Xiao, M.; Meng, Y.; Sun, L. Sulfonic Acid-Functionalized α -Zirconium Phosphate Single-Layer Nanosheets as a Strong Solid Acid for Heterogeneous Catalysis Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (10), 7417–7425. <https://doi.org/10.1021/am5008408>.
- (143) Takagaki, A.; Sugisawa, M.; Lu, D.; Kondo, J. N.; Hara, M.; Domen, K.; Hayashi, S. Exfoliated Nanosheets as a New Strong Solid Acid Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (18), 5479–5485. <https://doi.org/10.1021/ja034085q>.
- (144) Dias, A.; Lima, S.; Carriazo, D.; Rives, V.; Pillinger, M.; Valente, A. Exfoliated Titanate, Niobate and Titanoniobate Nanosheets as Solid Acid Catalysts for the Liquid-Phase Dehydration of d-Xylose into Furfural. *Journal of Catalysis* **2006**, *244* (2), 230–237. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.09.010>.
- (145) He, J.; Hu, L.; Li, D.; Zhu, Y.; Xu, L.; Liu, X.; Li, Q. Structures and Brønsted Acidity Features for Titanoniobates with Different Laminate Composition. *Journal of Solid State Chemistry* **2019**, *275*, 49–55. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.04.002>.
- (146) Blasse, G.; Grabmaier, B. C. A General Introduction to Luminescent Materials. In *Luminescent Materials*; Blasse, G., Grabmaier, B. C., Eds.; Springer: Berlin, Heidelberg, 1994; pp 1–9. https://doi.org/10.1007/978-3-642-79017-1_1.
- (147) Catti, M.; Cazzanelli, E.; M Mari, C.; Mariotto, G. Trirutile Phases of HTaWO₆.XH₂O. *J. Solid State Chem* **1993**, *107*, 108–116.
- (148) Tagusagawa, C.; Takagaki, A.; Hayashi, S.; Domen, K. Efficient Utilization of Nanospace of Layered Transition Metal Oxide HNbMoO₆ as a Strong, Water-Tolerant Solid Acid Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (23), 7230–7231. <https://doi.org/10.1021/ja802478d>.
- (149) Tagusagawa, C.; Takagaki, A.; Takanabe, K.; Ebitani, K.; Hayashi, S.; Domen, K. Effects of Transition-Metal Composition of Protonated, Layered Nonstoichiometric Oxides H_{1-x}Nb_{1-x}Mo_{1+x}O₆ on Heterogeneous Acid Catalysis. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (40), 17421–17427. <https://doi.org/10.1021/jp906628k>.
- (150) He, J.; Li, Q. J.; Tang, Y.; Yang, P.; Li, A.; Li, R.; Li, H. Z. Characterization of HNbMoO₆, HNbWO₆ and HTiNbO₅ as Solid Acids and Their Catalytic Properties for Esterification Reaction. *Applied Catalysis A: General* **2012**, *443–444*, 145–152. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.07.036>.
- (151) Fayad, G.; Boullay, P.; Clet, G. Simultaneous Monitoring of Acidity and Intercalation for Layered Transition Metal Oxides in Liquid Media. *Journal of Colloid and Interface Science* **2020**, *570*, 41–51. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.02.088>.
- (152) Zhong, J.; Guo, Y.; Chen, J. Protonated and Layered Transition Metal Oxides as Solid Acids for Dehydration of Biomass-Based Fructose into 5-Hydroxymethylfurfural. *Journal of Energy Chemistry* **2017**, *26* (1), 147–154. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2016.09.010>.
- (153) Tagusagawa, C.; Takagaki, A.; Takanabe, K.; Ebitani, K.; Hayashi, S.; Domen, K. Layered and Nanosheet Tantalum Molybdate as Strong Solid Acid Catalysts. *Journal of Catalysis* **2010**, *270* (1), 206–212. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.12.019>.

- (154) Tagusagawa, C.; Takagaki, A.; Hayashi, S.; Domen, K. Evaluation of Strong Acid Properties of Layered HNbMoO₆ and Catalytic Activity for Friedel–Crafts Alkylation. *Catalysis Today* **2009**, *142* (3), 267–271. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.10.045>.
- (155) Ogawa, M.; Kuroda, K. Photofunctions of Intercalation Compounds. *Chem. Rev.* **1995**, *95* (2), 399–438. <https://doi.org/10.1021/cr00034a005>.
- (156) Sun, L.; Boo, W. J.; Browning, R. L.; Sue, H.-J.; Clearfield, A. Effect of Crystallinity on the Intercalation of Monoamine in α -Zirconium Phosphate Layer Structure. *Chem. Mater.* **2005**, *17* (23), 5606–5609. <https://doi.org/10.1021/cm051160i>.
- (157) Alberti, G.; Costantino, U.; Gupta, J. P. Crystalline Insoluble Acid Salts of Tetravalent Metals—XIX. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1974**, *36* (9), 2109–2114. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(74\)80733-5](https://doi.org/10.1016/0022-1902(74)80733-5).
- (158) Hasegawa, Y. Studies on the Ammonium Form of Crystalline Zirconium Phosphate—I. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1976**, *38* (2), 319–322. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(76\)80417-4](https://doi.org/10.1016/0022-1902(76)80417-4).
- (159) Alberti, G.; Bertrami, R.; Costantino, U.; Gupta, J. P. Crystalline Insoluble Acid Salts of Tetravalent Metals—XXVI. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1977**, *39* (6), 1057–1060. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(77\)80263-7](https://doi.org/10.1016/0022-1902(77)80263-7).
- (160) Gupta, J. P.; Manning, N. J.; Nowell, D. V. Synthesis and Ammonium Ion Exchange of α -Zirconium Phosphate Prepared from Zirconia. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1978**, *40* (1), 87–90. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(78\)80312-1](https://doi.org/10.1016/0022-1902(78)80312-1).
- (161) Alberti, G. Syntheses, Crystalline Structure, and Ion-Exchange Properties of Insoluble Acid Salts of Tetravalent Metals and Their Salt Forms. *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11* (4), 163–170. <https://doi.org/10.1021/ar50124a007>.
- (162) Kanzaki, Y.; Abe, M. The Intercalation of N-Alkylamines into Layered Transition Metal Phosphates-Solvent Effect. *BCSJ* **1991**, *64* (6), 1846–1853. <https://doi.org/10.1246/bcsj.64.1846>.
- (163) Bermúdez, R. A.; Colón, Y.; Tejada, G. A.; Colón, J. L. Intercalation and Photophysical Characterization of 1-Pyrenemethylamine in Zirconium Phosphate Layered Materials. *Langmuir* **2005**, *21* (3), 890–895. <https://doi.org/10.1021/la048783f>.
- (164) Casciola, M.; Costantino, U.; Di Croce, L.; Marmottini, F. Intercalation of α,ω -Alkyldiamines in Layered α -Zirconium Phosphate and the Inclusion Behaviour of Some of the Intercalates Obtained. *Journal of Inclusion Phenomena* **1988**, *6* (3), 291–306. <https://doi.org/10.1007/BF00682142>.
- (165) Kikkawa, S.; Koizumi, M. Organic Intercalation on Layered Compound KTiNbO₅. *Materials Research Bulletin* **1980**, *15* (4), 533–539. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(80\)90061-6](https://doi.org/10.1016/0025-5408(80)90061-6).
- (166) The Intercalation Process of N-Alkyl Amines or Ammoniums within the Structure of KTiNbO₅. *Journal of Colloid and Interface Science* **1989**, *132* (2), 337–351. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(89\)90249-X](https://doi.org/10.1016/0021-9797(89)90249-X).
- (167) Rebbah, H.; Borel, M. M.; Raveau, B. Intercalation of Alkylammonium Ions and Oxide Layers [TiNbOt]⁻. *Materials Research Bulletin* **1980**, *15* (3), 317–321. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(80\)90175-0](https://doi.org/10.1016/0025-5408(80)90175-0).
- (168) Tagaya, H.; Saito, K.; Kuwahara, T.; Kadokawa, J.; Chiba, K. Intercalation of Organic Compounds into Layered Titanoniobate KTiNbO₅. *Catalysis Today* **1993**, *16* (3–4), 463–470. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(93\)80086-G](https://doi.org/10.1016/0920-5861(93)80086-G).
- (169) Grandin, A.; Borel, M. M.; Raveau, B. Intercalation of Primary Diamines and Amino Acid in the Layer Structure Oxide HTiNbO₅. *Journal of Solid State Chemistry* **1985**, *60* (3), 366–375. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(85\)90288-9](https://doi.org/10.1016/0022-4596(85)90288-9).
- (170) Bhuvanesh, N. S. P.; Gopalakrishnan, J. Synthesis of Rutile-Related Oxides, LiMMoO₆ (M = Nb, Ta), and Their Proton Derivatives. Intercalation Chemistry of

- Novel Broensted Acids, HMMoO₆.Cntdot.H₂O. *Inorg. Chem.* **1995**, *34* (14), 3760–3764. <https://doi.org/10.1021/ic00118a025>.
- (171) Bahat, V.; Gopalakrishnan, J. HNbWO₆ and HTaWO₆: Novel Layered Oxides Related to the Rutile Structure. Synthesis and Investigation of Ion-Exchange and Intercalation Behaviour. *Solid State Ionics* **1988**, No. 26, 25–32.
- (172) Shuai, M.; Mejia, A. F.; Chang, Y.-W.; Cheng, Z. Hydrothermal Synthesis of Layered α -Zirconium Phosphate Disks: Control of Aspect Ratio and Polydispersity for Nano-Architecture. *CrystEngComm* **2013**, *15* (10), 1970. <https://doi.org/10.1039/c2ce26402a>.
- (173) Morita, Y.; Furusato, S.; Takagaki, A.; Hayashi, S.; Kikuchi, R.; Oyama, S. T. Intercalation-Controlled Cyclodehydration of Sorbitol in Water over Layered-Niobium-Molybdate Solid Acid. *ChemSusChem* **2014**, *7* (3), 748–752. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300946>.
- (174) Weckhuysen, B. M. Preface: Recent Advances in the in-Situ Characterization of Heterogeneous Catalysts. **2010**, 4.
- (175) Clausen, B. In Situ Cell for Combined XRD and On-Line Catalysis Tests: Studies of Cu-Based Water Gas Shift and Methanol Catalysts. *Journal of Catalysis* **1991**, *132* (2), 524–535. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(91\)90168-4](https://doi.org/10.1016/0021-9517(91)90168-4).
- (176) Cortez, G. G.; Bañares, M. A. A Raman Spectroscopy Study of Alumina-Supported Vanadium Oxide Catalyst during Propane Oxidative Dehydrogenation with Online Activity Measurement. *Journal of Catalysis* **2002**, *209* (1), 197–201. <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3600>.
- (177) Kuba, S.; Knözinger, H. Time-Resolved *in Situ* Raman Spectroscopy of Working Catalysts: Sulfated and Tungstated Zirconia: Time-Resolved Raman Spectroscopy of Sulfated and Tungstated Zirconia Catalyst. *J. Raman Spectrosc.* **2002**, *33* (5), 325–332. <https://doi.org/10.1002/jrs.815>.
- (178) Guerrero-Perez, M.; Bañares, M. Raman/GC Studies of Alumina-Supported Sb-V-O Catalysts and Role of the Preparation Method. *Catalysis Today* **2004**, *96* (4), 265–272. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.06.150>.
- (179) Mestl, G. In Situ Raman Spectroscopy — a Valuable Tool to Understand Operating Catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2000**, *158* (1), 45–65. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(00\)00042-X](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(00)00042-X).
- (180) Bañares, M. A.; Mestl, G. Chapter 2 Structural Characterization of Operating Catalysts by Raman Spectroscopy. In *Advances in Catalysis*; Elsevier, 2009; Vol. 52, pp 43–128. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)00002-3](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)00002-3).
- (181) Weckhuysen, B. M. Determining the Active Site in a Catalytic Process: Operando Spectroscopy Is More than a Buzzword. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5* (20), 4351. <https://doi.org/10.1039/b309650p>.
- (182) Bañares, M. A. Operando Methodology: Combination of *in Situ* Spectroscopy and Simultaneous Activity Measurements under Catalytic Reaction Conditions. *Catalysis Today* **2005**, *100* (1–2), 71–77. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.12.017>.
- (183) Thomas, J. M. Design, Synthesis, and *In Situ* Characterization of New Solid Catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38* (24), 3588–3628. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19991216\)38:24<3588::AID-ANIE3588>3.0.CO;2-4](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19991216)38:24<3588::AID-ANIE3588>3.0.CO;2-4).
- (184) Wachs, I. E. Recent Conceptual Advances in the Catalysis Science of Mixed Metal Oxide Catalytic Materials. *Catalysis Today* **2005**, *100* (1–2), 79–94. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.12.019>.
- (185) Weckhuysen, B. M. Snapshots of a Working Catalyst: Possibilities and Limitations of *in Situ* Spectroscopy in the Field of Heterogeneous Catalysis. *Chem. Commun.* **2002**, No. 2, 97–110. <https://doi.org/10.1039/b107686h>.

- (186) Guerrero-Pérez, M. O.; Bañares, M. A. Operando Raman Study of Alumina-Supported Sb–V–O Catalyst during Propane Ammoxidation to Acrylonitrile with on-Line Activity Measurement. *Chem. Commun.* **2002**, No. 12, 1292–1293. <https://doi.org/10.1039/b202556f>.
- (187) A. Bañares, M.; Olga Guerrero-Pérez, M.; G. Fierro, J. L.; Garcia Cortez, G. Raman Spectroscopy during Catalytic Operations with On-Line Activity Measurement (Operando Spectroscopy): A Method for Understanding the Active Centres of Cations Supported on Porous Materials. *Journal of Materials Chemistry* **2002**, 12 (11), 3337–3342. <https://doi.org/10.1039/B204494C>.
- (188) Bañares, M. A.; Wachs, I. E. Molecular Structures of Supported Metal Oxide Catalysts under Different Environments: Molecular Structures of Supported Metal Oxide Catalysts. *J. Raman Spectrosc.* **2002**, 33 (5), 359–380. <https://doi.org/10.1002/jrs.866>.
- (189) Kellow, J.; Wolf, E. E. In-Situ IR Thermography Studies of Reaction Dynamics during CO Oxidation on Rh-SiO₂ Catalysts. *Catalysis Today* **1991**, 9 (1), 47–51. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)85006-T](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)85006-T).
- (190) Clausen, B. S.; Topsøe, H. In Situ High Pressure, High Temperature XAFS Studies of Cu-Based Catalysts during Methanol Synthesis. *Catalysis Today* **1991**, 9 (1), 189–196. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)85023-2](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)85023-2).
- (191) Shaw, E. A.; Rayment, T.; Walker, A. P.; Lambert, R. M.; Gauntlett, T.; Oldman, R. J.; Dent, A. In Situ X-Ray Diffraction and x-Ray Absorption Investigations of Methanol Synthesis Catalysts Derived from CeCu₂. *Catalysis Today* **1991**, 9 (1), 197–202. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)85024-3](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)85024-3).
- (192) Hunger, M. In Situ NMR Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis. *Catalysis Today* **2004**, 97 (1), 3–12. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.03.061>.
- (193) Zaera, F. Infrared and Molecular Beam Studies of Chemical Reactions on Solid Surfaces. *International Reviews in Physical Chemistry* **2002**, 21 (3), 433–471. <https://doi.org/10.1080/01442350210156033>.
- (194) Ryzkowski, J. IR Spectroscopy in Catalysis. *Catalysis Today* **2001**, 68 (4), 263–381. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(01\)00334-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(01)00334-0).
- (195) Eischens, R. P.; Pliskin, W. A. The Infrared Spectra of Adsorbed Molecules. In *Advances in Catalysis*; Elsevier, 1958; Vol. 10, pp 1–56. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60403-4](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60403-4).
- (196) Drochner, A.; Fehlings, M.; Krauß, K.; Vogel, H. A New DRIFTS Cell for TheIn-Situ Investigation of Heterogeneously Catalyzed Reactions. *Chem. Eng. Technol.* **2000**, 23 (4), 319–322. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4125\(200004\)23:4<319::AID-CEAT319>3.0.CO;2-4](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4125(200004)23:4<319::AID-CEAT319>3.0.CO;2-4).
- (197) Friedrich M, H. Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy of Adsorbed Molecules. *Surface Science Reports* **1983**, 3 (2–3), 107. [https://doi.org/10.1016/0167-5729\(83\)90001-8](https://doi.org/10.1016/0167-5729(83)90001-8).
- (198) Hind, A. R.; Bhargava, S. K.; McKinnon, A. At the Solid/Liquid Interface: FTIR/ATR — the Tool of Choice. *Advances in Colloid and Interface Science* **2001**, 93 (1), 91–114. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00079-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00079-8).
- (199) Bürgi, T.; Baiker, A. Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy of Solid Catalysts Functioning in the Presence of Liquid-Phase Reactants. In *Advances in Catalysis*; Elsevier, 2006; Vol. 50, pp 227–283. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(06\)50005-7](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(06)50005-7).
- (200) Vimont, A.; Thibault-Starzyk, F.; Daturi, M. Analysing and Understanding the Active Site by IR Spectroscopy. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39 (12), 4928. <https://doi.org/10.1039/b919543m>.

- (201) Schneider, M. S.; Grunwaldt, J.-D.; Bürgi, T.; Baiker, A. High Pressure View-Cell for Simultaneous *in Situ* Infrared Spectroscopy and Phase Behavior Monitoring of Multiphase Chemical Reactions. *Review of Scientific Instruments* **2003**, *74* (9), 4121–4128. <https://doi.org/10.1063/1.1597961>.
- (202) Andanson, J.-M.; Baiker, A. Exploring Catalytic Solid/Liquid Interfaces by *in Situ* Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (12), 4571. <https://doi.org/10.1039/b919544k>.
- (203) Lamberti, C.; Zecchina, A.; Groppo, E.; Bordiga, S. Probing the Surfaces of Heterogeneous Catalysts by *in Situ* IR Spectroscopy. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (12), 4951. <https://doi.org/10.1039/c0cs00117a>.
- (204) Mojet, B. L.; Ebbesen, S. D.; Lefferts, L. Light at the Interface: The Potential of Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy for Understanding Heterogeneous Catalysis in Water. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (12), 4643. <https://doi.org/10.1039/c0cs00014k>.
- (205) Zaera, F. New Advances in the Use of Infrared Absorption Spectroscopy for the Characterization of Heterogeneous Catalytic Reactions. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (22), 7624–7663. <https://doi.org/10.1039/C3CS60374A>.
- (206) Mul, G.; Hamminga, G. M.; Moulijn, J. A. Operando ATR-FTIR Analysis of Liquid-Phase Catalytic Reactions: Can Heterogeneous Catalysts Be Observed? *Vibrational Spectroscopy* **2004**, *34* (1), 109–121. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2003.07.004>.
- (207) Keresszegi, C.; Ferri, D.; Mallat, T.; Baiker, A. Unraveling the Surface Reactions during Liquid-Phase Oxidation of Benzyl Alcohol on Pd/Al₂O₃: An *in Situ* ATR-IR Study. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (2), 958–967. <https://doi.org/10.1021/jp0459864>.
- (208) Knozinger, H.; Mestl, G. Laser Raman Spectroscopy – a Powerful Tool for *in Situ* Studies of Catalytic Materials. 11.
- (209) Wachs, I. E.; Roberts, C. A. Monitoring Surface Metal Oxide Catalytic Active Sites with Raman Spectroscopy. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (12), 5002. <https://doi.org/10.1039/c0cs00145g>.
- (210) Doyle, C. A.; Vickers, T. J.; Mann, C. K.; Dorsey, J. G. Characterization of Liquid Chromatographic Stationary Phases by Raman Spectroscopy Effect of Ligand Type. *Journal of Chromatography A* **1997**, *779* (1–2), 91–112. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(97\)00404-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(97)00404-4).
- (211) Venardou, E.; Garcia-Verdugo, E.; Barlow, S. J.; Gorbaty, Y. E.; Poliakoff, M. On-Line Monitoring of the Hydrolysis of Acetonitrile in near-Critical Water Using Raman Spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy* **2004**, *35* (1–2), 103–109. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2003.12.003>.
- (212) Kervinen, K.; Korpi, H.; Gerbrand Mesu, J.; Soulimani, F.; Repo, T.; Rieger, B.; Leskelä, M.; Weckhuysen, B. M. Mechanistic Insights into the Oxidation of Veratryl Alcohol with Co(Salen) and Oxygen in Aqueous Media: An *In-situ* Spectroscopic Study. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005* (13), 2591–2599. <https://doi.org/10.1002/ejic.200500042>.
- (213) Knöpke, L. R.; Nemat, N.; Köckritz, A.; Brückner, A.; Bentrup, U. Reaction Monitoring of Heterogeneously Catalyzed Hydrogenation of Imines by Coupled ATR-FTIR, UV/Vis, and Raman Spectroscopy. *ChemCatChem* **2010**, *2* (3), 273–280. <https://doi.org/10.1002/cctc.200900273>.
- (214) Heck, K. N.; Janesko, B. G.; Scuseria, G. E.; Halas, N. J.; Wong, M. S. Observing Metal-Catalyzed Chemical Reactions *In Situ* Using Surface-Enhanced Raman Spectroscopy on Pd–Au Nanoshells. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (49), 16592–16600. <https://doi.org/10.1021/ja803556k>.

- (215) Heck, K. N.; Janesko, B. G.; Scuseria, G. E.; Halas, N. J.; Wong, M. S. Using Catalytic and Surface-Enhanced Raman Spectroscopy-Active Gold Nanoshells to Understand the Role of Basicity in Glycerol Oxidation. *ACS Catal.* **2013**, *3* (11), 2430–2435. <https://doi.org/10.1021/cs400643f>.
- (216) Kim, H.; Kosuda, K. M.; Van Duyne, R. P.; Stair, P. C. Resonance Raman and Surface- and Tip-Enhanced Raman Spectroscopy Methods to Study Solid Catalysts and Heterogeneous Catalytic Reactions. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (12), 4820. <https://doi.org/10.1039/c0cs00044b>.
- (217) Zhang, X.; Zhao, J.; Whitney, A. V.; Elam, J. W.; Van Duyne, R. P. Ultrastable Substrates for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: Al₂O₃ Overlayers Fabricated by Atomic Layer Deposition Yield Improved Anthrax Biomarker Detection. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (31), 10304–10309. <https://doi.org/10.1021/ja0638760>.
- (218) Woo; Hill Jr. Raman Study of Dicobalt Octacarbonyl Covalently Attached to a Phosphinated Silica. **1982**, *15* (3), 309–325. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(82\)80024-2](https://doi.org/10.1016/0304-5102(82)80024-2).
- (219) Woo, S. I.; Hill, C. G. Vibrational Spectroscopy Studies of Co₂(CO)₆(PPh₃)₂/Al₂O₃ Interacting with CO, H₂ and C₃H₆. *Journal of Molecular Catalysis* **1984**, *24* (2), 165–188. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(84\)85129-9](https://doi.org/10.1016/0304-5102(84)85129-9).
- (220) *Controlled-Atmosphere Rotating Cell for in Situ Studies of Catalysts Using Laser Raman Spectroscopy*. <https://opg.optica.org/as/abstract.cfm?uri=as-34-2-146> (accessed 2022-11-13).
- (221) Chan, S. S.; Bell, A. T. Characterization of the Preparation of PdSiO₂ and PdLa₂O₃ by Laser Raman Spectroscopy. *Journal of Catalysis* **1984**, *89* (2), 433–441. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(84\)90319-1](https://doi.org/10.1016/0021-9517(84)90319-1).
- (222) Mestl, G.; Rosynek, M. P.; Lunsford, J. H. Decomposition of Nitric Oxide over Barium Oxide Supported on Magnesium Oxide. 2. In Situ Raman Characterization of Phases Present during the Catalytic Reaction. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101* (45), 9321–9328. <https://doi.org/10.1021/jp972031v>.
- (223) Chua, Y. T.; Stair, P. C. A Novel Fluidized Bed Technique for Measuring UV Raman Spectra of Catalysts and Adsorbates. *Journal of Catalysis* **2000**, *196* (1), 66–72. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.3017>.
- (224) *Operando Raman-GC Study on the Structure–Activity Relationships in V⁵⁺/CeO₂ Catalyst for Ethane Oxidative Dehydrogenation: The Formation of CeVO₄ | The Journal of Physical Chemistry C*. https://pubs-acsc-org.inc.bib.cnrs.fr/doi/full/10.1021/jp802827t?casa_token=vaUwo-hRiqwAAAAA%3A8OtG6zir2hDtHLiOgsnaDqkzhN_6J1hG9w2Io3d-6anZmXRUpuJNrTByhHPFkItpGoNYu4_vbxj3yb9SRA (accessed 2022-11-13).
- (225) Beato, P.; Schachtl, E.; Barbera, K.; Bonino, F.; Bordiga, S. Operando Raman Spectroscopy Applying Novel Fluidized Bed Micro-Reactor Technology. *Catalysis Today* **2013**, *205*, 128–133. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.09.030>.
- (226) Maghsoumi, A.; Ravanelli, A.; Consonni, F.; Nanni, F.; Lucotti, A.; Tommasini, M.; Donazzi, A.; Maestri, M. Design and Testing of an Operando-Raman Annular Reactor for Kinetic Studies in Heterogeneous Catalysis. *Reaction Chemistry & Engineering* **2017**, *2* (6), 908–918. <https://doi.org/10.1039/C7RE00092H>.
- (227) Real-Time Raman Monitoring of Liquid-Phase Cyclohexene Epoxidation over Alumina-Supported Vanadium and Phosphorous Catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2012**, *421–422*, 164–171. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.02.014>.
- (228) Chan, H.-Y.; Nguyen, V.-H.; Wu, J. C. S.; Calvino-Casilda, V.; Bañares, M. A.; Bai, H. Real-Time Raman Monitoring during Photocatalytic Epoxidation of Cyclohexene over

- V-Ti/MCM-41 Catalysts. *Catalysts* **2015**, *5* (2), 518–533.
<https://doi.org/10.3390/catal5020518>.
- (229) Li, X.; Jiang, Y.; Zhou, R.; Hou, Z. Layered α -Zirconium Phosphate: An Efficient Catalyst for the Synthesis of Solketal from Glycerol. *Applied Clay Science* **2019**, *174*, 120–126. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.03.034>.
- (230) Cheng, Y.; Dong (Tony) Wang, X.; Jaenicke, S.; Chuah, G.-K. Mechanochemistry-Based Synthesis of Highly Crystalline γ -Zirconium Phosphate for Selective Ion Exchange. *Inorg. Chem.* **2018**, *57* (8), 4370–4378.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b03202>.
- (231) Schaak, R. E.; Mallouk, T. E. Exfoliation of Layered Rutile and Perovskite Tungstates. *Chem. Commun.* **2002**, No. 7, 706–707. <https://doi.org/10.1039/b110220f>.
- (232) Li, J.; Pan, B.; Xu, J.; Wang, M.; Zhang, X.; Liu, L.; Ma, J.; Tong, Z. Nanotubes Formed by Exfoliation of HTaWO₆. *Chem. Lett.* **2017**, *46* (4), 597–598.
<https://doi.org/10.1246/cl.161187>.
- (233) Shen, P.; Zhang, H. T.; Liu, H.; Xin, J. Y.; Fei, L. F.; Luo, X. G.; Ma, R. Z.; Zhang, S. J. Core–Shell Fe₃O₄@SiO₂@HNbMoO₆ Nanocomposites: New Magnetically Recyclable Solid Acid for Heterogeneous Catalysis. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (7), 3456–3464. <https://doi.org/10.1039/C4TA05479B>.
- (234) Bashir, A.; Ahad, S.; Malik, L. A.; Qureashi, A.; Manzoor, T.; Dar, G. N.; Pandith, A. H. Revisiting the Old and Golden Inorganic Material, Zirconium Phosphate: Synthesis, Intercalation, Surface Functionalization, and Metal Ion Uptake. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2020**. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c04957>.
- (235) Kumada, N.; Horiuchi, O.; Muto, F.; Kinomura, N. A New Layered Type Compound, HTaWO₆·nH₂O (N=0.5–1.5) Prepared from LiTaWO₆ by Ion Exchange Reaction. *Materials Research Bulletin* **1988**, *23* (2), 209–216. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(88\)90097-9](https://doi.org/10.1016/0025-5408(88)90097-9).
- (236) Clearfield, A.; Stynes, J. A. The Preparation of Crystalline Zirconium Phosphate and Some Observations on Its Ion Exchange Behaviour. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1964**, *26* (1), 117–129. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(64\)80238-4](https://doi.org/10.1016/0022-1902(64)80238-4).
- (237) Maczka, M.; Knyazev, A. V.; Kuznetsova, N. Y.; Ptak, M.; Macalik, L. Raman and IR Studies of TaWO_{5.5}, ASbWO₆ (A = K, Rb, Cs, Tl), and ASbWO₆H₂O (A = H, NH₄, Li, Na) Pyrochlore Oxides. *J. Raman Spectrosc.* **2011**, *42* (3), 529–533.
<https://doi.org/10.1002/jrs.2735>.
- (238) Hu, L.-F.; Tang, Y.; He, J.; Chen, K.; Lv, W. Regioselective Toluene Nitration Catalyzed with Layered HNbMoO₆. *Russ. J. Phys. Chem.* **2017**, *91* (3), 511–516.
<https://doi.org/10.1134/S0036024417030177>.
- (239) Hu, L.-F.; Li, R.; He, J.; Da, L.; Lv, W.; Hu, J. Structure and Photocatalytic Performance of Layered HNbWO₆ Nanosheet Aggregation. *J. Nanophoton* **2015**, *9* (1), 093041. <https://doi.org/10.1117/1.JNP.9.093041>.
- (240) Stanghellini, P. L.; Boccaleri, E.; Diana, E.; Alberti, G.; Vivani, R. Vibrational Study of Some Layered Structures Based on Titanium and Zirconium Phosphates. *Inorg. Chem.* **2004**, *43* (18), 5698–5703. <https://doi.org/10.1021/ic049565c>.
- (241) Chen, D.; Li, T.; Yin, L.; Hou, X.; Yu, X.; Zhang, Y.; Fan, B.; Wang, H.; Li, X.; Zhang, R.; Hou, T.; Lu, H.; Xu, H.; Sun, J.; Gao, L. A Comparative Study on Reactions of N-Alkylamines with Tungstic Acids with Various W–O Octahedral Layers: Novel Evidence for the “Dissolution–Reorganization” Mechanism. *Materials Chemistry and Physics* **2011**, *125* (3), 838–845. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.09.039>.
- (242) Kinomura, N.; Kumada, N. Intercalation of Weak Lewis Bases into HTaWO₆. NH₂O. *Solid State Ionics* **51** (1), 5.

- (243) Cao, G.; Mallouk, T. E. Shape-Selective Intercalation Reactions of Layered Zinc and Cobalt Phosphonates. *Inorg. Chem.* **1991**, *30* (7), 1434–1438. <https://doi.org/10.1021/ic00007a003>.
- (244) Dean, J. A.; Lange, N. A. *Lange's Handbook of Chemistry*, 15th ed.; McGraw-Hill: New York, NY, USA.
- (245) Chen, D.; Sugahara, Y. Tungstate-Based Inorganic–Organic Hybrid Nanobelts/Nanotubes with Lamellar Mesostructures: Synthesis, Characterization, and Formation Mechanism. *Chem. Mater.* **2007**, *19* (7), 1808–1815. <https://doi.org/10.1021/cm062039u>.
- (246) Jing, Y.; Pan, Q.; Cheng, Z.; Dong, X.; Xiang, Y. Direct Thermal Intercalation of Amine into Layered MoO₃. *Materials Science and Engineering: B* **2007**, *138* (1), 55–59. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.01.015>.
- (247) Shoal, S.; Yariv, S. The Interaction Between Roundup (Glyphosate) and Montmorillonite. Part II. Ion Exchange and Sorption Of Iso-Propylammonium by Montmorillonite. *Clays and Clay Minerals* **27**, 29–38.
- (248) García-Ponce, A. L.; Moreno-Real, L.; López, A. J. Intercalation of N-Alkylamines into Mixed Niobyl-Vanadyl Phosphate. *Journal of Solid State Chemistry* **1990**, *87* (1), 20–28. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(90\)90060-B](https://doi.org/10.1016/0022-4596(90)90060-B).
- (249) Jin, F.; Li, Y. A FTIR and TPD Examination of the Distributive Properties of Acid Sites on ZSM-5 Zeolite with Pyridine as a Probe Molecule. *Catalysis Today* **2009**, *145* (1–2), 101–107. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.06.007>.
- (250) Robinson, N.; Bräuer, P.; York, A. P. E.; D'Agostino, C. Nuclear Spin Relaxation as a Probe of Zeolite Acidity: A Combined NMR and TPD Investigation of Pyridine in HZSM-5. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23* (33), 17752–17760. <https://doi.org/10.1039/D1CP01515J>.
- (251) Busca, G. Spectroscopic Characterization of the Acid Properties of Metal Oxide Catalysts. *Catalysis Today* **1998**, *41* (1–3), 191–206. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00049-2](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00049-2).
- (252) Matsunaga, Y.; Yamazaki, H.; Yokoi, T.; Tatsumi, T.; Kondo, J. N. IR Characterization of Homogeneously Mixed Silica–Alumina Samples and Dealuminated Y Zeolites by Using Pyridine, CO, and Propene Probe Molecules. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (27), 14043–14050. <https://doi.org/10.1021/jp403242n>.
- (253) Sasaki, T.; Izumi, F.; Watanabe, M. Intercalation of Pyridine in Layered Titanates. *Chem. Mater.* **1996**, *8* (3), 777–782. <https://doi.org/10.1021/cm950463h>.
- (254) Odink, D. A.; Song, K.; Kauzlarich, S. M. Intercalation of Pyridine into the Layered SmSI Structure of YbOCl. **6**.
- (255) Kijima, T. Formation and Thermal Decomposition of Pyridine Intercalates of α - and γ -Zirconium Phosphates. *Thermochimica Acta* **1982**, *59* (1), 95–104. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(82\)87096-2](https://doi.org/10.1016/0040-6031(82)87096-2).
- (256) Lu, J.; Kosuda, K. M.; Van Duyne, R. P.; Stair, P. C. Surface Acidity and Properties of TiO₂/SiO₂ Catalysts Prepared by Atomic Layer Deposition: UV–visible Diffuse Reflectance, DRIFTS, and Visible Raman Spectroscopy Studies. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (28), 12412–12418. <https://doi.org/10.1021/jp902200c>.
- (257) Ferwerda, R.; van der Maas, J. H.; Hendra, P. J. Fourier Transform Raman Spectroscopy of Pyridine Adsorbed on Faujasites. *Vibrational Spectroscopy* **1994**, *7* (1), 37–47. [https://doi.org/10.1016/0924-2031\(94\)85039-9](https://doi.org/10.1016/0924-2031(94)85039-9).
- (258) Wang, Y.; Nikolopoulou, M.; Delahaye, E.; Leuvre, C.; Leroux, F.; Rabu, P.; Rogez, G. Microwave-Assisted Functionalization of the Aurivillius Phase Bi₂SrTa₂O₉: Diol Grafting and Amine Insertion vs. Alcohol Grafting. *Chem. Sci.* **2018**, *9* (35), 7104–7114. <https://doi.org/10.1039/C8SC01754A>.

- (259) Voytovich, V.; Kurnosenko, S.; Silyukov, O.; Rodionov, I.; Bugrov, A.; Minich, I.; Malygina, E.; Zvereva, I. Synthesis of N-Alkoxy Derivatives of Layered Perovskite-Like Niobate HCa₂Nb₃O₁₀ and Study of Their Photocatalytic Activity for Hydrogen Production from an Aqueous Solution of Methanol. *Catalysts* **2021**, *11* (8), 897. <https://doi.org/10.3390/catal11080897>.
- (260) Melánová, K.; Beneš, L.; Zima, V.; Svoboda, J.; Trchová, M.; Dybal, J. Intercalation of 1,2-Alkanediols into α -Zirconium Hydrogenphosphate. *J Incl Phenom Macrocycl Chem* **2007**, *58* (1), 95–101. <https://doi.org/10.1007/s10847-006-9128-8>.
- (261) Trchová, M.; Čapková, P.; Matějka, P.; Melánová, K.; Beneš, L. Study of Host–Guest Interactions in Intercalate Zr(HPO₄)₂·2CH₃CH₂OH Using a Combination of Vibration Spectroscopy and Molecular Simulations. *Journal of Solid State Chemistry* **1999**, *145* (1), 1–9. <https://doi.org/10.1006/jssc.1998.8117>.
- (262) Bertrand, D.; Dufour, É. Infrared spectroscopy and its analytical applications. *Infrared spectroscopy and its analytical applications*. **2006**, No. Ed. 2.
- (263) Goehner, R. P. Background Subtract Subroutine for Spectral Data. *Anal. Chem.* **1978**, *50* (8), 1223–1225. <https://doi.org/10.1021/ac50030a055>.
- (264) Lieber, C. A.; Mahadevan-Jansen, A. Automated Method for Subtraction of Fluorescence from Biological Raman Spectra. *Appl. Spectrosc.*, **AS** **2003**, *57* (11), 1363–1367.
- (265) Vickers, T. J.; Wambles, R. E.; Mann, C. K. Curve Fitting and Linearity: Data Processing in Raman Spectroscopy. *Appl Spectrosc* **2001**, *55* (4), 389–393. <https://doi.org/10.1366/0003702011952127>.
- (266) Dorobantu Bodoc, M.; Prat, L.; Xuereb, C.; Gourdon, C.; Lasuye, T. Online Monitoring of Vinyl Chloride Polymerization in a Microreactor Using Raman Spectroscopy. *Chemical Engineering & Technology* **2012**, *35* (4), 705–712. <https://doi.org/10.1002/ceat.201100564>.
- (267) Santos, J. C.; Reis, M. M.; Machado, R. A. F.; Bolzan, A.; Sayer, C.; Giudici, R.; Araújo, P. H. H. Online Monitoring of Suspension Polymerization Reactions Using Raman Spectroscopy. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43* (23), 7282–7289. <https://doi.org/10.1021/ie034278m>.
- (268) Liubimovskii, S. O.; Novikov, V. S.; Ustynyuk, L. Yu.; Ivchenko, P. V.; Prokhorov, K. A.; Kuzmin, V. V.; Sagitova, E. A.; Godyaeva, M. M.; Gudkov, S. V.; Darvin, M. E.; Nikolaeva, G. Yu. Raman Structural Study of Ethylene Glycol and 1,3-Propylene Glycol Aqueous Solutions. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2023**, *285*, 121927. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2022.121927>.
- (269) Manzanares, C. E.; Reynolds, D.; Lewis, E. K.; Moehnke, C. J.; Mina-Camilde, N.; Salazar, M. C.; Hernandez, A. J. Matrix Isolation FT-IR, FT-Raman Spectroscopy, Conformational Ab Initio Calculations, and Vibrational Frequencies of Meso and Racemic-2,4-Pentanediol. *Journal of Molecular Structure* **2004**, *689* (3), 183–190. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2003.09.023>.
- (270) Kurbakova, A. P.; Zhuravleva, M. A.; Efimenko, I. A.; Garbusova, I. A.; Lokshin, B. V. Vibrational Spectra and Structure of 3,6-Dithiaoctane-1,8-Diol. *Vibrational Spectroscopy* **1992**, *3* (4), 277–284. [https://doi.org/10.1016/0924-2031\(92\)85004-K](https://doi.org/10.1016/0924-2031(92)85004-K).
- (271) Murto, J.; Kivinen, A.; Manninen, A.; Pertilä, M. Fluoroalcohol—XXII. Infrared, Matrix Infrared and Raman Spectra and Normal Coordinate Calculations for Hexafluoro-2,2-Propanediol and Its Deuterated Analogues. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **1975**, *31* (3), 217–232. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(75\)80014-6](https://doi.org/10.1016/0584-8539(75)80014-6).

|

Chapitre 2

Matériels et Méthodes

Dans ce chapitre, l'ensemble des méthodes et techniques expérimentales exploitées au cours de cette thèse seront présentées. Dans un premier temps nous allons décrire les méthodes de synthèse des différents oxydes lamellaires utilisées, ensuite, nous présenterons les différentes techniques de caractérisation physico-chimiques adoptées et finalement la méthodologie de caractérisation et d'analyse spectrale utilisée sur l'ensemble des oxydes lamellaires pour la réaction test de conversion du 2,5-HDO en phase liquide.

1 Synthèse des matériaux.

La chimie du solide présente des modes de synthèse variés pour les oxydes lamellaires de structures cristallines différentes. Les caractéristiques physicochimiques de ces derniers dépendent fortement des conditions opératoires ainsi que de la température de calcination. Nous présentons dans ce qui suit uniquement les deux méthodes utilisées dans ce travail pour la préparation des oxydes lamellaires.

1.1 Oxydes à base de Nb ou Ta et Mo ou W.

1.1.1 Formes lithiées.

Les oxydes lamellaires LiNbMoO_6 , LiNbWO_6 , LiTaMoO_6 et LiTaWO_6 , ont été préparés par synthèse à l'état solide selon les méthodes présentées dans la littérature¹⁻⁴. La synthèse de LiNbMoO_6 et LiTaMoO_6 consiste à mélanger et broyer une quantité stœchiométrique des précurseurs solides Li_2CO_3 , $\text{Nb}_2\text{O}_5 / \text{Ta}_2\text{O}_5$ et MoO_3 (tableau 1) à température ambiante dans un mortier en agate de grande dureté afin d'éviter toute abrasion par les précurseurs. Le mélange obtenu a ensuite été pressé sous forme de cylindre et placé dans un creuset en platine puis calciné sous air à 580°C et 600°C pour HTaMoO_6 et HNbMoO_6 respectivement avec une montée en température de $3^\circ/\text{min}$ pendant 24h.

Pour le LiTaWO_6 et le LiNbWO_6 , une quantité stœchiométrique de Li_2CO_3 , $\text{Nb}_2\text{O}_5 / \text{Ta}_2\text{O}_5$ et WO_3 a été mélangé et broyé puis pressé de la même façon que les phases à base de molybdène et ensuite calciné sous air pendant 72h à une température de 800°C et 700°C pour HTaWO_6 et HNbWO_6 respectivement avec une montée de $3^\circ/\text{min}$.

Tableau 1: précurseurs commerciaux utilisés pour la synthèse des oxydes lamellaires.

Produit	Pureté (%)	Fournisseur
Li ₂ CO ₃	99,9	Sigma-Aldrich
Nb ₂ O ₅	99,5	Alfa Aesar
Ta ₂ O ₅	99,9	Sigma-Aldrich
MoO ₃	99,9	Fisher scientific
WO ₃	99,8	Fisher scientific

1.1.2 Protonation des Oxydes lamellaires LiNbMoO₆, LiNbWO₆, LiTaMoO₆ et LiTaWO₆.

Les précurseurs au lithium ont ensuite été protonés en mélangeant 500 mg du solide avec 100 mL d'acide nitrique 2M pendant 3 jours sous agitation (vitesse 900 tr/min) à température ambiante, en renouvelant l'acide une fois. Après élimination de l'excès d'acide par lavage à l'eau distillée (60 mL), le catalyseur a ensuite été séché sous air à 150°C.

1.2 Synthèse des phosphates de zirconium.

1.2.1 α -ZrP.

Le α -ZrP a été synthétisé selon la méthode présentée par Li et al²²⁹. Elle consiste à mélanger 4g d'oxychlorure de zirconium octahydraté (ZrOCl₂.8H₂O, 98 %) avec 40 mL d'acide phosphorique (H₃PO₄, 6 M). L'ensemble a été placé dans une autoclave hydrothermale puis chauffé à 120°C durant 24h. Le mélange réactionnel est centrifugé à 20000 tours/min pendant 20 min puis lavé 3 fois avec de l'eau distillée (100 mL) pour l'élimination des ions chlorure. Le produit obtenu est ensuite transformé en poudre après séchage et broyage.

1.2.2 γ -ZrP.

Le γ -ZrP a été préparé à l'aide d'un mélange réactionnel composé de dihydrogénophosphate de sodium ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), zirconium octahydraté ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) et de fluorure de sodium (NaF) solides. Un rapport molaire de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} : \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1:4) et NaF/Zr (0,3) a été utilisé pour l'obtention d'un produit pur avec une meilleure cristallinité²³⁰. Le mélange a été broyé durant 15 min dans un mortier en agate avant d'être placé dans un autoclave puis chauffé à 120°C pendant 24 h. Après refroidissement, le solide a été lavé avec de l'eau distillée. Le solide a ensuite été protoné en mélangeant 1g du solide avec 50 mL d'acide chlorhydrique 0,5M pendant 6h sous agitation à température ambiante. L'échantillon a été lavé une deuxième fois avec de l'eau distillée (100 mL) pour l'élimination du HCl restant et ensuite séché sous air à 50°C.

Tableau 2: précurseurs commerciaux utilisés pour la synthèse des phosphates de zirconium (α -ZrP et γ -ZrP).

Produit	Pureté (%)	Fournisseur
$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	98	Sigma-Aldrich
H_3PO_4	85%	Sigma-Aldrich
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	98	Sigma-Aldrich
NaF	99	Fisher scientific

2 Techniques de caractérisation.

La partie suivante présente les différents appareillages utilisés pour la caractérisation de nos échantillons. Pour chaque technique de caractérisation, une courte présentation de la méthode ainsi que son fonctionnement sont données avant de détailler les méthodologie mises en place pour l'exploitation des données.

2.1 La diffraction des rayons X:

Les phases cristallines présentes dans les matériaux protonés ou non, l'état d'intercalation des composés organiques et l'identification des changements structuraux qui en résultent ont été suivis par diffraction des rayons X, à l'aide d'un Panalytical Pro l'acquisition des diffractogrammes sur les différents matériaux a été réalisée à température ambiante par irradiation à l'aide d'un faisceau de rayons X monochromatique, $K\alpha$ du cuivre de longueur d'onde λ de 0,154182 nm. La gamme 2θ utilisée va de 2° à 60° avec un pas de $0,017^\circ$ par seconde. Les analyses ont été réalisées sur l'ensemble des phases avant et après intercalation.

L'analyse des changement structuraux des phases protonés après intercalation a été réalisée en utilisant le programme cristallographique Jana 2020. L'identification des paramètres structuraux après intercalation a été réalisée à l'aide de l'affinement des diffractogrammes obtenus en utilisant la méthode de Le Bail. Dans cette méthode, seuls les paramètres de maille et le groupe d'espace sont pris en compte. Les autres informations cristallographiques (nature des atomes, positions, déplacements atomiques, etc.) ne sont pas utilisées. Cette méthode permet de définir les paramètres de profil les plus adéquats. En se basant sur les paramètres de structure (a , b , c , α , β , γ) et le groupe d'espace des phases non intercalées déjà connues dans la littérature (fichiers CIF), le décalage à zéro du diffractogramme a été affiné dans un premier temps. Les paramètres cristallins renseignés au départ ont alors été affinés en position, largeur et intensité. les DRX après affinements pour les phases lithiées ou protonées sont présentés en **annexe**.

2.2 Analyse thermogravimétrique (ATG).

L'analyse thermogravimétrique permet de suivre l'évolution de la perte de masse subie par un échantillon lors d'une montée en température sous atmosphère contrôlée. Dans le cas des oxydes lamellaires non intercalés, les pertes de masses dues à la déshydratation, la déshydroxylation et la décomposition des composés organiques sont mesurées et exploitées de manière quantitative.

Les analyses de désorption d'amine et de pyridine suivies par ATG ont été réalisées à l'aide de l'instrument SETSYS-1750 CS Evol (SETARAM). Après intercalation des oxydes lamellaires et séchage à température ambiante, 10 à 20 mg d'échantillon sont placés dans une nacelle en alumine montée sur une canne ATG reliée à une microbalance. Les échantillons sont chauffés de la température ambiante jusqu'à 800°C avec une vitesse de 5°C/min sous flux d'air (40 mL/min) pendant 3h. Les résultats obtenus permettant de quantifier le nombre des sites acides et le nombre de mole des espèces intercalées. De plus les différentes transformations physiques ou chimiques susceptibles de se réaliser à des températures élevées peuvent également être localisés en suivant l'évolution du flux thermique pour les solides purs.

2.3 Spectroscopie Infrarouge.

La spectroscopie infrarouge est une technique de caractérisation capable d'identifier les différentes vibrations d'élongation et de déformation interatomiques d'un échantillon, et de quantifier les différents groupements fonctionnels.

Les spectres de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ont été collectés à température ambiante sur un spectromètre FT-IR Nicolet Nexus 5700 avec un détecteur MCT et une séparatrice en KBr. Les spectres ont été enregistrés en 64 acquisitions avec une résolution de 4 cm⁻¹, dans le domaine de nombre d'onde allant de 400 à 5500 cm⁻¹. Les mesures ont été effectuées sur des oxydes lamellaires secs intercalés préalablement avec de la pyridine. Les solides intercalés ont alors été dilués à environ 10% en masse dans le bromure de potassium (KBr) séché dans une étuve à 50°C, pressés à 10⁷ Pa pour obtenir des pastilles d'une surface d'environ 2 cm² puis placés dans un porte-échantillon. Ces mesures nous ont permis d'identifier la nature des sites acides (Lewis ou Brønsted) de nos solides.

2.4 Spectroscopie Raman.

La spectroscopie Raman est une autre spectroscopie vibrationnelle sensible aux variations chimiques ou géométriques d'un réseau⁶. Elle mesure les états de vibration en se basant sur la variation de polarisabilité.

Dans le cas présent, cette technique a permis d'identifier les modes vibratoires de nos solides lamellaires et de suivre leur évolution après intercalation. Les spectres Raman des solides en conditions ambiantes ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre (Horiba Jobin Yvon HR Evolution) équipé d'un détecteur CCD et d'un laser ND-YAG d'une longueur d'onde de 532 nm. Les solides ont été analysés sous le microscope équipé d'un objectif de focalisation ($\times 50$) avec un réseau de 1600 mm^{-1} qui permet d'obtenir une résolution spectrale de 1 cm^{-1} . Pour toutes les caractérisations en phase liquide, les spectres ont été enregistrés séparément à l'aide d'une sonde d'immersion InPhotonics couplée au spectromètre.

3 Procédé d'intercalation.

Pour évaluer le processus d'intercalation des solides lamellaires protonés, une quantité de $0,5 \text{ }\mu\text{L}$ à $100 \text{ }\mu\text{L}$ de différents liquides (tableau 2), a été ajoutée progressivement à 35 mg de solide. Le mélange a été suivi régulièrement pendant une semaine à température ambiante afin d'atteindre l'intercalation maximale de ces composés organiques. Concernant les alcools et les diols, l'intercalation a également été étudiée par spectroscopie Raman à différentes températures (RT, 60 , 80 et 100°C) après 24h , en phase liquide. Durant ce processus de caractérisation, la sonde Raman a été directement plongée dans le mélange réactionnel pour des suivi in situ des oxydes lamellaires comme le montre la figure 6. Cette sonde permet de focaliser la source d'excitation laser et en même temps de collecter le signal Raman en éliminant les émissions Rayleigh.

Finalement, les catalyseurs intercalés ont été séchés à l'étuve ventilée (120°C) et caractérisés par diffraction des rayons X et ATG. Ces deux caractérisations restent une étape nécessaire pour la confirmation du processus d'intercalation et la quantification des espèces intercalées dans les oxydes lamellaires.

Tableau 2 : Réactifs commerciaux utilisés pour les études d'intercalation au sein des oxydes lamellaires.

	Produit	Pureté (%)	Fournisseur
	n-butylamine	99.9	Aldrich Europe
Amines	1,4-diaminobutane	99.9	Sigma Aldrich
	Octylamine	99,9	Sigma Aldrich
	Pyridine	99.9	Janssen Chimica
	1-butanol	99.4	Alfa Aesar
	1-Octanol	98	Fluoro Chem
Alcools	2-methyl-2,4-pentanediol	99.5	Fluoro Chem
	2,5-Hexanediol	98	Sigma Aldrich

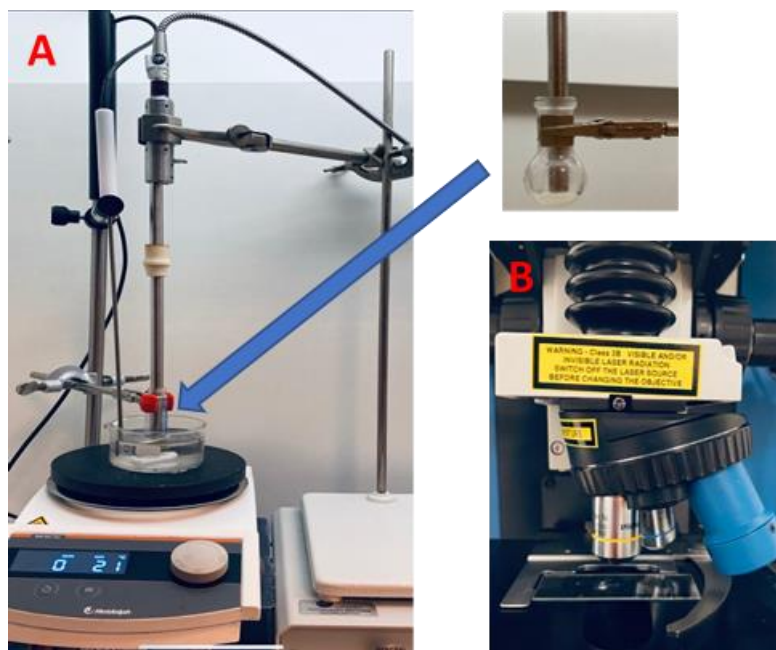


Figure 6: Dispositif de caractérisation par spectroscopie Raman en phase liquide (A) et sur le solide isolé (B).

4 Déshydratation du 2,5-hexanediol.

4.1 Description du dispositif.

L'autoclave utilisé pour la réalisation des tests de déshydratation des diols à $T = 120^{\circ}\text{C}$ est un réacteur de synthèse hydrothermale en inox, de 50 mL de volume. Il est équipé d'un manomètre, d'une sonde de température. Le réacteur est aussi équipé d'une entrée de gaz, d'une vanne de purge permettant l'évacuation de la pression résiduelle à la fin de la réaction de conversion. Le chauffage est contrôlé automatiquement à l'aide d'un four. Cet autoclave est équipé d'une entrée de sonde Raman pour des mesures Operando (Figure 7).

4.2 Mode opératoire.

1 mL de réactif (2,5-HDO) ($8,46 \times 10^{-3}$ mol) est introduit à température ambiante dans un pilulier contenant une masse de 56 mg de catalyseur (environ $1,4 \times 10^{-4}$ mol), l'ensemble est ensuite placé dans le réacteur. Le pilulier permet de s'assurer que le catalyseur reste suffisamment proche de la sonde. Le réacteur est assemblé et fermé par le serrage de six vis. L'autoclave est ensuite purgé avec de l'azote avant d'être pressurisé sous 6 bars d'azote. Enfin le mélange réactionnel est chauffé sans agitation afin de maintenir le solide concentré au-dessous de la sonde Raman. Aucun prétraitement n'a été nécessaire pour l'activation des

oxydes. La sonde Raman immergée dans la solution permet la caractérisation en continu du processus de cyclisation du 2,5-HDO

A la fin de la réaction, l'autoclave est plongé dans un bain d'eau pour son refroidissement avant d'être purgé de la pression résiduelle. Le solide est récupéré par la suite pour être séché et caractérisé par DRX.



Figure 7 : Dispositif de caractérisation par spectroscopie Raman-Operando en phase liquide.

Le liquide final après réaction est également analysé par chromatographie en phase gazeuse à l'aide de GC-Varian 3900 munie d'un détecteur à ionisation de flamme. Une colonne HP-PLOT/Q (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m) est utilisée pour la séparation des produits à quantifier

5 Traitement des spectres Raman

La caractérisation spectroscopique vibrationnelle consiste à déterminer les nombres d'onde, les aires ou les intensités des bandes du catalyseur ou des composés en interaction. Or l'étude de ces bandes est très souvent compliquée par le fait que les pics ne sont pas assez fins ou se chevauchent lorsqu'ils présentent des longueurs d'onde très proches. C'est le cas notamment entre le réactif et le produit de notre réaction. Les figures 8 et 9 rapportent les spectres Raman des liquides utilisés dans cette étude.

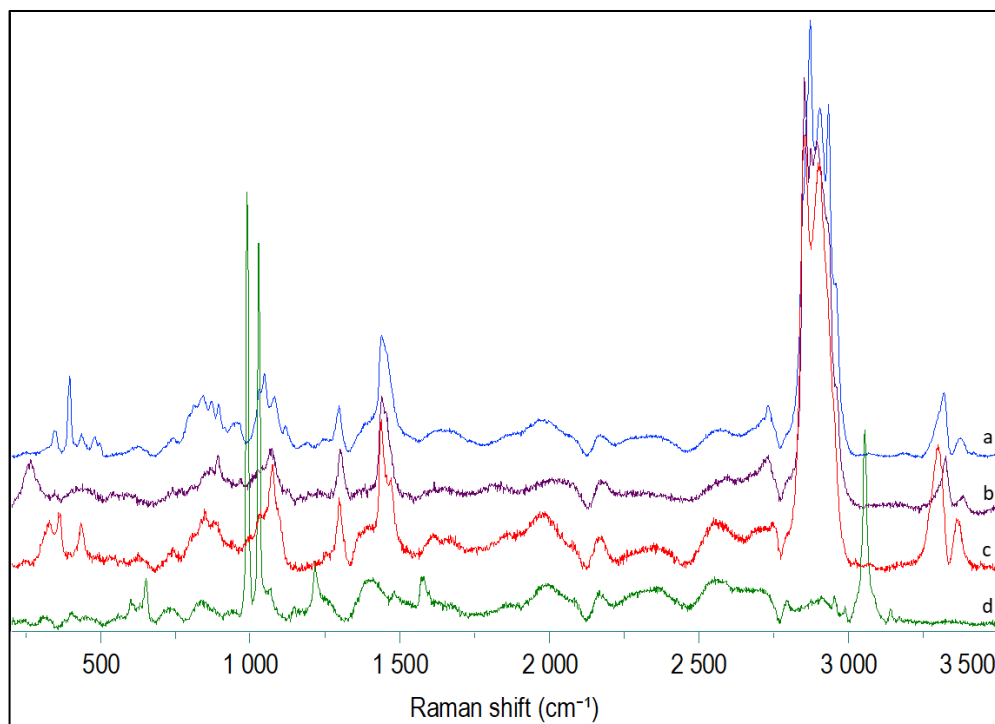


Figure 8: Spectres Raman des réactifs *n*-butylamine (a), octylamine (b), 1-4-diaminobutane (c) et Pyridine (d).

Pour faire face à ces problèmes, deux méthodes ont été proposées pour l'analyse de nos spectres Raman lors de l'interaction du diol avec les solides. Un deuxième problème courant est celui de la fluorescence qui entraîne une variation non linéaire de la ligne de base. Un traitement de la ligne de base reste donc nécessaire, dans un premier temps avant l'analyse de chaque spectre.

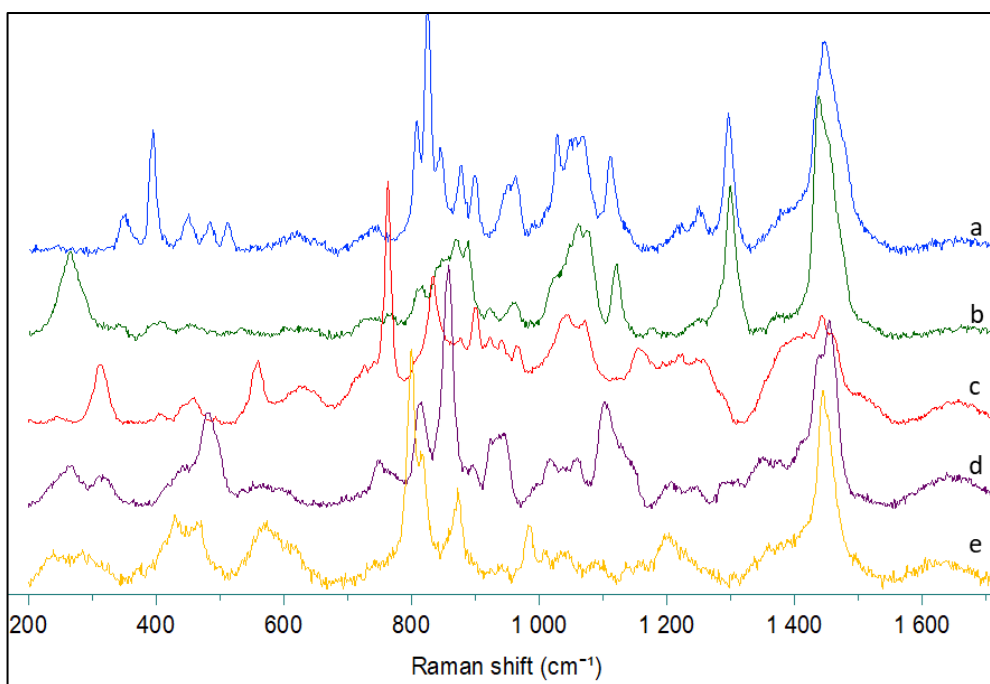


Figure 9: Spectres Raman des réactifs 1-butanol (a), 1-octanol (b), 2-méthyl-2,4-pentanediol (c), 2,5-hexanediol (d) et 2,5-diméthyl THF (e).

Deux méthodes ont été utilisées pour quantifier les proportions de réactif/produit lors de la réaction et en déduire la conversion ou sélectivité durant la réaction.

Méthode 1

Dans un premier temps, la quantification du produit obtenu au cours de la réaction est effectuée par mesure d'intensité à une position fixe, par sélection d'une ou deux bandes du réactif ainsi que du produit sur l'ensemble du spectre. Cette méthode consiste au calcul du rapport d'intensité produit/réactif, qui a été estimé en calculant le rapport d'intensité des bandes $800/812\text{ cm}^{-1}$ ou $800/854\text{ cm}^{-1}$. Le rapport entre le produit et le réactif, dépend fortement des bandes choisies, ce qui donne une analyse semi-quantitative.

Méthode 2

La deuxième méthode utilisée est basée sur l'analyse globale du spectre par des combinaisons linéaires des spectres. Cette modélisation du spectre a été effectuée par le logiciel **LabSpec**. Des spectres de référence des réactifs, produits et sonde sont

préalablement enregistrés sur l'appareil et la reconstruction du spectre initial se fait par calcul de pourcentage des spectres de référence.

Pour assurer la fiabilité de cette méthode, un test à blanc a été réalisé sur un ensemble de mélanges connus à différents taux de 2,5-hexanediol pur et 2,5-dimethyltetrahydrofurane pur. Cette méthode a montré qu'on pouvait retrouver les proportions de chaque constituant par analyse des combinaisons linéaires sans dépasser les 5% d'erreur.

6 Références.

- (1) Fayad, G.; Boullay, P.; Clet, G. Simultaneous Monitoring of Acidity and Intercalation for Layered Transition Metal Oxides in Liquid Media. *Journal of Colloid and Interface Science* **2020**, *570*, 41–51.
- (2) Zhong, J.; Guo, Y.; Chen, J. Protonated and Layered Transition Metal Oxides as Solid Acids for Dehydration of Biomass-Based Fructose into 5-Hydroxymethylfurfural. *Journal of Energy Chemistry* **2017**, *26* (1), 147–154.
- (3) Tagusagawa, C.; Takagaki, A.; Takanabe, K.; Ebitani, K.; Hayashi, S.; Domen, K. Layered and Nanosheet Tantalum Molybdate as Strong Solid Acid Catalysts. *Journal of Catalysis* **2010**, *270* (1), 206–212.
- (4) Bhuvanesh, N. S. P.; Gopalakrishnan, J. Synthesis of Rutile-Related Oxides, LiMMoO₆ (M = Nb, Ta), and Their Proton Derivatives. Intercalation Chemistry of Novel Brønsted Acids, HMMoO₆·nH₂O. *Inorg. Chem.* **1995**, *34* (14),
- (5) Morita, Y.; Furusato, S.; Takagaki, A.; Hayashi, S.; Kikuchi, R.; Oyama, S. T. Intercalation-Controlled Cyclodehydration of Sorbitol in Water over Layered-Niobium-Molybdate Solid Acid. *ChemSusChem* **2014**, *7* (3), 748–752.
- (6) Jiménez Sandoval S., Yang D., Frindt R.F., Irwin J.C., Raman study and lattice dynamics of single molecular layers on MoS₂, *Physical Review B*, 1991, *44*, 3955-3962

Chapitre 3

*Analyse structurale des matériaux
lamellaires*

1 Diffraction des Rayons X (DRX).

1.1 HTaMoO₆, HTaWO₆, HNbMoO₆ et HNbWO₆.

Les précurseurs Li (LiTaMoO₆, LiTaWO₆, LiNbMoO₆ et LiNbWO₆) et les phases protonés (HTaMoO₆, HTaWO₆, HNbMoO₆ et HNbWO₆) des matériaux lamellaires ont été caractérisés par diffraction des rayons X et spectroscopie Raman, afin de déterminer l'évolution structurale après échange cationique. Les structures des matériaux de départ sont représentées schématiquement dans la Figure 10^{153,170,171,231,232}

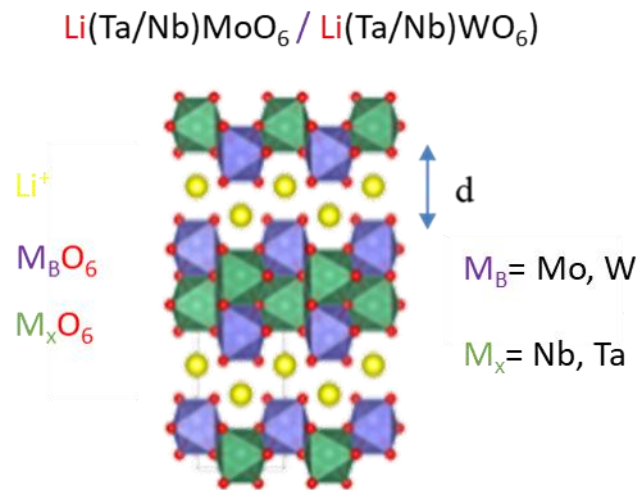


Figure 10: Structure cristalline du $\text{Li}(\text{Ta}/\text{Nb})M_B\text{O}_6$.

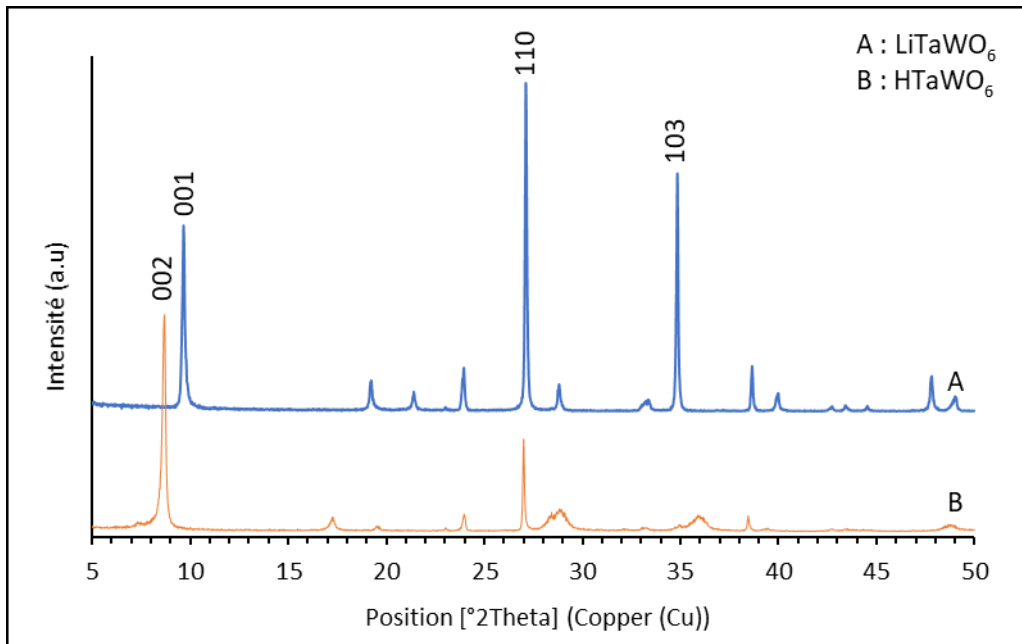
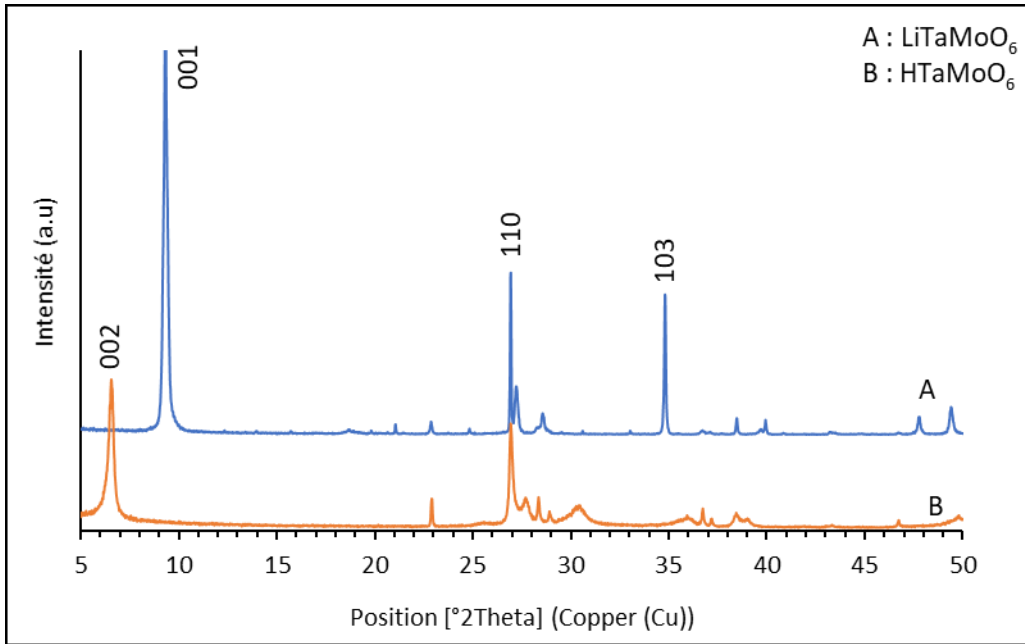
Les diffractogrammes X des oxydes lamellaires à base de tantale et niobium sont présentés en Figure 11. Ces derniers présentent des pics de diffraction fins et intenses, les plus caractéristiques sont ceux situés dans la région des faibles angles $2\theta^\circ$ ($< 10^\circ$) attribués aux réflexions (001) et celui à $2\theta \approx 27^\circ$ attribué à la diffraction dans le plan (110). Les paramètres de réseau pour les quatre solides, rapportés dans le tableau 3, sont très similaires et cristallisent dans une structure trirutile¹⁵² (groupe d'espace : P_{-421m})¹⁷⁰ avec un empilement des feuillets bien ordonné. Entre les feuillets constitués de pavés octaédriques ($(\text{Ta}/\text{Nb})\text{O}_6$ et MO_6) les ions (Li^+ , H^+) sont intercalés dans l'espace inter-lamellaire²³³. Le paramètre c permet de calculer la distance inter-lamellaire (d). Après un échange cationique ou insertion des espèces chimiques entre les feuillets du solide du cristal, on s'attend à avoir une

modification dans cet espacement intercouche. Inversement, les paramètres a et b devraient rester inchangés, si la structure du cristal n'est pas modifiée après intercalation. On voit dans le tableau 3 que les paramètres a et b restent sensiblement identiques. Parallèlement, on peut constater que la distance interlamellaire des phases à base de Li varie entre 9,27(7) et 9,57(6) Å.

Après la synthèse des précurseurs lamellaires à base de Li, une étape de protonation reste nécessaire afin de convertir ces solides dans leur forme acide. Comme prévu, les diffractogrammes X des échantillons protonés ont été fortement modifiés par rapport aux précurseurs correspondants. Les phases protonés des oxydes lamellaires présentent des pics plus larges que ceux des précurseurs (Li). Ces larges bandes sont caractéristiques d'une distorsion locale dans les couches lamellaires. Un tel phénomène suggère que l'échange cationique dû au traitement acide a affecté la cristallinité du catalyseur. Ce comportement, déjà observé par Fayad et al¹⁵¹, est accompagné d'un changement significatif du paramètre c qui se traduit par le déplacement de la raie (001) vers des positions 2θ plus faibles. On observe ainsi l'augmentation de l'espace entre les couches, ceci se traduit par le déplacement de la raie (001) vers des positions 2θ plus faibles. Cette fois ci la distance lamellaire des phases protonés varie entre 10,33(7) et 13,51(6) Å, la distance lamellaire la plus élevée a été attribué au HTaMoO₆.

Pour les phases protonés, l'augmentation de l'espace interlamellaire est due à l'échange cationique Li⁺ par H⁺ et l'intercalation simultanée d'eau¹⁵⁰. Cet échange cationique est également accompagné d'une transformation du réseau de primitif à tétragonal centré, liée à un déplacement des feuillets (M/(Nb-Ta))O₆ adjacentes par une translation de $(a + b)/2$ ^{170,171}.

L'analyse des solides LiNbMoO₆, LiNbWO₆ et leurs phases protonées ont donné des résultats similaires, conformes aux études précédentes rapportées dans la littérature et au laboratoire.



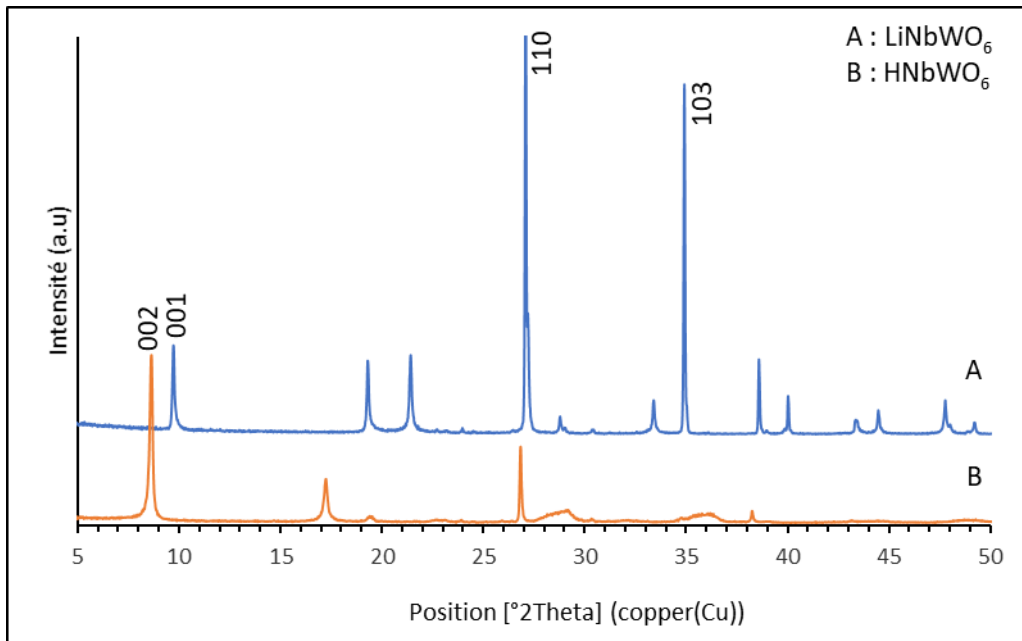
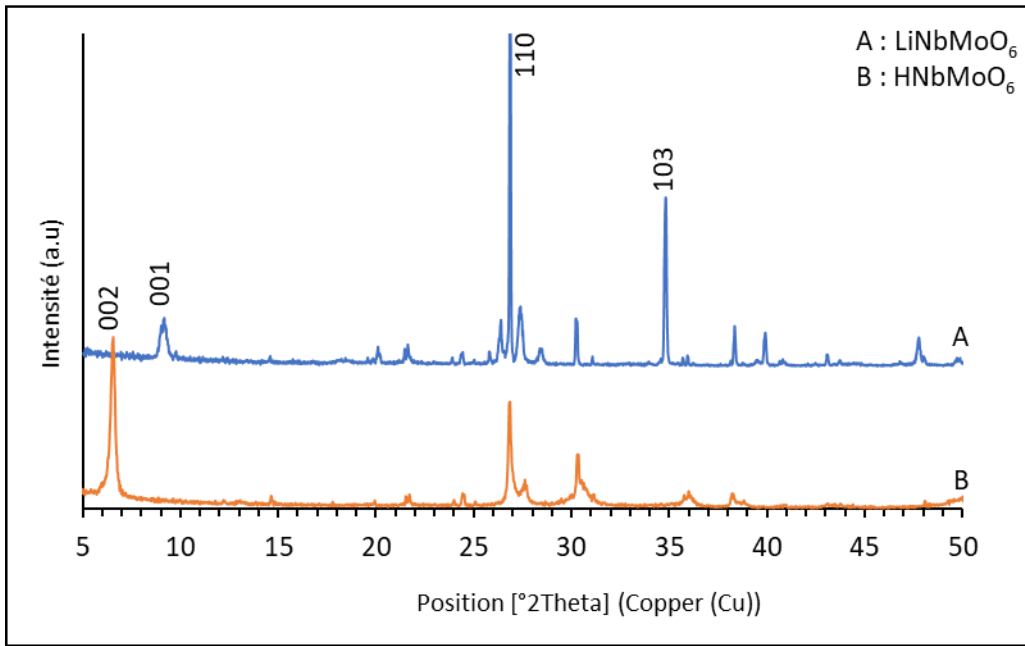


Figure 11: Diffractogrammes des précurseurs Li (A) et des formes protonées (B) des catalyseurs HTaMoO_6 , HTaWO_6 , HNbMoO_6 , HNbWO_6 .

1.2 Phosphate de zirconium (α -ZrP et γ -ZrP).

Les diffractogrammes collectés dans l'intervalle angulaire en 2θ [5° - 50°] des deux phases de phosphate de zirconium α -ZrP et γ -ZrP (matériaux synthétisés par la méthode hydrothermale), sont présentés dans la figure 12.

Les deux phases présentent des raies de diffraction plus fines et plus intenses que ceux des oxydes lamellaires à base de (Ta) et (Nb), ce qui indique une haute cristallinité du ZrP. Les pics de diffraction les plus caractéristiques correspondent aux réflexions (002) et (112)²³⁴. Les diffractogrammes des matériaux préparés sont en parfait accord avec les résultats de la littérature [ICSD N° : 01-070-0561] et [ICSD N° : 00-034-1225] pour la phase (α) et (γ), constituant une structure monoclinique avec un groupe d'espace (P21/n) et P21 respectivement. De plus, la raie de réflexion (002) est localisée à des positions 2θ différentes, ce qui indique une distance interlamellaire différente entre les deux phases. D'après le tableau 3 et à l'aide de la méthode de la Bail, la distance interlamellaire de la phase α -ZrP et γ -ZrP a été estimée à environ 7,6 Å et 12,25 Å respectivement. Cette différence a été expliquée par l'intercalation en monocouche et bicouche des molécules d'eau dans la phase α -ZrP et γ -ZrP²³⁴.

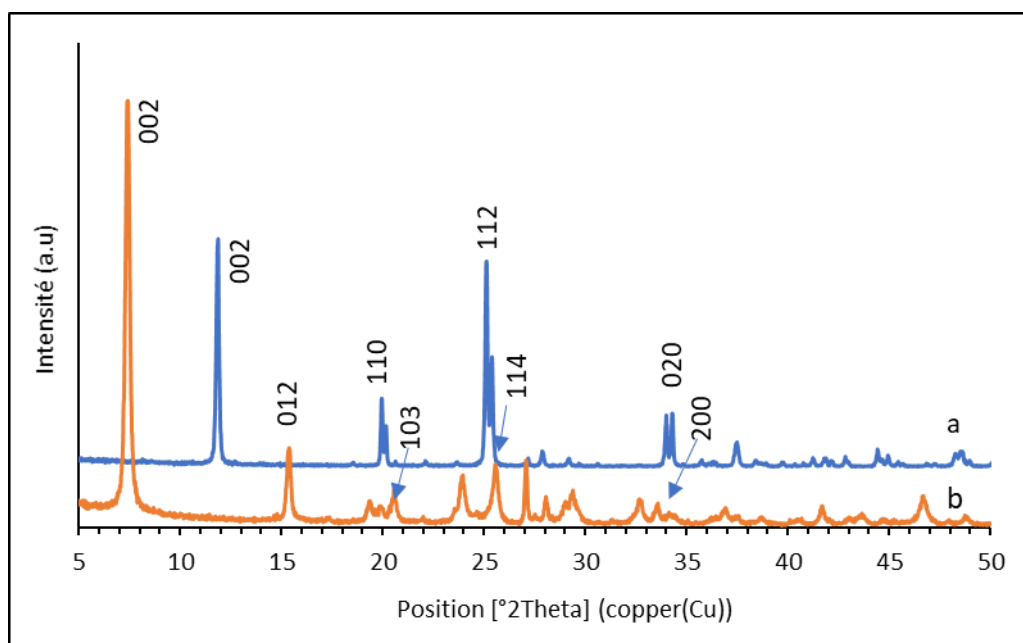


Figure 12: Diffractogrammes RX de l'échantillon α -ZrP (a) et γ -ZrP (b).

Tableau 3: Paramètres de maille et surface spécifique des solides.

Solides	Paramètres de maille (Å)			Distance interlamellaire (Å)	Surface (m ² /g)
	a	b	c	d	
LiNbMoO ₆	4,68(4)	4,68(4)	9,57(6)	9,57(6)	
HNbMoO ₆ .H ₂ O	4,69(4)	4,69(4)	25,78(7)	12,89(3)	14,3(*)
LiNbWO ₆	4,68(2)	4,68(2)	9,27(7)	9,27(7)	
HNbWO ₆ .1.5H ₂ O	4,70(9)	4,70(9)	20,68(9)	10,34(4)	3,8
LiTaMoO ₆	4,68(2)	4,68(2)	9,34(8)	9,34(8)	
HTaMoO ₆ .H ₂ O	4,69(9)	4,69(9)	27,03(3)	13,51(6)	6,4
LiTaWO ₆	4,68(7)	4,68(7)	9,28(8)	9,28(8)	
HTaWO ₆ .0.5H ₂ O	4,69(1)	4,69(1)	20,67(5)	10,33(7)	6,2
Zr(HPO ₄) ₂ .1H ₂ O (α-ZrP)	9,06(4)	5,29(7)	15,31(4)	7,65(4)	16,4
Zr(HPO ₄) ₂ .2H ₂ O (γ-ZrP)	5,36(3)	6,63(6)	24,50(1)	12,25(0)	21,1

(*) Un autre lot de HNbMoO₆ a montré une surface de 6,9 m²/g.

Les surfaces spécifiques des solides ont été mesurées par BET (tableau XX). Les oxydes mixtes s'avèrent assez proches les uns des autres avec une surface très faible comme attendu sur ce type de matériaux lamellaires. Les phosphates de zirconium montrent une surface plus élevée mais elles restent inférieures à 25 m²/g.

2 Analyse thermogravimétrique (ATG)

2.1 HTaMoO₆, HTaWO₆, HNbMoO₆ et HNbWO₆.

Des analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur l'ensemble des matériaux lamellaires, dans le but de quantifier la quantité d'eau intercalée.

Les différentes ATG des solides lamellaires protonés présentent en général deux niveaux de perte de masse. Comme attendu, le solide HTaMoO₆ présente deux régions principales, la courbe TG, présentée dans la figure 13 : Région I : RT - 90°C (4.13%) et Région II : 90 - 600°C (3.07%). La perte de masse de 3,08 % en dessous de 90°C avec un maximum à 71°C dans la courbe différentielle est associée à un pic endothermique à 73°C dans la courbe de flux thermique. Cette perte de masse est attribuée à la désorption de l'eau adsorbée à la surface. La deuxième perte de masse de 4,13 % avec un maximum à 138°C et un pic endothermique à 134°C peut être attribuée à la libération d'eau chimisorbée qui conduit à la formation du HTaMoO₆ déshydraté. La quantité d'eau calculée à partir de 90°C est de 1 mol/mol de l'échantillon déshydraté. Par conséquent, la formule brute de HTaMoO₆ protoné peut s'écrire de la manière suivante HTaMoO₆.H₂O.

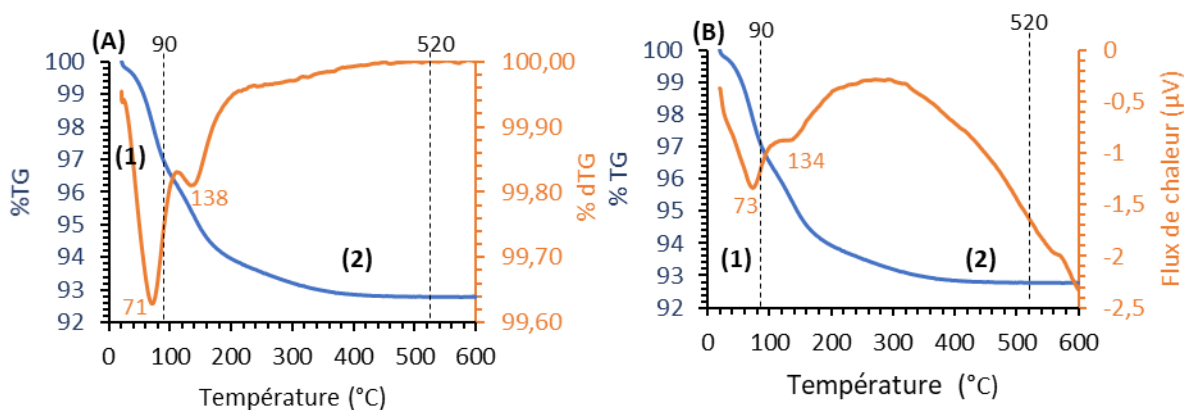


Figure 13: Courbes TG-dTG (A) et TG-Flux de chaleur (B) de HTaMoO₆.

La forme protonée de HTaWO₆ présente trois régions de perte de masse : RT-90°C, 90°-300°C et 300°- 600°C, et qui peut être formulé comme suit : HTaWO₆.0.5H₂O. Les résultats TG représentés dans la figure 14, indiquent que HTaWO₆ hydraté perd l'eau adsorbée en surface (0,2 molécule d'eau par unité de formule dans la région 1) jusqu'à 90°C. Ceci a été

associé à un pic endothermique situé 52°C dans la courbe de flux thermique. Pour la région 90°C-300°C la courbe différentielle dTG a montré une perte maximale associée à un pic situé à 162°C, qui est attribué à la perte d'eau chimisorbée avec un pourcentage d'environ 2,41 %, la quantité calculée a été estimée égale à 0,5 mol/mol. Le HTaWO₆ anhydre reste stable jusqu'à une température de 300°C, cependant à une température plus élevée on observe une autre perte de masse de 2,52 % attribuée au départ des fonctions hydroxyles pour former le TaWO_{5,5}²³⁵.

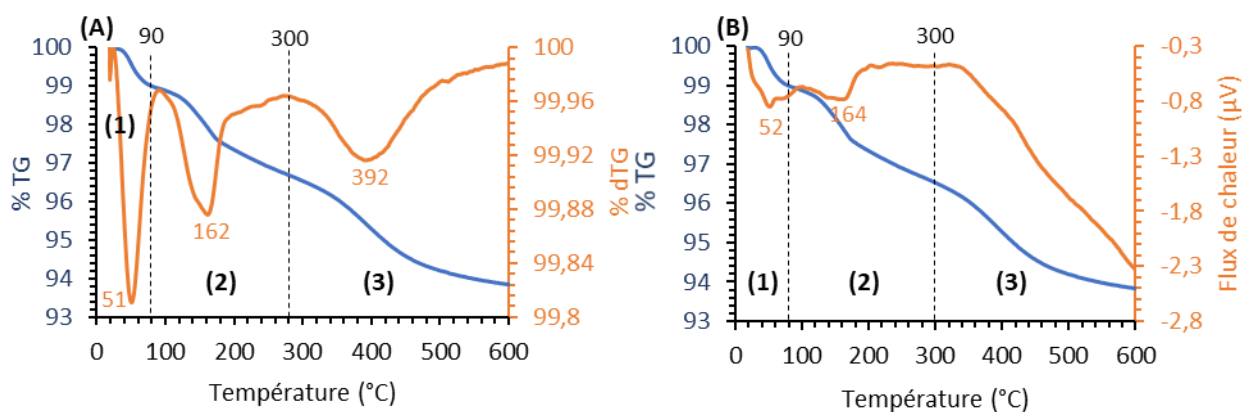


Figure 14: Courbes TG-dTG (A) et TG-Flux de chaleur (B) de HTaWO₆.

Pour le HNbMoO₆ et le HNbWO₆, les résultats thermogravimétriques sont représentés dans les figures 15 et 16 respectivement.

Les résultats thermogravimétriques du HNbMoO₆, illustrés sur la figure 15, montrent une perte de masse sur deux régions principales : Région (1) : inférieure à 90°C, dans cette région on constate la présence d'un pic qui se situe vers 67°C et 72°C dans la courbe dTG et la courbe de flux de chaleur respectivement. Ce pic a été attribué à la perte d'eau physisorbée à la surface avec un taux d'hydratation de 8,16%. La région (2) : supérieure à 90°C, cette région est caractérisée par deux faibles pics à 245 et 369°C, qui ont été attribués à la perte d'eau chimisorbée (6,39 %) pour former la phase déshydratée de HNbMoO₆. La quantité d'eau calculée à partir de 90°C est de 1 mol/mol de l'échantillon déshydraté. Par conséquent, la formule brute de HNbMoO₆ protoné peut s'écrire de la manière suivante HNbMoO₆.H₂O.

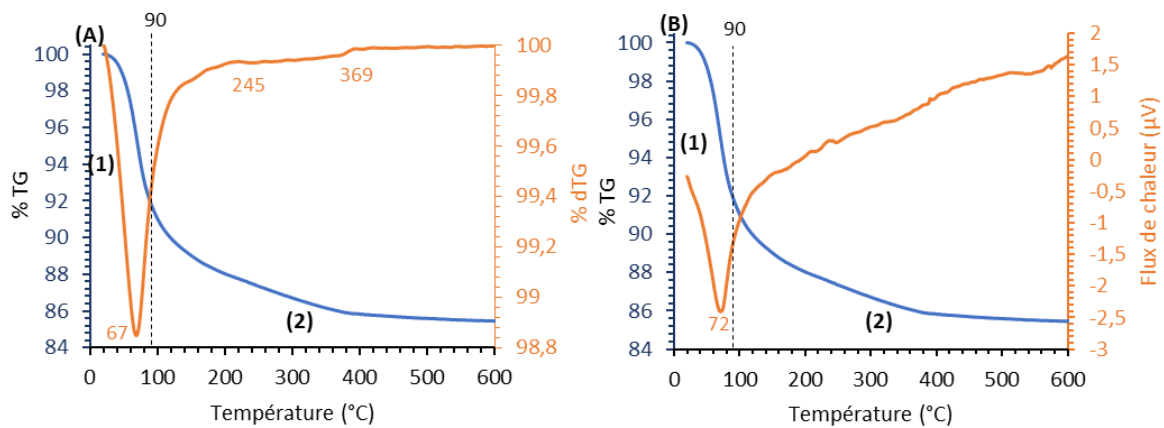


Figure 15: Courbes TG-dTG (A) et TG-Flux de chaleur (B) de HNbMoO_6 .

Concernant le HNbWO_6 , la courbe thermogravimétrique peut être divisée en trois régions (figure 16) : Région (1) : en dessous de 80°C , qui a été identifiée par la présence d'un pic endothermique vers 63 et 67°C dans la courbe dTG et la courbe du flux de chaleur, Cette première perte estimée à environ $3,92\%$, correspond à la désorption d'eau physisorbée. Une deuxième perte d'environ $2,35\%$ est localisée dans la deuxième région ($80^\circ\text{C} - 250^\circ\text{C}$), cette perte est accompagnée d'un faible pic dans la courbe dTG vers 156°C et attribuée à la déshydratation totale du HNbWO_6 , la quantité calculée a été estimée égale à $0,5\text{ mol/mol}$. Comme vu précédemment avec le HTaWO_6 , la troisième perte est localisée à une température au-dessus de 250°C . Cette perte d'environ $2,24\%$ est attribuée au départ des fonctions hydroxyles pour former le $\text{NbWO}_{5.5}$.

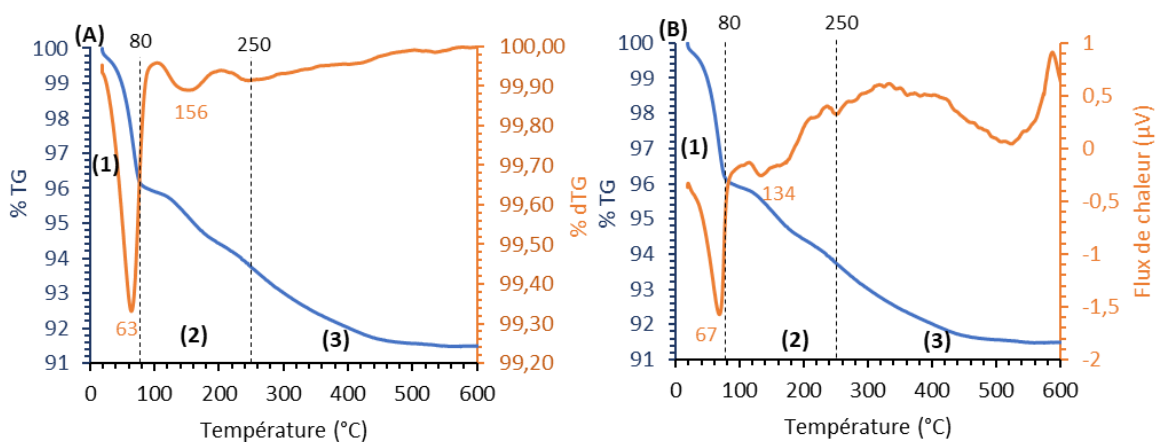
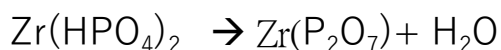


Figure 16: Courbes TG-dTG (A) et TG-Flux de chaleur (B) de HNbWO_6 .

2.2 Phosphate de zirconium (α -ZrP et γ -ZrP).

Dans le cas du phosphate de zirconium (α -ZrP et γ -ZrP), les thermogrammes correspondant (figure 17 et 18) révèlent la présence de trois régions de perte de masse comme vu précédemment avec les oxydes lamellaires. Pour une température inférieure à 80°C, une faible perte de masse d'environ 0,67 % a été identifiée par la présence d'un faible pic sur la courbe dérivée, attribuée au départ d'eau physisorbée. La deuxième région est localisée entre 80 - 300°C et 80 - 400°C pour le α -ZrP et γ -ZrP respectivement. Dans cette région un large pic est présent reflétant la présence d'une perte de masse importante liée à la déshydratation interfoliaire avec un taux de perte d'environ 6 % et 11,08 % pour α -ZrP et γ -ZrP respectivement.

Sur l'intervalle de température 300-800°C, une troisième perte de masse aux alentours de 536°C et 742°C a été identifiée. Cette perte de masse a été attribuée à la déshydroxylation des groupements hydrogénophosphates, ce qui conduit à l'élimination d'eau selon l'équation chimique suivante.



La perte d'eau localisée dans la deuxième région nous a permis de quantifier le nombre de molécule d'eau x intercalé dans l'espace interlamellaire qui est égal à 1 et 2 pour α -ZrP et γ -ZrP respectivement. La formule chimique de notre composé α -ZrP peut s'écrire sous forme de $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et pour le γ -ZrP : $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ces deux formules chimiques concordent parfaitement avec les résultats présentés dans la littérature²³⁶.

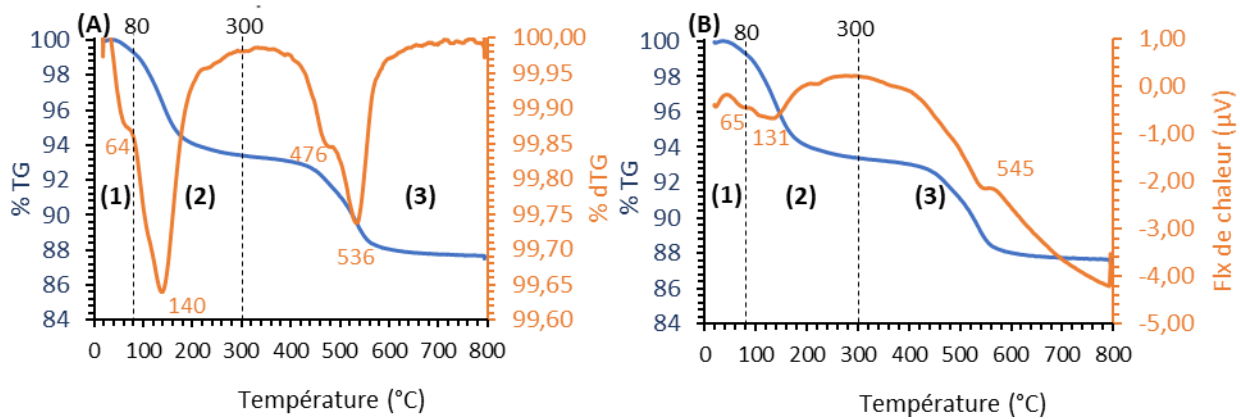


Figure 17: Courbes TG-dTG (A) et TG-Flux de chaleur (B) de α -ZrP.

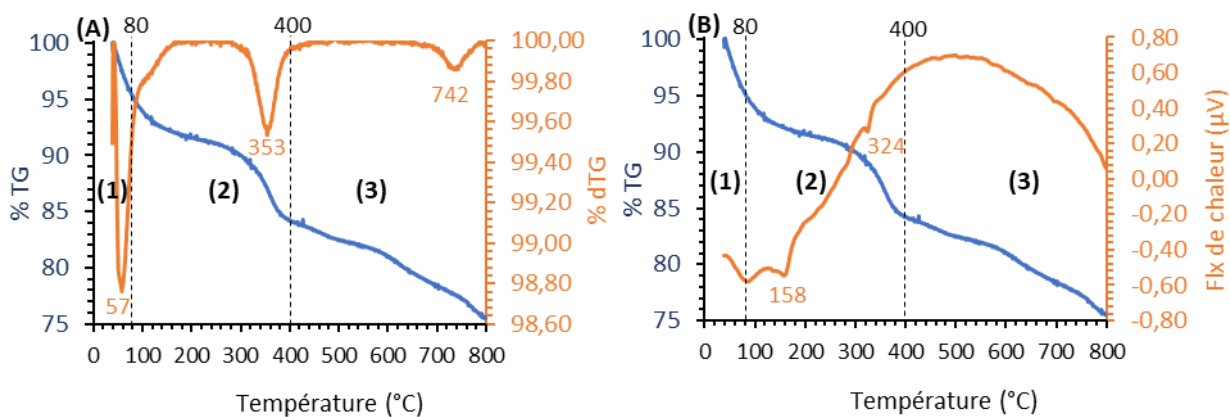


Figure 18: Courbes TG-dTG (A) et TG-Flux de chaleur (B) de γ -ZrP.

Comme évoqué précédemment dans la partie bibliographique (chapitre 1), les phosphates de zirconium présentent une structure lamellaire avec distance interlamellaire de 7,2 Å et 12,25 Å pour le α -ZrP (a) et γ -ZrP (b), comme est illustré schématiquement dans la figure 19.

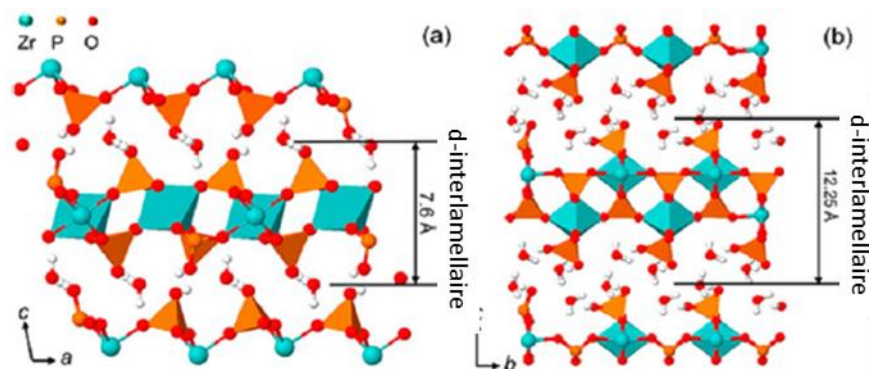


Figure 19: Structure cristalline de α -ZrP (a) et γ -ZrP (b).

3 Etude par spectroscopie Raman des matériaux lamellaires.

3.1 HTaMoO₆, HTaWO₆, HNbMoO₆ et HNbWO₆.

Les spectres Raman des oxydes lamellaires sont présentés en Figure 20 et Figure 21. L'attribution des bandes Raman des tantalates a été effectuée sur la base des matériaux lamellaires LiNbMoO₆ et LiNbWO₆ déjà connus^{150,151,237} (Tableau 4).

L'allure générale du spectre LiTaMoO₆ est similaire à celle du LiTaWO₆. Deux signaux importants sont observés à 940 cm⁻¹ et 961 cm⁻¹, attribuables au mode de vibration d'élongation $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ ou $\nu(\text{W}=\text{O})$ pour LiTaMoO₆ et LiTaWO₆ respectivement et les vibrations $\nu(\text{Ta}=\text{O})$ situées à 871 et 899-880 cm⁻¹ pour LiTaMoO₆ et LiTaWO₆ respectivement sont clairement identifiables. Les bandes entre 800 et 400 cm⁻¹ correspondent aux vibrations $\nu(\text{MO})$ et les bandes de vibration entre 400 et 100 cm⁻¹ sont attribuées aux vibrations de déformation de Mo-O ou MO₆. Toutefois, il est clair que les signaux dû aux vibrations Ta et ceux dus aux métaux Mo ou W présentent des nombres d'ondes différents^{238,239}.

Les spectres Raman des solides protonés confirment l'échange protonique. Les spectres montrent clairement le décalage des vibrations Mo=O et W=O vers des fréquences plus élevées après protonation, confirmant l'impact des cations intercalés sur la structure des oxydes. De plus des vibrations de déformation $\delta(\text{MO}_6)$, $\delta(\text{O-Ta-O})$ et $\delta(\text{TaO}_6)$ initialement

situées à (410, 239-194, 165 cm^{-1}) et (403, 256-246, 138-124 cm^{-1}) pour LiTaMoO_6 et LiTaWO_6 respectivement.

Les niobates lamellaires LiNbMoO_6 et LiNbWO_6 présentent des bandes à bas nombre d'onde comparativement aux systèmes à base de Ta. Après protonation, les deux solides HNbMoO_6 et HNbWO_6 ont évolué comme prévu de la même façon que les tantalates lamellaires¹⁵⁰. Les modifications plus ou moins importantes après protonation sont cohérentes avec les résultats de DRX.

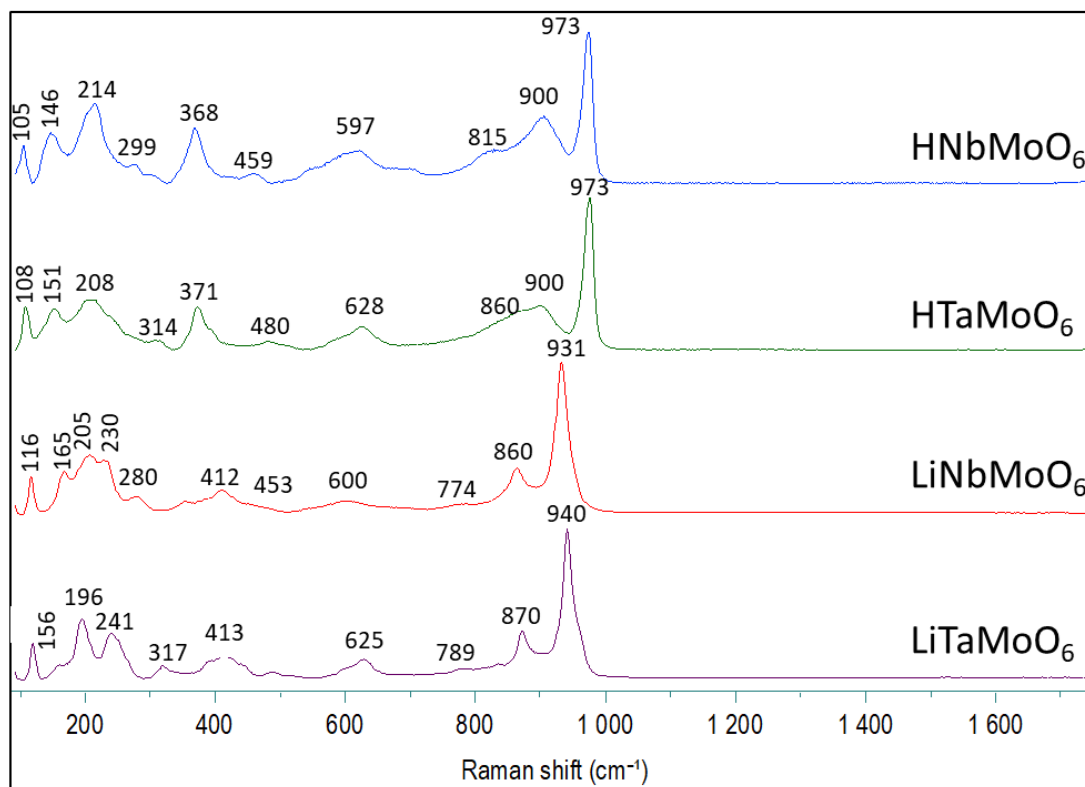


Figure 20: Spectres Raman de LiMMoO_6 avec ($M = \text{Ta}$ et Nb) et des formes protonées

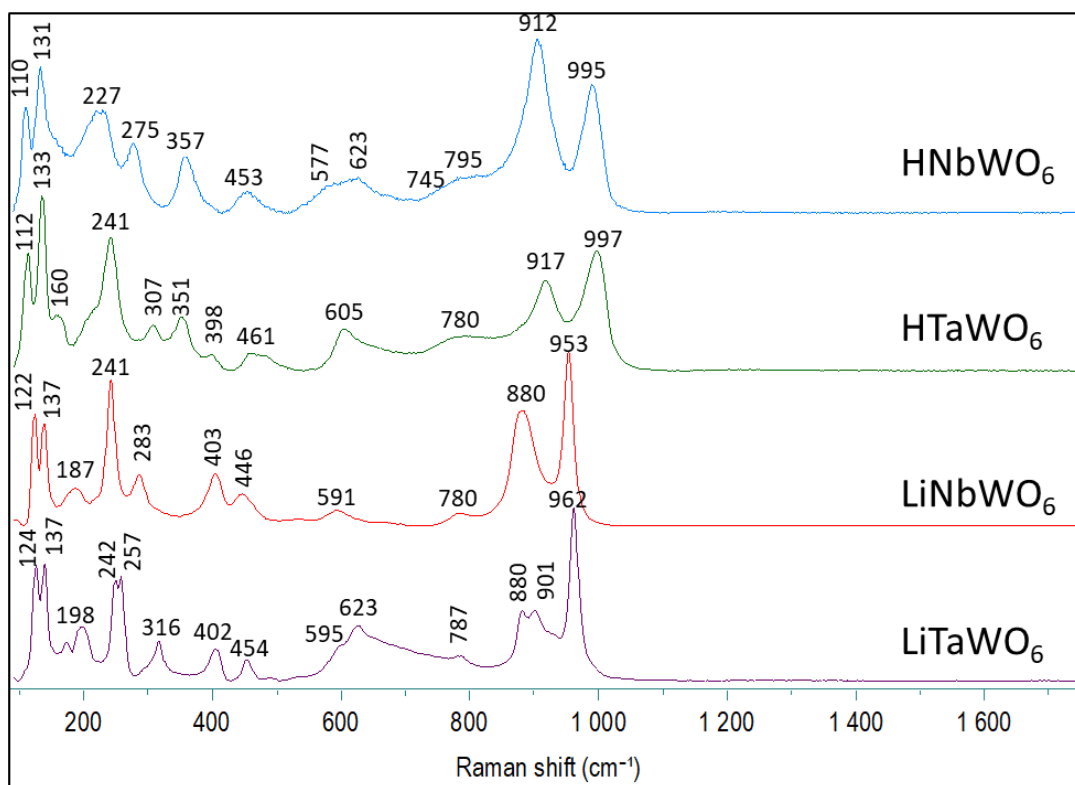


Figure 21: Spectres Raman de LiMWO_6 avec ($M = \text{Ta}$ et Nb) et des formes protonées.

Tableau 4: Position (cm^{-1}) et attribution des bandes Raman des précurseurs Li et des formes protonés.

	LiNbMoO_6	HNbMoO_6	LiNbWO_6	HNbWO_6	LiTaMoO_6	HTaMoO_6	LiTaWO_6	HTaWO_6
$\nu(\text{M} = \text{O})$	931	973	953	995	940	973	962	995
$\nu(\text{Nb/Ta} = \text{O})$	860	900	880	912	870	900	880-901	917
$\nu(\text{M-O-M})$	774	815	780	745-795	789	860	787	780
$\nu((\text{Nb/Ta})\text{-O-M})$	600	597	591	623	625	628	623	605
$\nu(\text{O}(\text{-Nb/Ta})\text{-O})$	453	459	446	453	448	480	595	461
$\delta(\text{MO}_6)$	412	368	403	357	413	371	402	398
$\delta(\text{M-O}(\text{-Nb/Ta})/\delta(\text{M-O-M}))$	280	299	283	275	317	314	316	307
$\delta(\text{O}(\text{-Nb/Ta})\text{-O})$	230-205	214	241	227	196-241	208	242-257	241
$\delta((\text{Nb/Ta})\text{O}_6)$	165	146	187	131	156	151	198	158

3.2 Phosphates de zirconium (α -ZrP et γ -ZrP).

Les spectres Raman des deux phases α -ZrP et γ -ZrP synthétisées, ont été enregistrés pour des nombres d'onde (λ^{-1}) compris entre 200 et 1700 cm^{-1} et présentés dans la figure 22. Les deux spectres présentent des bandes similaires à ceux reportés dans l'étude menée par Luigi et al.²⁴⁰ Pour le α -ZrP trois signaux importants à 1052 cm^{-1} , 985 et 1140 cm^{-1} sont observés, attribuables au mode de vibration d'élongation $\nu(\text{P-O})$ symétrique, $\nu(\text{P-OH})$ et $\nu(\text{P-O})$ asymétrique respectivement. Les deux bandes correspondent aux vibrations d'élongation $\nu(\text{Zr-O})$ symétrique et antisymétrique du groupement $[\text{ZrO}_6]$ sont situées à 291 et 212 cm^{-1} respectivement, tandis que les vibrations de déformation $\delta(\text{O-P-O}) + \delta(\text{O-P-OH})$ sont représentés par la bande large s'étendant entre 375 et 475 cm^{-1} .

Concernant le γ -ZrP, les modes de vibration d'élongation $\nu(\text{P-O})$ symétrique, $\nu(\text{P-OH})$ et $\nu(\text{P-O})$ asymétrique sont localisés vers 1026, 938, 1145 cm^{-1} respectivement. Les deux vibrations d'élongation $\nu(\text{Zr-O})$ symétrique et antisymétrique du groupement $[\text{ZrO}_6]$, ont été identifiés vers 247 et 416 cm^{-1} . De plus, les vibrations de déformation $\delta(\text{O-P-O}) + \delta(\text{O-P-OH})$ sont représentés par une bande faiblement intense vers 372 cm^{-1} .

Ces attributions sont présentées dans le tableau 5. L'ensemble de ces résultats confirment de plus la présence unique des deux phases α -ZrP et γ -ZrP.

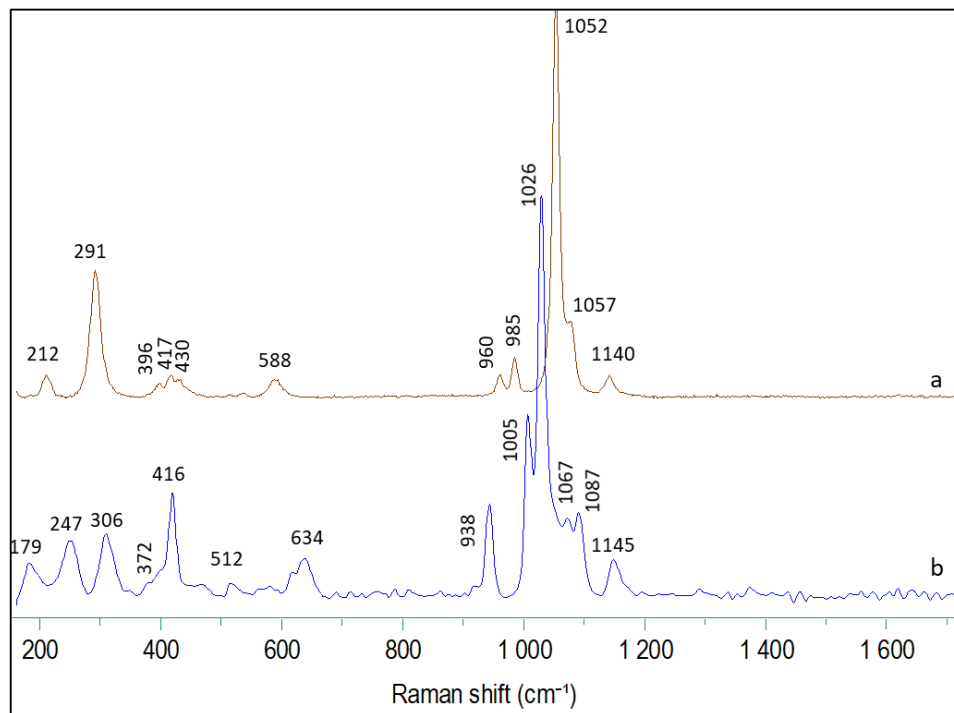


Figure 22: Spectres Raman de α -ZrP et γ -Zr.

Tableau 5: Position (cm^{-1}) et attribution des bandes Raman de α -ZrP et γ -ZrP

	α -ZrP $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	γ -ZrP $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
v (P-O)as	1140	1145
	1077	1067
		1087
v (P-O)s	1052	1026
		1005
v (P-OH)s	985	938
	960	
δ (O-P-O)	-	634
		512
$\delta(\text{O-P-O}) + \delta(\text{O-P-OH})$	365-461	372
		306
v(Zr-O)s	291	416
v(Zr-O)as	212	247

4 Conclusion.

Au cours de ce chapitre, les différents oxydes lamellaires synthétisés par deux voies différentes ont été présentés et caractérisés. Les oxydes lamellaires à base de tantale et de niobium tels que le LiNbMoO_6 , LiNbWO_6 , LiTaMoO_6 et LiTaWO_6 , ont été préparés par réaction à l'état solide. Pour les deux phases de phosphate de zirconium α -ZrP et γ -ZrP, la synthèse a été réalisée dans des conditions hydrothermales. L'ensemble des solides a ensuite été caractérisé structurellement par DRX, Raman et ATG. Afin de rendre l'oxyde lamellaire à base de tantale et niobium actif catalytiquement, une étape de protonation a été nécessaire. Pour cela les matériaux ont été protonés par échange cationique (HNO_3). La caractérisation par spectroscopie Raman et DRX a permis de distinguer clairement entre les différents modes

de vibration caractéristique des oxydes lamellaires et de confirmer la protonation des précurseurs à base de lithium en HNbMoO_6 , HNbWO_6 , HTaMoO_6 et HTaWO_6 . Leurs diffractogrammes X révèlent un changement significatif dans le paramètre (c) confirmant l'augmentation de l'espace inter lamellaire après protonation. La teneur en eau dans tous les échantillons a été estimée à partir de l'analyse TGA, ce qui a permis également de vérifier la formule brute de chaque solide lamellaire.

5 Références.

- (1) Zhou, H.; Smith, D. W. Advanced Technologies in Water and Wastewater Treatment. *Can. J. Civ. Eng.* **2001**, *28* (S1), 49–66. <https://doi.org/10.1139/100-091>.
- (2) Auge, J.; Scherrmann, M.-C. *Chimie verte: Concepts et applications*; EDP Sciences, 2017.
- (3) Lam, M. K.; Lee, K. T.; Mohamed, A. R. Homogeneous, Heterogeneous and Enzymatic Catalysis for Transesterification of High Free Fatty Acid Oil (Waste Cooking Oil) to Biodiesel: A Review. *Biotechnology Advances* **2010**, *28* (4), 500–518. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.03.002>.
- (4) Chouhan, A. P. S.; Sarma, A. K. Modern Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production: A Comprehensive Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2011**, *15* (9), 4378–4399. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.112>.
- (5) Guan, W.; Tsang, C.-W.; Lin, C. S. K.; Len, C.; Hu, H.; Liang, C. A Review on High Catalytic Efficiency of Solid Acid Catalysts for Lignin Valorization. *Bioresour. Technol.* **2020**, *298*, 122432. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122432>.
- (6) Makshina, E. V.; Dusselier, M.; Janssens, W.; Degreè, J.; Jacobs, P. A.; Sels, B. F. Review of Old Chemistry and New Catalytic Advances in the On-Purpose Synthesis of Butadiene. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (22), 7917–7953. <https://doi.org/10.1039/C4CS00105B>.
- (7) Mansir, N.; Taufiq-Yap, Y. H.; Rashid, U.; Lokman, I. M. Investigation of Heterogeneous Solid Acid Catalyst Performance on Low Grade Feedstocks for Biodiesel Production: A Review. *Energy Conversion and Management* **2017**, *141*, 171–182. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.07.037>.
- (8) Onda, A.; Ochi, T.; Yanagisawa, K. Selective Hydrolysis of Cellulose into Glucose over Solid Acid Catalysts. *Green Chem.* **2008**, *10* (10), 1033. <https://doi.org/10.1039/b808471h>.
- (9) Tagusagawa, C.; Takagaki, A.; Hayashi, S.; Domen, K. Characterization of HNbWO₆ and HTaWO₆ Metal Oxide Nanosheet Aggregates As Solid Acid Catalysts. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (18), 7831–7837. <https://doi.org/10.1021/jp900525a>.
- (10) Fayad, G. Characterization of Lamellar or Nanostructured Materials Based on Transition Metal Oxides for Liquid Phase Catalysis. These de doctorat, Normandie, 2018. <https://www.theses.fr/2018NORMC253> (accessed 2022-11-23).
- (11) Wang, T.; Ide, M. S.; Nolan, M. R.; Davis, R. J.; Shanks, B. H. Renewable Production of Nylon-6,6 Monomers from Biomass-Derived 5-Hydroxymethylfurfural (HMF). *energy environ focus* **2016**, *5* (1), 13–17. <https://doi.org/10.1166/eef.2016.1190>.
- (12) Carai, M. A. M.; Colombo, G.; Reali, R.; Serra, S.; Mocci, I.; Castelli, M. P.; Cignarella, G.; Gessa, G. L. Central Effects of 1,4-Butanediol Are Mediated by GABAB Receptors via Its Conversion into g-Hydroxybutyric Acid. *European Journal of Pharmacology* **2002**, *7*.
- (13) Mears, D. E.; A.D, E.; Kirk-Othmer. *Encyclopedia of Chemical Technology*. **2014**.
- (14) Fisher, W. D.; VanPeppen, J. F.; Kirk-Othmer. *Encyclopedia of Chemical Technology*. **2000**.

- (15) Werle, P.; Morawietz, M.; Lundmark, S.; Sørensen, K.; Karvinen, E.; Lehtonen, J. Alcohols, Polyhydric. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; John Wiley & Sons, Ltd, 2008. https://doi.org/10.1002/14356007.a01_305.pub2.
- (16) Baur, K. G.; Fischer, R.; Pinkos, R.; Stein, F.; Rust, H.; Breitscheidel, B. Process for Preparing 1,6 Hexanediol with a Level of Purity over 99%. US6008418A, December 28, 1999. <https://patents.google.com/patent/US6008418A/en> (accessed 2022-11-20).
- (17) Van de Vyver, S.; Román-Leshkov, Y. Emerging Catalytic Processes for the Production of Adipic Acid. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3* (6), 1465–1479. <https://doi.org/10.1039/C3CY20728E>.
- (18) He, J.; Burt, S. P.; Ball, M.; Zhao, D.; Hermans, I.; Dumesic, J. A.; Huber, G. W. Synthesis of 1,6-Hexanediol from Cellulose Derived Tetrahydrofuran-Dimethanol with Pt-WO_x/TiO₂ Catalysts. *ACS Catal.* **2018**, *8* (2), 1427–1439. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03593>.
- (19) Buntara, T.; Noel, S.; Phua, P. H.; Melián-Cabrera, I.; de Vries, J. G.; Heeres, H. J. Caprolactam from Renewable Resources: Catalytic Conversion of 5-Hydroxymethylfurfural into Caprolactone. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (31), 7083–7087. <https://doi.org/10.1002/anie.201102156>.
- (20) Jiayue, H.; Kefeng, H.; George W, H. New Catalytic Strategies for α,ω -Diols Production from Lignocellulosic Biomass. *Faraday Discussions* **2017**, *202*, 247–267. <https://doi.org/10.1039/C7FD00036G>.
- (21) Koso, S.; Furikado, I.; Shima, A.; Miyazawa, T.; Kunimori, K.; Tomishige, K. Chemoselective Hydrogenolysis of Tetrahydrofurfuryl Alcohol to 1,5-Pentanediol. *Chem. Commun.* **2009**, No. 15, 2035. <https://doi.org/10.1039/b822942b>.
- (22) Koso, S.; Ueda, N.; Shinmi, Y.; Okumura, K.; Kizuka, T.; Tomishige, K. Promoting Effect of Mo on the Hydrogenolysis of Tetrahydrofurfuryl Alcohol to 1,5-Pentanediol over Rh/SiO₂. *Journal of Catalysis* **2009**, *267* (1), 89–92. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.07.010>.
- (23) Wang, Z.; Pholjaroen, B.; Li, M.; Dong, W.; Li, N.; Wang, A.; Wang, X.; Cong, Y.; Zhang, T. Chemoselective Hydrogenolysis of Tetrahydrofurfuryl Alcohol to 1,5-Pentanediol over Ir-MoO_x/SiO₂ Catalyst. *Journal of Energy Chemistry* **2014**, *23* (4), 427–434. [https://doi.org/10.1016/S2095-4956\(14\)60168-6](https://doi.org/10.1016/S2095-4956(14)60168-6).
- (24) Spargo, P. *Industrial Organic Chemistry, Completely Revised 4th Ed* By K. Weissermel and H.-J. Arpe. Wiley-VCH: Weinheim. 2003. 491 Pp. £119. ISBN 3-527-30578-5. *Org. Process Res. Dev.* **2003**, *7* (6), 1084–1084. <https://doi.org/10.1021/op0341364>.
- (25) Sun, J.; Wang, Y. Recent Advances in Catalytic Conversion of Ethanol to Chemicals. *ACS Catal.* **2014**, *4* (4), 1078–1090. <https://doi.org/10.1021/cs4011343>.
- (26) Lanzafame, P.; Centi, G.; Perathoner, S. Catalysis for Biomass and CO₂ Use through Solar Energy: Opening New Scenarios for a Sustainable and Low-Carbon Chemical Production. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (22), 7562–7580. <https://doi.org/10.1039/C3CS60396B>.
- (27) Ezeji, T. C.; Qureshi, N.; Blaschek, H. P. Acetone Butanol Ethanol (ABE) Production from Concentrated Substrate: Reduction in Substrate Inhibition by Fed-Batch Technique and Product Inhibition by Gas Stripping. *Applied Microbiology and Biotechnology* **2004**, *63* (6), 653–658. <https://doi.org/10.1007/s00253-003-1400-x>.
- (28) Wellman, V. E. U.S. Pat. 217,428,0 A, 1938.
- (29) Ichikawa, N.; Sato, S.; Takahashi, R.; Sodesawa, T. Catalytic Reaction of 1,3-Butanediol over Solid Acids. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, *256* (1–2), 106–112. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.04.057>.

- (30) Zheng, Q.; Wales, M. D.; Heidlage, M. G.; Rezac, M.; Wang, H.; Bossmann, S. H.; Hohn, K. L. Conversion of 2,3-Butanediol to Butenes over Bifunctional Catalysts in a Single Reactor. *Journal of Catalysis* **2015**, *330*, 222–237. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.07.004>.
- (31) Jing, F.; Katryniok, B.; Araque, M.; Wojcieszak, R.; Capron, M.; Paul, S.; Daturi, M.; Clacens, J.-M.; De Campo, F.; Liebens, A.; Dumeignil, F.; Pera-Titus, M. Direct Dehydration of 1,3-Butanediol into Butadiene over Aluminosilicate Catalysts. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6* (15), 5830–5840. <https://doi.org/10.1039/C5CY02211H>.
- (32) Ph.D, M. S. *Szycher's Handbook of Polyurethanes, First Edition*; CRC Press, 1999.
- (33) Liu, X.; Fabos, V.; Taylor, S.; Knight, D. W.; Whiston, K.; Hutchings, G. J. One-Step Production of 1,3-Butadiene from 2,3-Butanediol Dehydration. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22* (35), 12290–12294. <https://doi.org/10.1002/chem.201602390>.
- (34) Vaidya, S. H.; Bhandari, V. M.; Chaudhari, R. V. Reaction Kinetics Studies on Catalytic Dehydration of 1,4-Butanediol Using Cation Exchange Resin. *Applied Catalysis A: General* **2003**, *242* (2), 321–328. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00528-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00528-8).
- (35) Aghaziarati, M.; Kazemeini, M.; Soltanieh, M.; Sahebdehfar, S. Evaluation of Zeolites in Production of Tetrahydrofuran from 1,4-Butanediol: Performance Tests and Kinetic Investigations. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46* (3), 726–733. <https://doi.org/10.1021/ie061062m>.
- (36) Hunter, S. E.; Ehrenberger, C. E.; Savage, P. E. Kinetics and Mechanism of Tetrahydrofuran Synthesis via 1,4-Butanediol Dehydration in High-Temperature Water. *J. Org. Chem.* **2006**, *71* (16), 6229–6239. <https://doi.org/10.1021/jo061017o>.
- (37) Richter, T.; Vogel, H. The Dehydration of 1,4-Butanediol to Tetrahydrofuran in Supercritical Water. *Chem. Eng. Technol.* **2001**, *24* (4), 340–343. [https://doi.org/10.1002/1521-4125\(200104\)24:4<340::AID-CEAT340>3.0.CO;2-O](https://doi.org/10.1002/1521-4125(200104)24:4<340::AID-CEAT340>3.0.CO;2-O).
- (38) Sato, S.; Takahashi, R.; Sodesawa, T.; Honda, N.; Shimizu, H. Selective Dehydration of Diols to Allylic Alcohols Catalyzed by Ceria. *Catalysis Communications* **2003**, *4* (2), 77–81. [https://doi.org/10.1016/S1566-7367\(02\)00260-1](https://doi.org/10.1016/S1566-7367(02)00260-1).
- (39) Gotoh, H.; Yamada, Y.; Sato, S. Dehydration of 1,3-Butanediol over Rare Earth Oxides. *Applied Catalysis A: General* **2010**, *377* (1–2), 92–98. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.01.025>.
- (40) Kobune, M.; Sato, S.; Takahashi, R. Surface-Structure Sensitivity of CeO₂ for Several Catalytic Reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2008**, *279* (1), 10–19. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.09.027>.
- (41) Igarashi, A.; Ichikawa, N.; Sato, S.; Takahashi, R.; Sodesawa, T. Dehydration of Butanediols over CeO₂ Catalysts with Different Particle Sizes. *Applied Catalysis A: General* **2006**, *300* (1), 50–57. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.10.054>.
- (42) Sato, S.; Takahashi, R.; Sodesawa, T.; Honda, N. Dehydration of Diols Catalyzed by CeO₂. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2004**, *221* (1–2), 177–183. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2004.07.004>.
- (43) Igarashi, A.; Ichikawa, N.; Sato, S.; Takahashi, R.; Sodesawa, T. Erratum to “Dehydration of Butanediols over CeO₂ Catalysts with Different Particle Sizes” [Appl. Catal. A: Gen. 300 (2006) 50–57]. *Applied Catalysis A: General* **2006**, *314* (1), 134. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.08.007>.
- (44) Segawa, M.; Sato, S.; Kobune, M.; Sodesawa, T.; Kojima, T.; Nishiyama, S.; Ishizawa, N. Vapor-Phase Catalytic Reactions of Alcohols over Bixbyite Indium Oxide. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2009**, *310* (1–2), 166–173. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2009.06.015>.

- (45) Yamamoto, N.; Sato, S.; Takahashi, R.; Inui, K. Synthesis of 3-Buten-1-ol from 1,4-Butanediol over ZrO₂ Catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, *243* (1), 52–59. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.08.017>.
- (46) Igarashi, A.; Sato, S.; Takahashi, R.; Sodesawa, T.; Kobune, M. Dehydration of 1,4-Butanediol over Lanthanide Oxides. *Catalysis Communications* **2007**, *8* (5), 807–810. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2006.09.003>.
- (47) Sato, S.; Takahashi, R.; Kobune, M.; Inoue, H.; Izawa, Y.; Ohno, H.; Takahashi, K. Dehydration of 1,4-Butanediol over Rare Earth Oxides. *Applied Catalysis A: General* **2009**, *356* (1), 64–71. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.12.017>.
- (48) Gupta, J. P.; Manning, N. J.; Nowell, D. V. SYNTHESIS AND AMMONIUM ION EXCHANGE OF A-ZIRCONIUM PHOSPHATE PREPARED FROM ZIRCONIA. 4.
- (49) Yamamoto, N.; Sato, S.; Takahashi, R.; Inui, K. Synthesis of Homoallyl Alcohol from 1,4-Butanediol over ZrO₂ Catalyst. *Catalysis Communications* **2005**, *6* (7), 480–484. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2005.04.011>.
- (50) Inoue, H.; Sato, S.; Takahashi, R.; Izawa, Y.; Ohno, H.; Takahashi, K. Dehydration of 1,4-Butanediol over Supported Rare Earth Oxide Catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2009**, *352* (1–2), 66–73. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.09.039>.
- (51) Zhang, Q.; Zhang, Y.; Li, H.; Gao, C.; Zhao, Y. Heterogeneous CaO-ZrO₂ Acid-Base Bifunctional Catalysts for Vapor-Phase Selective Dehydration of 1,4-Butanediol to 3-Buten-1-ol. *Applied Catalysis A: General* **2013**, *466*, 233–239. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.06.020>.
- (52) Zhang, Q.; Zhang, Y.; Li, H.; Zhao, Y.; Ma, M.; Yu, Y. Vapor-Phase Selective Dehydration of 1,4-Butanediol to 3-Buten-1-ol over ZrO₂ Catalysts Modified with Alkaline Earth Metal Oxides. *Chinese Journal of Catalysis* **2013**, *34* (6), 1159–1166. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(12\)60525-7](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(12)60525-7).
- (53) Sonnenschein, M. F. Polyurethanes; 2014; pp 10–104.
- (54) Murahashi, S.; Naota, T.; Ito, K.; Maeda, Y.; Taki, H. Ruthenium-Catalyzed Oxidative Transformation of Alcohols and Aldehydes to Esters and Lactones. *J. Org. Chem.* **1987**, *52* (19), 4319–4327. <https://doi.org/10.1021/jo00228a032>.
- (55) Hayashi, T.; Inagaki, T.; Itayama, N.; Baba, H. Selective Oxidation of Alcohol over Supported Gold Catalysts: Methyl Glycolate Formation from Ethylene Glycol and Methanol. *Catalysis Today* **2006**, *117* (1–3), 210–213. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.06.045>.
- (56) Wang, F.; Xiao, Q.; Han, P.; Sarina, S.; Zhu, H. Highly Efficient Self-Esterification of Aliphatic Alcohols Using Supported Gold Nanoparticles under Mild Conditions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2016**, *423*, 61–69. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.06.010>.
- (57) Yang, W.; Sen, A. One-Step Catalytic Transformation of Carbohydrates and Cellulosic Biomass to 2,5-Dimethyltetrahydrofuran for Liquid Fuels. *ChemSusChem* **2010**, *3* (5), 597–603. <https://doi.org/10.1002/cssc.200900285>.
- (58) Grochowski, M. R.; Yang, W.; Sen, A. Mechanistic Study of a One-Step Catalytic Conversion of Fructose to 2,5-Dimethyltetrahydrofuran. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18* (39), 12363–12371. <https://doi.org/10.1002/chem.201201522>.
- (59) Jackson, M. A.; Appell, M.; Blackburn, J. A. Hydrodeoxygenation of Fructose to 2,5-Dimethyltetrahydrofuran Using a Sulfur Poisoned Pt/C Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54* (28), 7059–7066. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b00766>.
- (60) Luo, J.; Arroyo-Ramírez, L.; Wei, J.; Yun, H.; Murray, C. B.; Gorte, R. J. Comparison of HMF Hydrodeoxygenation over Different Metal Catalysts in a Continuous Flow Reactor. *Applied Catalysis A: General* **2015**, *508*, 86–93. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.10.009>.

- (61) Kim, M. J.; Lee, I. S.; Jeong, N.; Choi, Y. K. Lipase-Catalyzed Transesterification as a Route to Each Stereoisomer of 2,5-Hexanediol and 3-Hexyne-2,5-Diol. Synthesis of (2R,5R)-2,5-Dimethyltetrahydrofuran. *J. Org. Chem.* **1993**, *58* (23), 6483–6485. <https://doi.org/10.1021/jo00075a056>.
- (62) Takagaki, A.; Tagusagawa, C.; Domen, K. Glucose Production from Saccharides Using Layered Transition Metal Oxide and Exfoliated Nanosheets as a Water-Tolerant Solid Acid Catalyst. *Chem. Commun.* **2008**, No. 42, 5363. <https://doi.org/10.1039/b810346a>.
- (63) Takagaki, A.; Furusato, S.; Kikuchi, R.; Oyama, S. T. Efficient Epimerization of Aldoses Using Layered Niobium Molybdates. *ChemSusChem* **2015**, *8* (22), 3769–3772. <https://doi.org/10.1002/cssc.201501093>.
- (64) Zaarour, M.; Fayad, G.; Boullay, P.; Clet, G. Accessibility in Liquid Media: Cyclodehydration of Hexane-2,5-Diol for the Evaluation of Layered Catalysts. *Adv Materials Inter* **2022**, *9* (2), 2101692. <https://doi.org/10.1002/admi.202101692>.
- (65) Gupta, P.; Paul, S. Solid Acids: Green Alternatives for Acid Catalysis. *Catalysis Today* **2014**, *236*, 153–170. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.04.010>.
- (66) Lercher, J. A.; Jentys, A.; Brait, A. Catalytic Test Reactions for Probing the Acidity and Basicity of Zeolites. In *Acidity and Basicity; Molecular Sieves*; Springer: Berlin, Heidelberg, 2008; pp 153–212. https://doi.org/10.1007/3829_2007_017.
- (67) Davis, M. E. Zeolite-Based Catalysts for Chemicals Synthesis. *Microporous and Mesoporous Materials* **1998**, *21* (4), 173–182. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00007-9](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00007-9).
- (68) Corma, A. Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions. *Chem. Rev.* **1995**, *95* (3), 559–614. <https://doi.org/10.1021/cr00035a006>.
- (69) De Vos, D. E.; Ernst, S.; Perego, C.; O'Connor, C. T.; Stöcker, M. Standard Reaction of the International Zeolite Association for Acidity Characterization: Ethylbenzene Disproportionation over LaNaY. *Microporous and Mesoporous Materials* **2002**, *56* (2), 185–192. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(02\)00484-5](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(02)00484-5).
- (70) Berteau, P.; Delmon, B.; Dallons, J.-L.; Van Gysel, A. Acid-Base Properties of Silica-Aluminas: Use of 1-Butanol Dehydration as a Test Reaction. *Applied Catalysis* **1991**, *70* (1), 307–323. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)84173-1](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)84173-1).
- (71) Berteau, P.; Ceckiewicz, S.; Delmon, B. Role of the Acid-Base Properties of Aluminas, Modified γ -Alumina, and Silica-Alumina in 1-Butanol Dehydration. *Applied Catalysis* **1987**, *31* (2), 361–383. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)80702-2](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)80702-2).
- (72) Ai, M. The Oxidation Activity and Acid-Base Properties of SnO₂-Based Binary Catalysts: I. The SnO₂–V₂O₅ System. *Journal of Catalysis* **1975**, *40* (3), 318–326. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(75\)90262-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(75)90262-6).
- (73) Martin, D.; Duprez, D. Evaluation of the Acid-Base Surface Properties of Several Oxides and Supported Metal Catalysts by Means of Model Reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1997**, *118* (1), 113–128. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(96\)00371-8](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(96)00371-8).
- (74) Gervasini, A.; Auroux, A. Acidity and Basicity of Metal Oxide Surfaces II. Determination by Catalytic Decomposition of Isopropanol. *Journal of Catalysis* **1991**, *131* (1), 190–198. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(91\)90335-2](https://doi.org/10.1016/0021-9517(91)90335-2).
- (75) Bezouhanova, C. P.; Al-Zihari, M. A. Cyclohexanol Conversion as a Test of the Acid-Base Properties of Metal Oxide Catalysts. *Catal Lett* **1991**, *11* (2), 245–248. <https://doi.org/10.1007/BF00764091>.
- (76) Ai, S.; Qin, Y.; Hong, Y.; Liu, L.; Yu, W. Removal of C₃–C₄ Diols in Ethylene Glycol via Selective Dehydration Reactions over Beta Zeolite with Acidity Tailored. *Journal of Catalysis* **2022**, *413*, 870–879. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2022.07.034>.

- (77) Zhang, W.; Yu, D.; Ji, X.; Huang, H. Efficient Dehydration of Bio-Based 2,3-Butanediol to Butanone over Boric Acid Modified HZSM-5 Zeolites. *Green Chem.* **2012**, *14* (12), 3441. <https://doi.org/10.1039/c2gc36324k>.
- (78) Shabaker, J. W.; Huber, G. W.; Davda, R. R.; Cortright, R. D.; Dumesic, J. A. Aqueous-Phase Reforming of Ethylene Glycol Over Supported Platinum Catalysts. *Catalysis Letters* **2003**, *88* (1), 1–8. <https://doi.org/10.1023/A:1023538917186>.
- (79) Miao, C. X.; Gao, Z. Preparation and Properties of Ultrafine SO₄²⁻/ZrO₂ Superacid Catalysts. *Materials Chemistry and Physics* **1997**, *50* (1), 15–19. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(97\)80177-0](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(97)80177-0).
- (80) Duan, H.; Sun, D.; Yamada, Y.; Sato, S. Dehydration of 2,3-Butanediol into 3-Buten-2-ol Catalyzed by ZrO₂. *Catalysis Communications* **2014**, *48*, 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2014.01.018>.
- (81) Duan, H.; Yamada, Y.; Sato, S. Future Prospect of the Production of 1,3-Butadiene from Butanediols. *Chem. Lett.* **2016**, *45* (9), 1036–1047. <https://doi.org/10.1246/cl.160595>.
- (82) Murayama, T.; Chen, J.; Hirata, J.; Matsumoto, K.; Ueda, W. Hydrothermal Synthesis of Octahedra-Based Layered Niobium Oxide and Its Catalytic Activity as a Solid Acid. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4* (12), 4250–4257. <https://doi.org/10.1039/C4CY00713A>.
- (83) Nowak, I.; Ziolk, M. Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. *Chem. Rev.* **1999**, *99* (12), 3603–3624. <https://doi.org/10.1021/cr9800208>.
- (84) Luisa Marin, M.; Hallett-Tapley, G. L.; Impellizzeri, S.; Fasciani, C.; Simoncelli, S.; Netto-Ferreira, J. C.; Scaiano, J. C. Synthesis, Acid Properties and Catalysis by Niobium Oxide Nanostructured Materials. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4* (9), 3044–3052. <https://doi.org/10.1039/C4CY00238E>.
- (85) Kryslaine M. A, S.; Elise M, A.; Giada, I.; Luiz E. P, B.; Carsten, S.; Marco A, F. The Role of Brønsted and Water-Tolerant Lewis Acid Sites in the Cascade Aqueous-Phase Reaction of Triose to Lactic Acid. *ChemCatChem* **2019**, *11* (13), 3054–3063. <https://doi.org/10.1002/cctc.201900519>.
- (86) Iizuka, T.; Ogasawara, K.; Tanabe, K. Acidic and Catalytic Properties of Niobium Pentaoxide. *BCSJ* **1983**, *56* (10), 2927–2931. <https://doi.org/10.1246/bcsj.56.2927>.
- (87) Canxiong, G.; Zaihu, Q. Acidic and Catalytic Properties of Niobic Acid Crystallized at Low Temperature. *Catalysis Today* **1993**, *16* (3–4), 379–385. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(93\)80077-E](https://doi.org/10.1016/0920-5861(93)80077-E).
- (88) Pereira, C. C. M.; Lachter, E. R. Alkylation of Toluene and Anisole with 1-Octen-3-ol over Niobium Catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2004**, *266* (1), 67–72. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.01.027>.
- (89) Kozo, T. Niobic Acid as an Unusual Acidic Solid Material. *Materials Chemistry and Physics* **1987**, *17* (1–2), 217–225. [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(87\)90177-0](https://doi.org/10.1016/0254-0584(87)90177-0).
- (90) Carniti, P.; Gervasini, A.; Marzo, M. Absence of Expected Side-Reactions in the Dehydration Reaction of Fructose to HMF in Water over Niobic Acid Catalyst. *Catalysis Communications* **2011**, *12* (12), 1122–1126. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.03.025>.
- (91) Brayner, R.; Bozon-Verduraz, F. Niobium Pentoxide Prepared by Soft Chemical Routes: Morphology, Structure, Defects and Quantum Size Effect. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5* (7), 1457–1466. <https://doi.org/10.1039/b210055j>.
- (92) Ouqour, A.; Coudurier, G.; C. Vadrine, J. Acid–Base Properties of Metallic Oxide Catalysts Studied by Conversion of Propan-2-ol. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1993**, *89* (16), 3151–3155. <https://doi.org/10.1039/FT9938903151>.

- (93) Lebarbier, V.; Houalla, M.; Onfroy, T. New Insights into the Development of Brønsted Acidity of Niobic Acid. *Catalysis Today* **2012**, *192* (1), 123–129. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.02.061>.
- (94) Cheng, G.-L.; Wang, L.-Y.; Jiang, C.-J. Kinetic Modeling of Butane-2,3-Diol Dehydration over Nb₂O₅.NH₂O. *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism* **2019**, *44* (1), 18–28. <https://doi.org/10.1177/1468678319825686>.
- (95) Rodenas, E. Surface and Catalytic Properties of TiO₂-Al₂O₃. 11.
- (96) Tao, L.-Z.; Chai, S.-H.; Zuo, Y.; Zheng, W.-T.; Liang, Y.; Xu, B.-Q. Sustainable Production of Acrolein: Acidic Binary Metal Oxide Catalysts for Gas-Phase Dehydration of Glycerol. *Catalysis Today* **2010**, *158* (3–4), 310–316. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.03.073>.
- (97) Dabbagh, H. A.; Zamani, M. Catalytic Conversion of Alcohols over Alumina–Zirconia Mixed Oxides: Reactivity and Selectivity. *Applied Catalysis A: General* **2011**, *404* (1–2), 141–148. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.07.024>.
- (98) Li, K.-T.; Chen, K.-W. Cyclodehydration of 1,4-Butanediol over Zr-Al Catalysts: Effect of Reaction Medium. *Materials* **2019**, *12* (13), 2092. <https://doi.org/10.3390/ma12132092>.
- (99) Sato, F.; Okazaki, H.; Sato, S. Dehydration of 1,5-Pentanediol over Rare Earth Oxides. *Applied Catalysis A: General* **2012**, *419–420*, 41–48. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.01.005>.
- (100) Antunes, B. M.; Rodrigues, A. E.; Lin, Z.; Portugal, I.; Silva, C. M. Alkenes Oligomerization with Resin Catalysts. *Fuel Processing Technology* **2015**, *138*, 86–99. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.04.031>.
- (101) Das, B.; Thirupathi, P.; Mahender, I.; Reddy, V. S.; Rao, Y. K. Amberlyst-15: An Efficient Reusable Heterogeneous Catalyst for the Synthesis of 1,8-Dioxo-Octahydroanthrenes and 1,8-Dioxo-Decahydroacridines. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, *247* (1–2), 233–239. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.11.048>.
- (102) De, S.; Dutta, S.; Saha, B. Critical Design of Heterogeneous Catalysts for Biomass Valorization: Current Thrust and Emerging Prospects. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6* (20), 7364–7385. <https://doi.org/10.1039/C6CY01370H>.
- (103) Mittal, A.; Black, S. K.; Vinzant, T. B.; O'Brien, M.; Tucker, M. P.; Johnson, D. K. Production of Furfural from Process-Relevant Biomass-Derived Pentoses in a Biphasic Reaction System. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2017**, *5* (7), 5694–5701. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00215>.
- (104) Liu, F.; Huang, K.; Zheng, A.; Xiao, F.-S.; Dai, S. Hydrophobic Solid Acids and Their Catalytic Applications in Green and Sustainable Chemistry. *ACS Catal.* **2018**, *8* (1), 372–391. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03369>.
- (105) Cheng, S. From Layer Compounds to Catalytic Materials. *Catalysis Today* **1999**, *49* (1–3), 303–312. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00437-4](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00437-4).
- (106) Centi, G.; Perathoner, S. Catalysis by Layered Materials: A Review. *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, *107* (1–2), 3–15. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.03.011>.
- (107) Liu, H.; Guo, H.; Li, B.; Guo, X. Intercalating Behavior of Ti(IV) Polycations in Protonated Layered KNb₃O₈ and Photocatalytic Performance of the TiO₂-Pillared Layered HNb₃O₈. *J Aust Ceram Soc* **2020**, *56* (4), 1187–1196. <https://doi.org/10.1007/s41779-020-00466-0>.
- (108) Thomas, C. I.; Karppinen, M. Intercalation of Primary Alcohols into Layered Titanoniobates. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (15), 9132–9138. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01135>.

- (109) Nicolosi, V.; Chhowalla, M.; Kanatzidis, M. G.; Strano, M. S.; Coleman, J. N. Liquid Exfoliation of Layered Materials. *Science* **2013**, *340* (6139), 1226419–1226419. <https://doi.org/10.1126/science.1226419>.
- (110) Ali, Z.; Khan, I.; Rahman, M.; Ahmad, R.; Ahmad, I. Electronic Structure of the LiAA'O6 (A = Nb, Ta, and A' = W, Mo) Ceramics by Modified Becke-Johnson Potential. *Optical Materials* **2016**, *58*, 466–475. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.06.035>.
- (111) Zhang, F.; Xiang, X.; Li, F.; Duan, X. Layered Double Hydroxides as Catalytic Materials: Recent Development. *Catal Surv Asia* **2008**, *12* (4), 253–265. <https://doi.org/10.1007/s10563-008-9061-5>.
- (112) Cavani, F.; Trifirò, F.; Vaccari, A. Hydrotalcite-Type Anionic Clays: Preparation, Properties and Applications. *Catalysis Today* **1991**, *11* (2), 173–301. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80068-K](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80068-K).
- (113) Yan, K.; Wu, G.; Jin, W. Recent Advances in the Synthesis of Layered, Double-Hydroxide-Based Materials and Their Applications in Hydrogen and Oxygen Evolution. *Energy Technol.* **2016**, *4* (3), 354–368. <https://doi.org/10.1002/ente.201500343>.
- (114) Bravo-Suárez, J. J.; Páez-Mozo, E. A.; Oyama, S. T. Review of the Synthesis of Layered Double Hydroxides: A Thermodynamic Approach. *Quím. Nova* **2004**, *27* (4). <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000400015>.
- (115) Goh, K.-H.; Lim, T.-T.; Dong, Z. Application of Layered Double Hydroxides for Removal of Oxyanions: A Review. *Water Research* **2008**, *42* (6–7), 1343–1368. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.10.043>.
- (116) Fan, G.; Li, F.; Evans, D. G.; Duan, X. Catalytic Applications of Layered Double Hydroxides: Recent Advances and Perspectives. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (20), 7040–7066. <https://doi.org/10.1039/C4CS00160E>.
- (117) Omwoma, S.; Chen, W.; Tsunashima, R.; Song, Y.-F. Recent Advances on Polyoxometalates Intercalated Layered Double Hydroxides: From Synthetic Approaches to Functional Material Applications. *Coordination Chemistry Reviews* **2014**, *258–259*, 58–71. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2013.08.039>.
- (118) Newman, S. P.; Jones, W. Synthesis, Characterization and Applications of Layered Double Hydroxides Containing Organic Guests. *New J. Chem.* **1998**, *22* (2), 105–115. <https://doi.org/10.1039/a708319j>.
- (119) Frost, R. L.; Weier, M. L.; Clissold, M. E.; Williams, P. A. Infrared Spectroscopic Study of Natural Hydrotalcites Carrboydite and Hydrohonessite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2003**, *59* (14), 3313–3319. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(03\)00160-4](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(03)00160-4).
- (120) Mohapatra, L.; Parida, K. A Review on the Recent Progress, Challenges and Perspective of Layered Double Hydroxides as Promising Photocatalysts. *Journal of Materials Chemistry A* **2016**, *4* (28), 10744–10766. <https://doi.org/10.1039/C6TA01668E>.
- (121) Mohapatra, L.; Parida, K. M. A Review on Recent Progress, Challenges and Perspective of Layered Double Hydroxides as Promising Photocatalysts. 74.
- (122) Khan, A. I.; O'Hare, D. Intercalation Chemistry of Layered Double Hydroxides: Recent Developments and Applications. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12* (11), 3191–3198. <https://doi.org/10.1039/B204076J>.
- (123) Chen, J.; Zhong, J.; Guo, Y.; Chen, L. Ruthenium Complex Immobilized on Poly(4-Vinylpyridine)-Functionalized Carbon-Nanotube for Selective Aerobic Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Diformylfuran. *RSC Adv.* **2015**, *5* (8), 5933–5940. <https://doi.org/10.1039/C4RA14592E>.

- (124) Davis, S. E.; Ide, M. S.; Davis, R. J. Selective Oxidation of Alcohols and Aldehydes over Supported Metal Nanoparticles. *Green Chem.* **2013**, *15* (1), 17–45. <https://doi.org/10.1039/C2GC36441G>.
- (125) Halliday, G. A.; Young, R. J.; Grushin, V. V. One-Pot, Two-Step, Practical Catalytic Synthesis of 2,5-Diformylfuran from Fructose. *Org. Lett.* **2003**, *5* (11), 2003–2005. <https://doi.org/10.1021/ol034572a>.
- (126) Takagaki, A.; Takahashi, M.; Nishimura, S.; Ebitani, K. One-Pot Synthesis of 2,5-Diformylfuran from Carbohydrate Derivatives by Sulfonated Resin and Hydrotalcite-Supported Ruthenium Catalysts. *ACS Catal.* **2011**, *1* (11), 1562–1565. <https://doi.org/10.1021/cs200456t>.
- (127) Yan, K.; Chen, A. Efficient Hydrogenation of Biomass-Derived Furfural and Levulinic Acid on the Facilely Synthesized Noble-Metal-Free Cu–Cr Catalyst. *Energy* **2013**, *58*, 357–363. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.05.035>.
- (128) Yan, K.; Liao, J.; Wu, X.; Xie, X. A Noble-Metal Free Cu-Catalyst Derived from Hydrotalcite for Highly Efficient Hydrogenation of Biomass-Derived Furfural and Levulinic Acid. *RSC Adv.* **2013**, *3* (12), 3853. <https://doi.org/10.1039/c3ra22158j>.
- (129) Yan, K.; Chen, A. Selective Hydrogenation of Furfural and Levulinic Acid to Biofuels on the Ecofriendly Cu–Fe Catalyst. *Fuel* **2014**, *115*, 101–108. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.06.042>.
- (130) Brunet, E.; Alonso, M.; Cerro, C.; Juanes, O.; Rodríguez-Ubis, J.-C.; Kaifer, Á. E. A Luminescence and Electrochemical Study of Photoinduced Electron Transfer within the Layers of Zirconium Phosphate. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17* (10), 1603–1610. <https://doi.org/10.1002/adfm.200700048>.
- (131) Zhang, Q.; Du, X.; Ma, X.; Hao, X.; Guan, G.; Wang, Z.; Xue, C.; Zhang, Z.; Zuo, Z. Facile Preparation of Electroactive Amorphous α -ZrP/PANI Hybrid Film for Potential-Triggered Adsorption of Pb²⁺ Ions. *Journal of Hazardous Materials* **2015**, *289*, 91–100. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.02.039>.
- (132) Hasegawa, Y.; Kizaki, S.; Amekura, H. The Ion Exchange Property towards Hexaamminecobalt(III) and the Characterization of the Complex Cation Form of α -Zirconium Phosphate. *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1983**, No. 56, 734–737.
- (133) Sinko, J. Challenges of Chromate Inhibitor Pigments Replacement in Organic Coatings. *Progress in Organic Coatings* **2001**, *42* (3–4), 267–282. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(01\)00202-8](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(01)00202-8).
- (134) Hinton, B. R. W.; Wilson, L. The Corrosion Inhibition of Zinc with Cerous Chloride. *Corrosion Science* **1989**, *29* (8), 967–985. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(89\)90087-5](https://doi.org/10.1016/0010-938X(89)90087-5).
- (135) de Lima-Neto, P.; de Araújo, A. P.; Araújo, W. S.; Correia, A. N. Study of the Anticorrosive Behaviour of Epoxy Binders Containing Non-Toxic Inorganic Corrosion Inhibitor Pigments. *Progress in Organic Coatings* **2008**, *62* (3), 344–350. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.01.012>.
- (136) Aghzaf, A. A.; Rhouta, B.; Rocca, E.; Khalil, A.; Steinmetz, J. Corrosion Inhibition of Zinc by Calcium Exchanged Beidellite Clay Mineral: A New Smart Corrosion Inhibitor. *Corrosion Science* **2014**, *80*, 46–52. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.10.037>.
- (137) Li, S.; Zhao, C.; Gou, H.; Li, Y. Advanced Anticorrosion Coatings Prepared from Polybenzoxazine/ α -Zirconium Phosphate Nanocomposites. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2018**, 2661–2675. <https://doi.org/10.20964/2018.03.76>.
- (138) Sun, L.; Boo, W. J.; Sue, H.-J.; Clearfield, A. Preparation of α -Zirconium Phosphate Nanoplatelets with Wide Variations in Aspect Ratios. *New J. Chem.* **2007**, *31* (1), 39–43. <https://doi.org/10.1039/B604054C>.

- (139) Auerbach, S. M.; Carrado, K. a; Dutta, P. K. Handbook of Layered Materials; 2004.
- (140) Zhu, C.; Liu, Q.; Li, D.; Wang, H.; Zhang, C.; Cui, C.; Chen, L.; Cai, C.; Ma, L. Selective Hydrodeoxygenation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Dimethylfuran over Ni Supported on Zirconium Phosphate Catalysts. *ACS Omega* **2018**, 3 (7), 7407–7417. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00609>.
- (141) Liu, B.; Ba, C.; Jin, M.; Zhang, Z. Effective Conversion of Carbohydrates into Biofuel Precursor 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) over Cr-Incorporated Mesoporous Zirconium Phosphate. *Industrial Crops and Products* **2015**, 76, 781–786. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.07.036>.
- (142) Zhou, Y.; Huang, R.; Ding, F.; Brittain, A. D.; Liu, J.; Zhang, M.; Xiao, M.; Meng, Y.; Sun, L. Sulfonic Acid-Functionalized α -Zirconium Phosphate Single-Layer Nanosheets as a Strong Solid Acid for Heterogeneous Catalysis Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6 (10), 7417–7425. <https://doi.org/10.1021/am5008408>.
- (143) Takagaki, A.; Sugisawa, M.; Lu, D.; Kondo, J. N.; Hara, M.; Domen, K.; Hayashi, S. Exfoliated Nanosheets as a New Strong Solid Acid Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125 (18), 5479–5485. <https://doi.org/10.1021/ja034085q>.
- (144) Dias, A.; Lima, S.; Carriazo, D.; Rives, V.; Pillinger, M.; Valente, A. Exfoliated Titanate, Niobate and Titanoniobate Nanosheets as Solid Acid Catalysts for the Liquid-Phase Dehydration of d-Xylose into Furfural. *Journal of Catalysis* **2006**, 244 (2), 230–237. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.09.010>.
- (145) He, J.; Hu, L.; Li, D.; Zhu, Y.; Xu, L.; Liu, X.; Li, Q. Structures and Brønsted Acidity Features for Titanoniobates with Different Laminate Composition. *Journal of Solid State Chemistry* **2019**, 275, 49–55. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.04.002>.
- (146) Blasse, G.; Grabmaier, B. C. A General Introduction to Luminescent Materials. In *Luminescent Materials*; Blasse, G., Grabmaier, B. C., Eds.; Springer: Berlin, Heidelberg, 1994; pp 1–9. https://doi.org/10.1007/978-3-642-79017-1_1.
- (147) Catti, M.; Cazzanelli, E.; M Mari, C.; Mariotto, G. Trirutile Phases of HTaWO₆.XH₂O. *J. Solid State Chem* **1993**, 107, 108–116.
- (148) Tagusagawa, C.; Takagaki, A.; Hayashi, S.; Domen, K. Efficient Utilization of Nanospace of Layered Transition Metal Oxide HNbMoO₆ as a Strong, Water-Tolerant Solid Acid Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130 (23), 7230–7231. <https://doi.org/10.1021/ja802478d>.
- (149) Tagusagawa, C.; Takagaki, A.; Takanabe, K.; Ebitani, K.; Hayashi, S.; Domen, K. Effects of Transition-Metal Composition of Protonated, Layered Nonstoichiometric Oxides H_{1-x}Nb_{1-x}Mo_{1+x}O₆ on Heterogeneous Acid Catalysis. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113 (40), 17421–17427. <https://doi.org/10.1021/jp906628k>.
- (150) He, J.; Li, Q. J.; Tang, Y.; Yang, P.; Li, A.; Li, R.; Li, H. Z. Characterization of HNbMoO₆, HNbWO₆ and HTiNbO₅ as Solid Acids and Their Catalytic Properties for Esterification Reaction. *Applied Catalysis A: General* **2012**, 443–444, 145–152. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.07.036>.
- (151) Fayad, G.; Boullay, P.; Clet, G. Simultaneous Monitoring of Acidity and Intercalation for Layered Transition Metal Oxides in Liquid Media. *Journal of Colloid and Interface Science* **2020**, 570, 41–51. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.02.088>.
- (152) Zhong, J.; Guo, Y.; Chen, J. Protonated and Layered Transition Metal Oxides as Solid Acids for Dehydration of Biomass-Based Fructose into 5-Hydroxymethylfurfural. *Journal of Energy Chemistry* **2017**, 26 (1), 147–154. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2016.09.010>.
- (153) Tagusagawa, C.; Takagaki, A.; Takanabe, K.; Ebitani, K.; Hayashi, S.; Domen, K. Layered and Nanosheet Tantalum Molybdate as Strong Solid Acid Catalysts. *Journal of Catalysis* **2010**, 270 (1), 206–212. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.12.019>.

- (154) Tagusagawa, C.; Takagaki, A.; Hayashi, S.; Domen, K. Evaluation of Strong Acid Properties of Layered HNbMoO₆ and Catalytic Activity for Friedel–Crafts Alkylation. *Catalysis Today* **2009**, *142* (3), 267–271. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.10.045>.
- (155) Ogawa, M.; Kuroda, K. Photofunctions of Intercalation Compounds. *Chem. Rev.* **1995**, *95* (2), 399–438. <https://doi.org/10.1021/cr00034a005>.
- (156) Sun, L.; Boo, W. J.; Browning, R. L.; Sue, H.-J.; Clearfield, A. Effect of Crystallinity on the Intercalation of Monoamine in α -Zirconium Phosphate Layer Structure. *Chem. Mater.* **2005**, *17* (23), 5606–5609. <https://doi.org/10.1021/cm051160i>.
- (157) Alberti, G.; Costantino, U.; Gupta, J. P. Crystalline Insoluble Acid Salts of Tetravalent Metals—XIX. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1974**, *36* (9), 2109–2114. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(74\)80733-5](https://doi.org/10.1016/0022-1902(74)80733-5).
- (158) Hasegawa, Y. Studies on the Ammonium Form of Crystalline Zirconium Phosphate—I. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1976**, *38* (2), 319–322. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(76\)80417-4](https://doi.org/10.1016/0022-1902(76)80417-4).
- (159) Alberti, G.; Bertrami, R.; Costantino, U.; Gupta, J. P. Crystalline Insoluble Acid Salts of Tetravalent Metals—XXVI. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1977**, *39* (6), 1057–1060. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(77\)80263-7](https://doi.org/10.1016/0022-1902(77)80263-7).
- (160) Gupta, J. P.; Manning, N. J.; Nowell, D. V. Synthesis and Ammonium Ion Exchange of α -Zirconium Phosphate Prepared from Zirconia. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1978**, *40* (1), 87–90. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(78\)80312-1](https://doi.org/10.1016/0022-1902(78)80312-1).
- (161) Alberti, G. Syntheses, Crystalline Structure, and Ion-Exchange Properties of Insoluble Acid Salts of Tetravalent Metals and Their Salt Forms. *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11* (4), 163–170. <https://doi.org/10.1021/ar50124a007>.
- (162) Kanzaki, Y.; Abe, M. The Intercalation of N-Alkylamines into Layered Transition Metal Phosphates-Solvent Effect. *BCSJ* **1991**, *64* (6), 1846–1853. <https://doi.org/10.1246/bcsj.64.1846>.
- (163) Bermúdez, R. A.; Colón, Y.; Tejada, G. A.; Colón, J. L. Intercalation and Photophysical Characterization of 1-Pyrenemethylamine in Zirconium Phosphate Layered Materials. *Langmuir* **2005**, *21* (3), 890–895. <https://doi.org/10.1021/la048783f>.
- (164) Casciola, M.; Costantino, U.; Di Croce, L.; Marmottini, F. Intercalation of α,ω -Alkyldiamines in Layered α -Zirconium Phosphate and the Inclusion Behaviour of Some of the Intercalates Obtained. *Journal of Inclusion Phenomena* **1988**, *6* (3), 291–306. <https://doi.org/10.1007/BF00682142>.
- (165) Kikkawa, S.; Koizumi, M. Organic Intercalation on Layered Compound KTiNbO₅. *Materials Research Bulletin* **1980**, *15* (4), 533–539. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(80\)90061-6](https://doi.org/10.1016/0025-5408(80)90061-6).
- (166) The Intercalation Process of N-Alkyl Amines or Ammoniums within the Structure of KTiNbO₅. *Journal of Colloid and Interface Science* **1989**, *132* (2), 337–351. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(89\)90249-X](https://doi.org/10.1016/0021-9797(89)90249-X).
- (167) Rebbah, H.; Borel, M. M.; Raveau, B. Intercalation of Alkylammonium Ions and Oxide Layers [TiNbO_t]⁻. *Materials Research Bulletin* **1980**, *15* (3), 317–321. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(80\)90175-0](https://doi.org/10.1016/0025-5408(80)90175-0).
- (168) Tagaya, H.; Saito, K.; Kuwahara, T.; Kadokawa, J.; Chiba, K. Intercalation of Organic Compounds into Layered Titanoniobate KTiNbO₅. *Catalysis Today* **1993**, *16* (3–4), 463–470. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(93\)80086-G](https://doi.org/10.1016/0920-5861(93)80086-G).
- (169) Grandin, A.; Borel, M. M.; Raveau, B. Intercalation of Primary Diamines and Amino Acid in the Layer Structure Oxide HTiNbO₅. *Journal of Solid State Chemistry* **1985**, *60* (3), 366–375. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(85\)90288-9](https://doi.org/10.1016/0022-4596(85)90288-9).
- (170) Bhuvanesh, N. S. P.; Gopalakrishnan, J. Synthesis of Rutile-Related Oxides, LiMMoO₆ (M = Nb, Ta), and Their Proton Derivatives. Intercalation Chemistry of

- Novel Broensted Acids, HMMoO₆.Cntdot.H₂O. *Inorg. Chem.* **1995**, *34* (14), 3760–3764. <https://doi.org/10.1021/ic00118a025>.
- (171) Bahat, V.; Gopalakrishnan, J. HNbWO₆ and HTaWO₆: Novel Layered Oxides Related to the Rutile Structure. Synthesis and Investigation of Ion-Exchange and Intercalation Behaviour. *Solid State Ionics* **1988**, No. 26, 25–32.
- (172) Shuai, M.; Mejia, A. F.; Chang, Y.-W.; Cheng, Z. Hydrothermal Synthesis of Layered α -Zirconium Phosphate Disks: Control of Aspect Ratio and Polydispersity for Nano-Architecture. *CrystEngComm* **2013**, *15* (10), 1970. <https://doi.org/10.1039/c2ce26402a>.
- (173) Morita, Y.; Furusato, S.; Takagaki, A.; Hayashi, S.; Kikuchi, R.; Oyama, S. T. Intercalation-Controlled Cyclodehydration of Sorbitol in Water over Layered-Niobium-Molybdate Solid Acid. *ChemSusChem* **2014**, *7* (3), 748–752. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300946>.
- (174) Weckhuysen, B. M. Preface: Recent Advances in the in-Situ Characterization of Heterogeneous Catalysts. **2010**, 4.
- (175) Clausen, B. In Situ Cell for Combined XRD and On-Line Catalysis Tests: Studies of Cu-Based Water Gas Shift and Methanol Catalysts. *Journal of Catalysis* **1991**, *132* (2), 524–535. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(91\)90168-4](https://doi.org/10.1016/0021-9517(91)90168-4).
- (176) Cortez, G. G.; Bañares, M. A. A Raman Spectroscopy Study of Alumina-Supported Vanadium Oxide Catalyst during Propane Oxidative Dehydrogenation with Online Activity Measurement. *Journal of Catalysis* **2002**, *209* (1), 197–201. <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3600>.
- (177) Kuba, S.; Knözinger, H. Time-Resolved *in Situ* Raman Spectroscopy of Working Catalysts: Sulfated and Tungstated Zirconia: Time-Resolved Raman Spectroscopy of Sulfated and Tungstated Zirconia Catalyst. *J. Raman Spectrosc.* **2002**, *33* (5), 325–332. <https://doi.org/10.1002/jrs.815>.
- (178) Guerrero-Perez, M.; Bañares, M. Raman/GC Studies of Alumina-Supported Sb-V-O Catalysts and Role of the Preparation Method. *Catalysis Today* **2004**, *96* (4), 265–272. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.06.150>.
- (179) Mestl, G. In Situ Raman Spectroscopy — a Valuable Tool to Understand Operating Catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2000**, *158* (1), 45–65. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(00\)00042-X](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(00)00042-X).
- (180) Bañares, M. A.; Mestl, G. Chapter 2 Structural Characterization of Operating Catalysts by Raman Spectroscopy. In *Advances in Catalysis*; Elsevier, 2009; Vol. 52, pp 43–128. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)00002-3](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)00002-3).
- (181) Weckhuysen, B. M. Determining the Active Site in a Catalytic Process: Operando Spectroscopy Is More than a Buzzword. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5* (20), 4351. <https://doi.org/10.1039/b309650p>.
- (182) Bañares, M. A. Operando Methodology: Combination of *in Situ* Spectroscopy and Simultaneous Activity Measurements under Catalytic Reaction Conditions. *Catalysis Today* **2005**, *100* (1–2), 71–77. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.12.017>.
- (183) Thomas, J. M. Design, Synthesis, and *In Situ* Characterization of New Solid Catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38* (24), 3588–3628. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19991216\)38:24<3588::AID-ANIE3588>3.0.CO;2-4](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19991216)38:24<3588::AID-ANIE3588>3.0.CO;2-4).
- (184) Wachs, I. E. Recent Conceptual Advances in the Catalysis Science of Mixed Metal Oxide Catalytic Materials. *Catalysis Today* **2005**, *100* (1–2), 79–94. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.12.019>.
- (185) Weckhuysen, B. M. Snapshots of a Working Catalyst: Possibilities and Limitations of *in Situ* Spectroscopy in the Field of Heterogeneous Catalysis. *Chem. Commun.* **2002**, No. 2, 97–110. <https://doi.org/10.1039/b107686h>.

- (186) Guerrero-Pérez, M. O.; Bañares, M. A. Operando Raman Study of Alumina-Supported Sb–V–O Catalyst during Propane Ammoxidation to Acrylonitrile with on-Line Activity Measurement. *Chem. Commun.* **2002**, No. 12, 1292–1293. <https://doi.org/10.1039/b202556f>.
- (187) A. Bañares, M.; Olga Guerrero-Pérez, M.; G. Fierro, J. L.; Garcia Cortez, G. Raman Spectroscopy during Catalytic Operations with On-Line Activity Measurement (Operando Spectroscopy): A Method for Understanding the Active Centres of Cations Supported on Porous Materials. *Journal of Materials Chemistry* **2002**, 12 (11), 3337–3342. <https://doi.org/10.1039/B204494C>.
- (188) Bañares, M. A.; Wachs, I. E. Molecular Structures of Supported Metal Oxide Catalysts under Different Environments: Molecular Structures of Supported Metal Oxide Catalysts. *J. Raman Spectrosc.* **2002**, 33 (5), 359–380. <https://doi.org/10.1002/jrs.866>.
- (189) Kellow, J.; Wolf, E. E. In-Situ IR Thermography Studies of Reaction Dynamics during CO Oxidation on Rh-SiO₂ Catalysts. *Catalysis Today* **1991**, 9 (1), 47–51. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)85006-T](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)85006-T).
- (190) Clausen, B. S.; Topsøe, H. In Situ High Pressure, High Temperature XAFS Studies of Cu-Based Catalysts during Methanol Synthesis. *Catalysis Today* **1991**, 9 (1), 189–196. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)85023-2](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)85023-2).
- (191) Shaw, E. A.; Rayment, T.; Walker, A. P.; Lambert, R. M.; Gauntlett, T.; Oldman, R. J.; Dent, A. In Situ X-Ray Diffraction and x-Ray Absorption Investigations of Methanol Synthesis Catalysts Derived from CeCu₂. *Catalysis Today* **1991**, 9 (1), 197–202. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)85024-3](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)85024-3).
- (192) Hunger, M. In Situ NMR Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis. *Catalysis Today* **2004**, 97 (1), 3–12. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.03.061>.
- (193) Zaera, F. Infrared and Molecular Beam Studies of Chemical Reactions on Solid Surfaces. *International Reviews in Physical Chemistry* **2002**, 21 (3), 433–471. <https://doi.org/10.1080/01442350210156033>.
- (194) Ryczkowski, J. IR Spectroscopy in Catalysis. *Catalysis Today* **2001**, 68 (4), 263–381. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(01\)00334-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(01)00334-0).
- (195) Eischens, R. P.; Pliskin, W. A. The Infrared Spectra of Adsorbed Molecules. In *Advances in Catalysis*; Elsevier, 1958; Vol. 10, pp 1–56. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60403-4](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60403-4).
- (196) Drochner, A.; Fehlings, M.; Krauß, K.; Vogel, H. A New DRIFTS Cell for TheIn-Situ Investigation of Heterogeneously Catalyzed Reactions. *Chem. Eng. Technol.* **2000**, 23 (4), 319–322. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4125\(200004\)23:4<319::AID-CEAT319>3.0.CO;2-4](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4125(200004)23:4<319::AID-CEAT319>3.0.CO;2-4).
- (197) Friedrich M, H. Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy of Adsorbed Molecules. *Surface Science Reports* **1983**, 3 (2–3), 107. [https://doi.org/10.1016/0167-5729\(83\)90001-8](https://doi.org/10.1016/0167-5729(83)90001-8).
- (198) Hind, A. R.; Bhargava, S. K.; McKinnon, A. At the Solid/Liquid Interface: FTIR/ATR — the Tool of Choice. *Advances in Colloid and Interface Science* **2001**, 93 (1), 91–114. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00079-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00079-8).
- (199) Bürgi, T.; Baiker, A. Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy of Solid Catalysts Functioning in the Presence of Liquid-Phase Reactants. In *Advances in Catalysis*; Elsevier, 2006; Vol. 50, pp 227–283. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(06\)50005-7](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(06)50005-7).
- (200) Vimont, A.; Thibault-Starzyk, F.; Daturi, M. Analysing and Understanding the Active Site by IR Spectroscopy. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39 (12), 4928. <https://doi.org/10.1039/b919543m>.

- (201) Schneider, M. S.; Grunwaldt, J.-D.; Bürgi, T.; Baiker, A. High Pressure View-Cell for Simultaneous *in Situ* Infrared Spectroscopy and Phase Behavior Monitoring of Multiphase Chemical Reactions. *Review of Scientific Instruments* **2003**, *74* (9), 4121–4128. <https://doi.org/10.1063/1.1597961>.
- (202) Andanson, J.-M.; Baiker, A. Exploring Catalytic Solid/Liquid Interfaces by *in Situ* Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (12), 4571. <https://doi.org/10.1039/b919544k>.
- (203) Lamberti, C.; Zecchina, A.; Groppo, E.; Bordiga, S. Probing the Surfaces of Heterogeneous Catalysts by *in Situ* IR Spectroscopy. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (12), 4951. <https://doi.org/10.1039/c0cs00117a>.
- (204) Mojet, B. L.; Ebbesen, S. D.; Lefferts, L. Light at the Interface: The Potential of Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy for Understanding Heterogeneous Catalysis in Water. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (12), 4643. <https://doi.org/10.1039/c0cs00014k>.
- (205) Zaera, F. New Advances in the Use of Infrared Absorption Spectroscopy for the Characterization of Heterogeneous Catalytic Reactions. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (22), 7624–7663. <https://doi.org/10.1039/C3CS60374A>.
- (206) Mul, G.; Hamminga, G. M.; Moulijn, J. A. Operando ATR-FTIR Analysis of Liquid-Phase Catalytic Reactions: Can Heterogeneous Catalysts Be Observed? *Vibrational Spectroscopy* **2004**, *34* (1), 109–121. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2003.07.004>.
- (207) Keresszegi, C.; Ferri, D.; Mallat, T.; Baiker, A. Unraveling the Surface Reactions during Liquid-Phase Oxidation of Benzyl Alcohol on Pd/Al₂O₃: An *in Situ* ATR-IR Study. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (2), 958–967. <https://doi.org/10.1021/jp0459864>.
- (208) Knozinger, H.; Mestl, G. Laser Raman Spectroscopy – a Powerful Tool for *in Situ* Studies of Catalytic Materials. 11.
- (209) Wachs, I. E.; Roberts, C. A. Monitoring Surface Metal Oxide Catalytic Active Sites with Raman Spectroscopy. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (12), 5002. <https://doi.org/10.1039/c0cs00145g>.
- (210) Doyle, C. A.; Vickers, T. J.; Mann, C. K.; Dorsey, J. G. Characterization of Liquid Chromatographic Stationary Phases by Raman Spectroscopy Effect of Ligand Type. *Journal of Chromatography A* **1997**, *779* (1–2), 91–112. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(97\)00404-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(97)00404-4).
- (211) Venardou, E.; Garcia-Verdugo, E.; Barlow, S. J.; Gorbaty, Y. E.; Poliakoff, M. On-Line Monitoring of the Hydrolysis of Acetonitrile in near-Critical Water Using Raman Spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy* **2004**, *35* (1–2), 103–109. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2003.12.003>.
- (212) Kervinen, K.; Korpi, H.; Gerbrand Mesu, J.; Soulimani, F.; Repo, T.; Rieger, B.; Leskelä, M.; Weckhuysen, B. M. Mechanistic Insights into the Oxidation of Veratryl Alcohol with Co(Salen) and Oxygen in Aqueous Media: An *In-situ* Spectroscopic Study. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005* (13), 2591–2599. <https://doi.org/10.1002/ejic.200500042>.
- (213) Knöpke, L. R.; Nemat, N.; Köckritz, A.; Brückner, A.; Bentrup, U. Reaction Monitoring of Heterogeneously Catalyzed Hydrogenation of Imines by Coupled ATR-FTIR, UV/Vis, and Raman Spectroscopy. *ChemCatChem* **2010**, *2* (3), 273–280. <https://doi.org/10.1002/cctc.200900273>.
- (214) Heck, K. N.; Janesko, B. G.; Scuseria, G. E.; Halas, N. J.; Wong, M. S. Observing Metal-Catalyzed Chemical Reactions *In Situ* Using Surface-Enhanced Raman Spectroscopy on Pd–Au Nanoshells. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (49), 16592–16600. <https://doi.org/10.1021/ja803556k>.

- (215) Heck, K. N.; Janesko, B. G.; Scuseria, G. E.; Halas, N. J.; Wong, M. S. Using Catalytic and Surface-Enhanced Raman Spectroscopy-Active Gold Nanoshells to Understand the Role of Basicity in Glycerol Oxidation. *ACS Catal.* **2013**, *3* (11), 2430–2435. <https://doi.org/10.1021/cs400643f>.
- (216) Kim, H.; Kosuda, K. M.; Van Duyne, R. P.; Stair, P. C. Resonance Raman and Surface- and Tip-Enhanced Raman Spectroscopy Methods to Study Solid Catalysts and Heterogeneous Catalytic Reactions. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (12), 4820. <https://doi.org/10.1039/c0cs00044b>.
- (217) Zhang, X.; Zhao, J.; Whitney, A. V.; Elam, J. W.; Van Duyne, R. P. Ultrastable Substrates for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: Al₂O₃ Overlayers Fabricated by Atomic Layer Deposition Yield Improved Anthrax Biomarker Detection. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (31), 10304–10309. <https://doi.org/10.1021/ja0638760>.
- (218) Woo; Hill Jr. Raman Study of Dicobalt Octacarbonyl Covalently Attached to a Phosphinated Silica. **1982**, *15* (3), 309–325. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(82\)80024-2](https://doi.org/10.1016/0304-5102(82)80024-2).
- (219) Woo, S. I.; Hill, C. G. Vibrational Spectroscopy Studies of Co₂(CO)₆(PPh₃)₂/Al₂O₃ Interacting with CO, H₂ and C₃H₆. *Journal of Molecular Catalysis* **1984**, *24* (2), 165–188. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(84\)85129-9](https://doi.org/10.1016/0304-5102(84)85129-9).
- (220) *Controlled-Atmosphere Rotating Cell for in Situ Studies of Catalysts Using Laser Raman Spectroscopy*. <https://opg.optica.org/as/abstract.cfm?uri=as-34-2-146> (accessed 2022-11-13).
- (221) Chan, S. S.; Bell, A. T. Characterization of the Preparation of PdSiO₂ and PdLa₂O₃ by Laser Raman Spectroscopy. *Journal of Catalysis* **1984**, *89* (2), 433–441. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(84\)90319-1](https://doi.org/10.1016/0021-9517(84)90319-1).
- (222) Mestl, G.; Rosynek, M. P.; Lunsford, J. H. Decomposition of Nitric Oxide over Barium Oxide Supported on Magnesium Oxide. 2. In Situ Raman Characterization of Phases Present during the Catalytic Reaction. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101* (45), 9321–9328. <https://doi.org/10.1021/jp972031v>.
- (223) Chua, Y. T.; Stair, P. C. A Novel Fluidized Bed Technique for Measuring UV Raman Spectra of Catalysts and Adsorbates. *Journal of Catalysis* **2000**, *196* (1), 66–72. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.3017>.
- (224) *Operando Raman-GC Study on the Structure–Activity Relationships in V⁵⁺/CeO₂ Catalyst for Ethane Oxidative Dehydrogenation: The Formation of CeVO₄ | The Journal of Physical Chemistry C*. https://pubs-acsc-org.inc.bib.cnrs.fr/doi/full/10.1021/jp802827t?casa_token=vaUwo-hRiqwAAAAA%3A8OtG6zir2hDtHLiOgsnaDqkzhN_6J1hG9w2Io3d-6anZmXRUpuJNrTByhHPFkItpGoNYu4_vbxj3yb9SRA (accessed 2022-11-13).
- (225) Beato, P.; Schachtl, E.; Barbera, K.; Bonino, F.; Bordiga, S. Operando Raman Spectroscopy Applying Novel Fluidized Bed Micro-Reactor Technology. *Catalysis Today* **2013**, *205*, 128–133. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.09.030>.
- (226) Maghsoumi, A.; Ravanelli, A.; Consonni, F.; Nanni, F.; Lucotti, A.; Tommasini, M.; Donazzi, A.; Maestri, M. Design and Testing of an Operando-Raman Annular Reactor for Kinetic Studies in Heterogeneous Catalysis. *Reaction Chemistry & Engineering* **2017**, *2* (6), 908–918. <https://doi.org/10.1039/C7RE00092H>.
- (227) Real-Time Raman Monitoring of Liquid-Phase Cyclohexene Epoxidation over Alumina-Supported Vanadium and Phosphorous Catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2012**, *421–422*, 164–171. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.02.014>.
- (228) Chan, H.-Y.; Nguyen, V.-H.; Wu, J. C. S.; Calvino-Casilda, V.; Bañares, M. A.; Bai, H. Real-Time Raman Monitoring during Photocatalytic Epoxidation of Cyclohexene over

- V-Ti/MCM-41 Catalysts. *Catalysts* **2015**, *5* (2), 518–533.
<https://doi.org/10.3390/catal5020518>.
- (229) Li, X.; Jiang, Y.; Zhou, R.; Hou, Z. Layered α -Zirconium Phosphate: An Efficient Catalyst for the Synthesis of Solketal from Glycerol. *Applied Clay Science* **2019**, *174*, 120–126. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.03.034>.
- (230) Cheng, Y.; Dong (Tony) Wang, X.; Jaenicke, S.; Chuah, G.-K. Mechanochemistry-Based Synthesis of Highly Crystalline γ -Zirconium Phosphate for Selective Ion Exchange. *Inorg. Chem.* **2018**, *57* (8), 4370–4378.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b03202>.
- (231) Schaak, R. E.; Mallouk, T. E. Exfoliation of Layered Rutile and Perovskite Tungstates. *Chem. Commun.* **2002**, No. 7, 706–707. <https://doi.org/10.1039/b110220f>.
- (232) Li, J.; Pan, B.; Xu, J.; Wang, M.; Zhang, X.; Liu, L.; Ma, J.; Tong, Z. Nanotubes Formed by Exfoliation of HTaWO₆. *Chem. Lett.* **2017**, *46* (4), 597–598.
<https://doi.org/10.1246/cl.161187>.
- (233) Shen, P.; Zhang, H. T.; Liu, H.; Xin, J. Y.; Fei, L. F.; Luo, X. G.; Ma, R. Z.; Zhang, S. J. Core–Shell Fe₃O₄@SiO₂@HNbMoO₆ Nanocomposites: New Magnetically Recyclable Solid Acid for Heterogeneous Catalysis. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (7), 3456–3464. <https://doi.org/10.1039/C4TA05479B>.
- (234) Bashir, A.; Ahad, S.; Malik, L. A.; Qureashi, A.; Manzoor, T.; Dar, G. N.; Pandith, A. H. Revisiting the Old and Golden Inorganic Material, Zirconium Phosphate: Synthesis, Intercalation, Surface Functionalization, and Metal Ion Uptake. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2020**. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c04957>.
- (235) Kumada, N.; Horiuchi, O.; Muto, F.; Kinomura, N. A New Layered Type Compound, HTaWO₆·nH₂O (N=0.5–1.5) Prepared from LiTaWO₆ by Ion Exchange Reaction. *Materials Research Bulletin* **1988**, *23* (2), 209–216. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(88\)90097-9](https://doi.org/10.1016/0025-5408(88)90097-9).
- (236) Clearfield, A.; Stynes, J. A. The Preparation of Crystalline Zirconium Phosphate and Some Observations on Its Ion Exchange Behaviour. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1964**, *26* (1), 117–129. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(64\)80238-4](https://doi.org/10.1016/0022-1902(64)80238-4).
- (237) Maczka, M.; Knyazev, A. V.; Kuznetsova, N. Y.; Ptak, M.; Macalik, L. Raman and IR Studies of TaWO_{5.5}, ASbWO₆ (A = K, Rb, Cs, Tl), and ASbWO₆H₂O (A = H, NH₄, Li, Na) Pyrochlore Oxides. *J. Raman Spectrosc.* **2011**, *42* (3), 529–533.
<https://doi.org/10.1002/jrs.2735>.
- (238) Hu, L.-F.; Tang, Y.; He, J.; Chen, K.; Lv, W. Regioselective Toluene Nitration Catalyzed with Layered HNbMoO₆. *Russ. J. Phys. Chem.* **2017**, *91* (3), 511–516.
<https://doi.org/10.1134/S0036024417030177>.
- (239) Hu, L.-F.; Li, R.; He, J.; Da, L.; Lv, W.; Hu, J. Structure and Photocatalytic Performance of Layered HNbWO₆ Nanosheet Aggregation. *J. Nanophoton* **2015**, *9* (1), 093041. <https://doi.org/10.1117/1.JNP.9.093041>.
- (240) Stanghellini, P. L.; Boccaleri, E.; Diana, E.; Alberti, G.; Vivani, R. Vibrational Study of Some Layered Structures Based on Titanium and Zirconium Phosphates. *Inorg. Chem.* **2004**, *43* (18), 5698–5703. <https://doi.org/10.1021/ic049565c>.
- (241) Chen, D.; Li, T.; Yin, L.; Hou, X.; Yu, X.; Zhang, Y.; Fan, B.; Wang, H.; Li, X.; Zhang, R.; Hou, T.; Lu, H.; Xu, H.; Sun, J.; Gao, L. A Comparative Study on Reactions of N-Alkylamines with Tungstic Acids with Various W–O Octahedral Layers: Novel Evidence for the “Dissolution–Reorganization” Mechanism. *Materials Chemistry and Physics* **2011**, *125* (3), 838–845. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.09.039>.
- (242) Kinomura, N.; Kumada, N. Intercalation of Weak Lewis Bases into HTaWO₆. NH₂O. *Solid State Ionics* **51** (1), 5.

- (243) Cao, G.; Mallouk, T. E. Shape-Selective Intercalation Reactions of Layered Zinc and Cobalt Phosphonates. *Inorg. Chem.* **1991**, *30* (7), 1434–1438. <https://doi.org/10.1021/ic00007a003>.
- (244) Dean, J. A.; Lange, N. A. *Lange's Handbook of Chemistry*, 15th ed.; McGraw-Hill: New York, NY, USA.
- (245) Chen, D.; Sugahara, Y. Tungstate-Based Inorganic–Organic Hybrid Nanobelts/Nanotubes with Lamellar Mesostructures: Synthesis, Characterization, and Formation Mechanism. *Chem. Mater.* **2007**, *19* (7), 1808–1815. <https://doi.org/10.1021/cm062039u>.
- (246) Jing, Y.; Pan, Q.; Cheng, Z.; Dong, X.; Xiang, Y. Direct Thermal Intercalation of Amine into Layered MoO₃. *Materials Science and Engineering: B* **2007**, *138* (1), 55–59. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.01.015>.
- (247) Shoal, S.; Yariv, S. The Interaction Between Roundup (Glyphosate) and Montmorillonite. Part II. Ion Exchange and Sorption Of Iso-Propylammonium by Montmorillonite. *Clays and Clay Minerals* **27**, 29–38.
- (248) García-Ponce, A. L.; Moreno-Real, L.; López, A. J. Intercalation of N-Alkylamines into Mixed Niobyl-Vanadyl Phosphate. *Journal of Solid State Chemistry* **1990**, *87* (1), 20–28. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(90\)90060-B](https://doi.org/10.1016/0022-4596(90)90060-B).
- (249) Jin, F.; Li, Y. A FTIR and TPD Examination of the Distributive Properties of Acid Sites on ZSM-5 Zeolite with Pyridine as a Probe Molecule. *Catalysis Today* **2009**, *145* (1–2), 101–107. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.06.007>.
- (250) Robinson, N.; Bräuer, P.; York, A. P. E.; D'Agostino, C. Nuclear Spin Relaxation as a Probe of Zeolite Acidity: A Combined NMR and TPD Investigation of Pyridine in HZSM-5. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23* (33), 17752–17760. <https://doi.org/10.1039/D1CP01515J>.
- (251) Busca, G. Spectroscopic Characterization of the Acid Properties of Metal Oxide Catalysts. *Catalysis Today* **1998**, *41* (1–3), 191–206. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00049-2](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00049-2).
- (252) Matsunaga, Y.; Yamazaki, H.; Yokoi, T.; Tatsumi, T.; Kondo, J. N. IR Characterization of Homogeneously Mixed Silica–Alumina Samples and Dealuminated Y Zeolites by Using Pyridine, CO, and Propene Probe Molecules. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (27), 14043–14050. <https://doi.org/10.1021/jp403242n>.
- (253) Sasaki, T.; Izumi, F.; Watanabe, M. Intercalation of Pyridine in Layered Titanates. *Chem. Mater.* **1996**, *8* (3), 777–782. <https://doi.org/10.1021/cm950463h>.
- (254) Odink, D. A.; Song, K.; Kauzlarich, S. M. Intercalation of Pyridine into the Layered SmSI Structure of YbOCl. **6**.
- (255) Kijima, T. Formation and Thermal Decomposition of Pyridine Intercalates of α - and γ -Zirconium Phosphates. *Thermochimica Acta* **1982**, *59* (1), 95–104. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(82\)87096-2](https://doi.org/10.1016/0040-6031(82)87096-2).
- (256) Lu, J.; Kosuda, K. M.; Van Duyne, R. P.; Stair, P. C. Surface Acidity and Properties of TiO₂/SiO₂ Catalysts Prepared by Atomic Layer Deposition: UV–visible Diffuse Reflectance, DRIFTS, and Visible Raman Spectroscopy Studies. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (28), 12412–12418. <https://doi.org/10.1021/jp902200c>.
- (257) Ferwerda, R.; van der Maas, J. H.; Hendra, P. J. Fourier Transform Raman Spectroscopy of Pyridine Adsorbed on Faujasites. *Vibrational Spectroscopy* **1994**, *7* (1), 37–47. [https://doi.org/10.1016/0924-2031\(94\)85039-9](https://doi.org/10.1016/0924-2031(94)85039-9).
- (258) Wang, Y.; Nikolopoulou, M.; Delahaye, E.; Leuvre, C.; Leroux, F.; Rabu, P.; Rogez, G. Microwave-Assisted Functionalization of the Aurivillius Phase Bi₂SrTa₂O₉: Diol Grafting and Amine Insertion vs. Alcohol Grafting. *Chem. Sci.* **2018**, *9* (35), 7104–7114. <https://doi.org/10.1039/C8SC01754A>.

- (259) Voytovich, V.; Kurnosenko, S.; Silyukov, O.; Rodionov, I.; Bugrov, A.; Minich, I.; Malygina, E.; Zvereva, I. Synthesis of N-Alkoxy Derivatives of Layered Perovskite-Like Niobate HCa₂Nb₃O₁₀ and Study of Their Photocatalytic Activity for Hydrogen Production from an Aqueous Solution of Methanol. *Catalysts* **2021**, *11* (8), 897. <https://doi.org/10.3390/catal11080897>.
- (260) Melánová, K.; Beneš, L.; Zima, V.; Svoboda, J.; Trchová, M.; Dybal, J. Intercalation of 1,2-Alkanediols into α -Zirconium Hydrogenphosphate. *J Incl Phenom Macrocycl Chem* **2007**, *58* (1), 95–101. <https://doi.org/10.1007/s10847-006-9128-8>.
- (261) Trchová, M.; Čapková, P.; Matějka, P.; Melánová, K.; Beneš, L. Study of Host–Guest Interactions in Intercalate Zr(HPO₄)₂·2CH₃CH₂OH Using a Combination of Vibration Spectroscopy and Molecular Simulations. *Journal of Solid State Chemistry* **1999**, *145* (1), 1–9. <https://doi.org/10.1006/jssc.1998.8117>.
- (262) Bertrand, D.; Dufour, É. Infrared spectroscopy and its analytical applications. *Infrared spectroscopy and its analytical applications*. **2006**, No. Ed. 2.
- (263) Goehner, R. P. Background Subtract Subroutine for Spectral Data. *Anal. Chem.* **1978**, *50* (8), 1223–1225. <https://doi.org/10.1021/ac50030a055>.
- (264) Lieber, C. A.; Mahadevan-Jansen, A. Automated Method for Subtraction of Fluorescence from Biological Raman Spectra. *Appl. Spectrosc.*, **AS** **2003**, *57* (11), 1363–1367.
- (265) Vickers, T. J.; Wambles, R. E.; Mann, C. K. Curve Fitting and Linearity: Data Processing in Raman Spectroscopy. *Appl Spectrosc* **2001**, *55* (4), 389–393. <https://doi.org/10.1366/0003702011952127>.
- (266) Dorobantu Bodoc, M.; Prat, L.; Xuereb, C.; Gourdon, C.; Lasuye, T. Online Monitoring of Vinyl Chloride Polymerization in a Microreactor Using Raman Spectroscopy. *Chemical Engineering & Technology* **2012**, *35* (4), 705–712. <https://doi.org/10.1002/ceat.201100564>.
- (267) Santos, J. C.; Reis, M. M.; Machado, R. A. F.; Bolzan, A.; Sayer, C.; Giudici, R.; Araújo, P. H. H. Online Monitoring of Suspension Polymerization Reactions Using Raman Spectroscopy. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43* (23), 7282–7289. <https://doi.org/10.1021/ie034278m>.
- (268) Liubimovskii, S. O.; Novikov, V. S.; Ustynyuk, L. Yu.; Ivchenko, P. V.; Prokhorov, K. A.; Kuzmin, V. V.; Sagitova, E. A.; Godyaeva, M. M.; Gudkov, S. V.; Darvin, M. E.; Nikolaeva, G. Yu. Raman Structural Study of Ethylene Glycol and 1,3-Propylene Glycol Aqueous Solutions. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2023**, *285*, 121927. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2022.121927>.
- (269) Manzanares, C. E.; Reynolds, D.; Lewis, E. K.; Moehnke, C. J.; Mina-Camilde, N.; Salazar, M. C.; Hernandez, A. J. Matrix Isolation FT-IR, FT-Raman Spectroscopy, Conformational Ab Initio Calculations, and Vibrational Frequencies of Meso and Racemic-2,4-Pentanediol. *Journal of Molecular Structure* **2004**, *689* (3), 183–190. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2003.09.023>.
- (270) Kurbakova, A. P.; Zhuravleva, M. A.; Efimenko, I. A.; Garbusova, I. A.; Lokshin, B. V. Vibrational Spectra and Structure of 3,6-Dithiaoctane-1,8-Diol. *Vibrational Spectroscopy* **1992**, *3* (4), 277–284. [https://doi.org/10.1016/0924-2031\(92\)85004-K](https://doi.org/10.1016/0924-2031(92)85004-K).
- (271) Murto, J.; Kivinen, A.; Manninen, A.; Pertilä, M. Fluoroalcohol—XXII. Infrared, Matrix Infrared and Raman Spectra and Normal Coordinate Calculations for Hexafluoro-2,2-Propanediol and Its Deuterated Analogues. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **1975**, *31* (3), 217–232. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(75\)80014-6](https://doi.org/10.1016/0584-8539(75)80014-6).

Chapitre 4

*Etude de l'intercalation et de l'acidité des
matériaux lamellaires*

L'acidité des différents oxydes lamellaires préparés, HTaMoO₆, HTaWO₆, γ -ZrP et α -ZrP a été examinée par l'intercalation de composés azotés tels que la n-butylamine, octylamine, le 1,4-diaminobutane et la pyridine. Ces composés organiques ont été utilisés comme sonde basique capable d'être intercalée afin d'identifier également l'acidité des différents solides lamellaires.

1 Intercalation d'amines.

1.1 Evolution structurale.

Afin de mettre en évidence et mieux comprendre le processus d'intercalation du n-butylamine, octylamine et 1,4-diaminebutane au sein des matériaux lamellaires, les quatre phases élaborées (HTaMoO₆, HTaWO₆, γ -ZrP et α -ZrP), ont été caractérisées par diffraction des rayons X et spectroscopie Raman.

1.1.1 HTaMoO₆ et HTaWO₆.

Les figures 23 et 24 montrent les diffractogrammes X des oxydes lamellaires à base de tantale avant et après intercalation avec du n-butylamine, octylamine et 1,4-diaminobutane. Ces oxydes présentent des pics de réflexion intenses et fins visibles à bas angle 2θ . Pour chacune des molécules on remarque qu'après intercalation d'amine, la raie (002) se déplace vers des valeurs inférieures de 2θ , ce qui indique la modification de l'espace interlamellaire des phases protonées. On remarque aussi que le déplacement de la raie (002) augmente lorsque le nombre de carbone de la chaîne d'amine augmente^{241,242}. Ces résultats semblent indiquer que la distance interlamellaire, dépend principalement du nombre de carbones intercalés. Les raies (hk0) sont toujours présentes avec la même intensité et position que celles des phases protonées correspondantes. On peut donc dire que la structure lamellaire est préservée tout au long du processus d'intercalation. Les réflexions mixtes (hkl), sont également présentes sur l'ensemble des solides intercalés. Dans ce contexte, il est toujours possible d'identifier clairement leurs structures cristallines. Durant l'évaluation de

l'évolution de l'espace interlamellaire entre deux feuillets inorganiques, seule la position de la raie (002) sera présentée et discutée pour la détermination de la distance interlamellaire des différents solides après intercalation²⁴³.

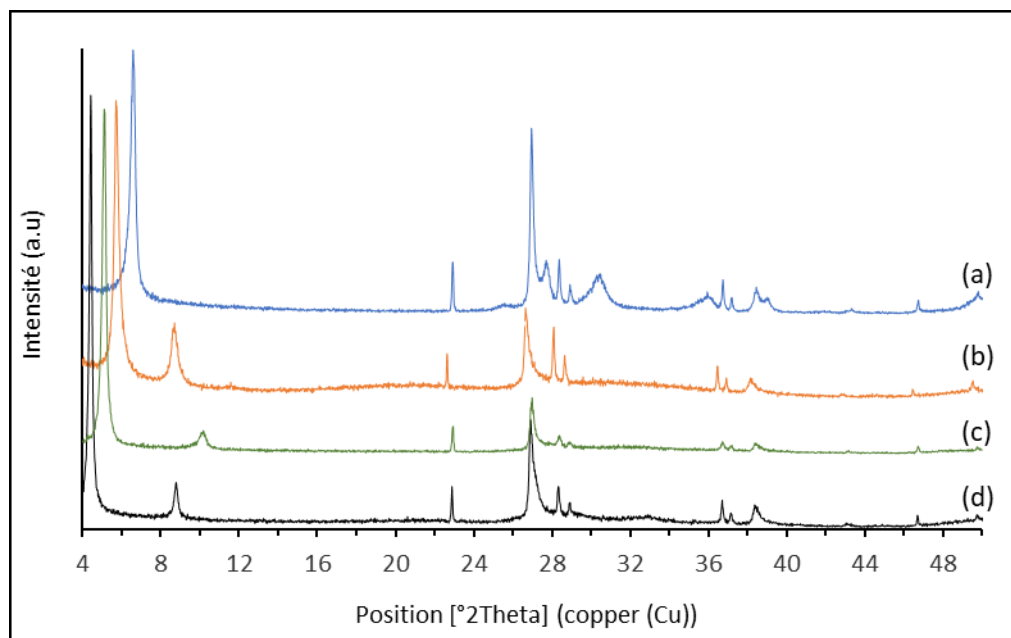


Figure 23: diffractogrammes X du HTaMoO₆ (a) avant et après intercalation avec de la n-butylamine (b) du 1,4-diaminobutane (c) de l'octylamine (d)

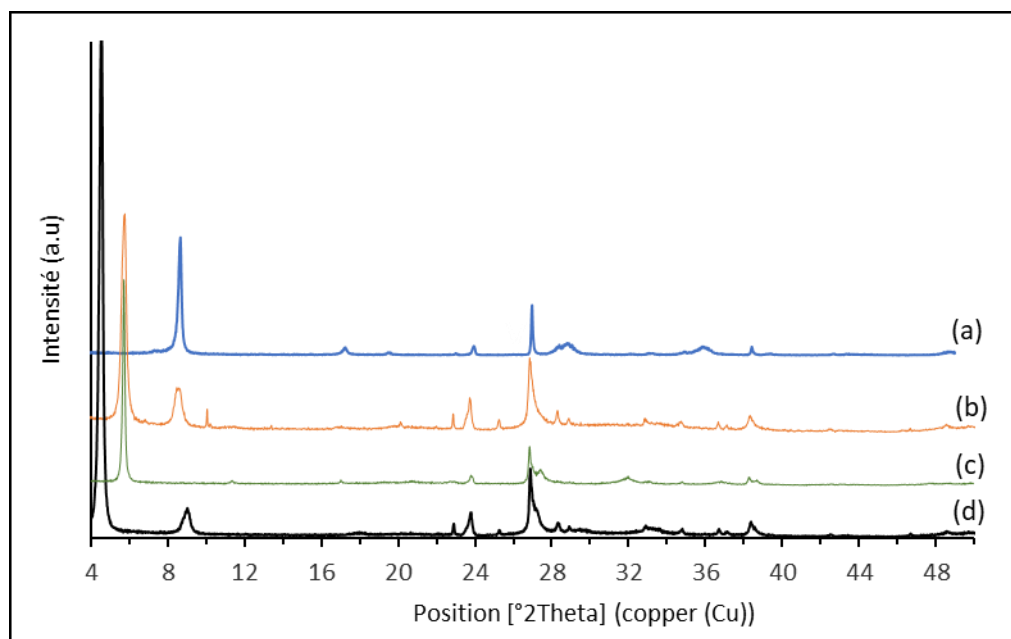


Figure 24: diffractogrammes X du HTaWO₆ (a) avant et après intercalation avec de la n-butylamine (b) du 1,4-diaminobutane (c) de l'Octylamine (d)

Dans le but de comparer l'évolution structurale, la configuration et la géométrie d'intercalation des matériaux tantales avec ceux à base de niobium, nous avons utilisé les mêmes longueurs de la chaîne alkyle que ceux utilisés par Fayad et al.¹⁵¹ de nombre pair, afin de corrélérer cette évolution au nombre de carbone de l'intercalant. Cette méthodologie est basée sur le résultat de Chen et al²⁴¹.

Dans les travaux de Chen et Fayad, des tendances linéaires ont été observées. Nous avons donc restreint notre étude à 2 chaînes carbonées à 4 et 8 (C) afin d'obtenir une tendance globale.

Les courbes d'évolution de l'espace interlamellaire des phases HTaMoO₆ et HTaWO₆ intercalées avec n-alkylamine en fonction du nombre d'atome de carbone sont présentées dans la figure 25. La comparaison entre les deux courbes (A) et (B) de la même figure, montre que l'évolution structurale du HTaMoO₆ est proche de celle de HTaWO₆. Les équations de leurs droites sont estimées à $d(\text{Å}) = 1,664 n + 11,187$ et $d(\text{Å}) = 1,387 n + 11,402$ pour le HTaMoO₆ et HTaWO₆ respectivement.

L'étude menée par Chen et al. a permis de préciser la taille moléculaire d'un groupement -CH₂ d'une chaîne alkyle avec une conformation trans linéaire, qui est de l'ordre de 1,27 Å²⁴¹. D'après les équations linéaires des deux composés lamellaires, HTaMoO₆ et le HTaWO₆ présentent une pente de l'ordre de 1,66 et 1,38 respectivement, qui sont bien comprises entre 1,27 et 2,54. Cela implique que probablement l'intercalation au sein des deux phases protonés à base de tantale, se fait selon un arrangement bicouche avec un angle $\alpha = \sin^{-1}(\text{pente}/2,54) = 41$ et 33° pour le HTaMoO₆ et le HTaWO₆.

Il s'est avéré aussi qu'il est possible d'après la méthodologie de Chen et al²⁴¹ de vérifier la préservation de la structure lamellaire après intercalation. L'épaisseur des couches lamellaires peut être déterminée en extrapolant la distance interlamellaire à n=1 ($d_1 = 12,851$ Å (HTaMoO₆) ; $d_1 = 12,789$ Å (HTaWO₆)). Etant donné que la longueur des liaisons C-N et N-H sont respectivement 1,47 Å et 1,01 Å²⁴⁴, la longueur totale (l_1) de la molécule CH₃NH₂ ou d'un ion CH₃NH₃⁺ a été estimée à environ 2,48 Å²⁴⁵. Au vu de la disposition bicouche et de l'angle d'intercalation (α), la contribution des couches organiques intercalées (molécule CH₃NH₂ ou ions CH₃NH₃⁺) dans l'espace interlamellaire est estimée comme $h_o = 2 * l_1 * \sin \alpha = 3,25$ et $2,70$ Å, pour le HTaMoO₆ et le HTaWO₆ respectivement. Dans ce cas, l'épaisseur

des feuillets lamellaires (h_i) peut donc être déterminée par la soustraction du h_o à d_1 , c'est à dire $h_i = 12,85 - 3,25 = 9,6$ ou $h_i = 12,78 - 2,70 = 10,08 \text{ \AA}$ pour le HTaMoO_6 et le HTaWO_6 respectivement. A la fin en comparant les valeurs calculées qui présentent presque le double de l'épaisseur (4.1 \AA) de la couche mono W-O octaédrique, on peut dire que notre composé conserve toujours les doubles couches octaédriques de la phase initiale après le processus d'intercalation. Des résultats similaires ont été obtenus par Fayad et al¹⁵¹, lors de leurs études d'intercalation sur le HNbMoO_6 et le HNbWO_6 . Les chaînes alkylamines y ont été intercalés selon un arrangement bicouche avec un angle α égale à 61 et 71° respectivement.

Sur les solides à base de tantale, l'intercalation du 1,4-diaminobutane s'effectue de façon similaire à celle de la n-butylamine, les distances interlamellaires sont en effet très proches malgré la présence des deux groupements NH_2 du 1,4-diaminobutane.

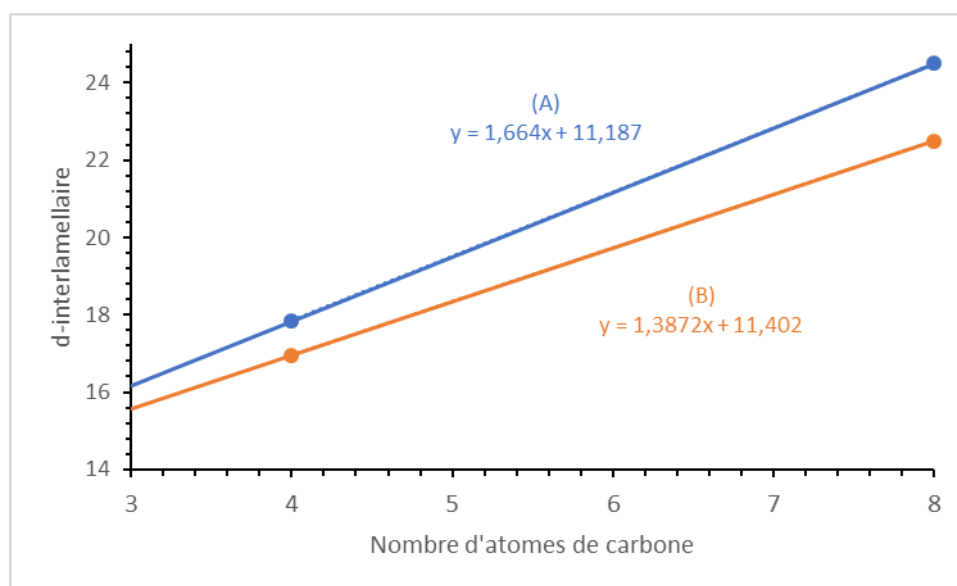


Figure 25: d-interlamellaire du (A) HTaMoO_6 et (B) HTaWO_6 intercalés avec du n-butylamine et Octylamine

Le tableau 1 présente les différents d-interlamellaires calculées par affinement des spectres intercalés en utilisant la méthode de Le Bail.

1.1.2 Phosphates de zirconium (ZrP).

Sur les figures 26 et 27 sont présentés les diffractogrammes de phosphate de zirconium (α - ZrP et γ - ZrP) intercalés avec le n-butylamine et l'octylamine en comparaison avec les phases de phosphate de zirconium pur.

Tableau 6: d-interlamellaire avant et après intercalation du butylamine, octylamine et 1,4-diaminobutane.

Solides	d-interlamellaire (Å)			
	Pur	+ n-butylamine	+ Octylamine	1,4-diaminobutane
HTaMoO ₆ . H ₂ O	13,51(3)	17,84(3)	24,49(9)	17,34(2)
HTaWO ₆ .0.5 H ₂ O	10,33(7)	16,92(5)	22,48(9)	15,44(6)
HNbMoO ₆ . H ₂ O*	13,15(1)	20,49(4)	28,6(1)	nd
HNbWO ₆ . 0.5H ₂ O*	12,73(3)	20,18(3)	30,6(1)	nd
Zr(HPO ₄) ₂ .1H ₂ O α -ZrP	7,65(4)	19,00(8)	26,81(4)	13,12(0)
Zr(HPO ₄) ₂ .2H ₂ O γ -ZrP	12,25(0)	18,19(8)	26,89(9)	12,30(6)

*Ref.4

Le α -ZrP pur de la figure 26, présente des pics semblables à la fiche ICSD N° : 01-070-056 caractéristiques de la phase α -ZrP. L'intercalation de ce dernier avec du n-butylamine a été établie pendant 24h d'intercalation. Cependant avec l'octylamine un temps plus long a été nécessaire pour atteindre une diffusion complète du réactif dans l'espace interlamellaire. De plus, ont remarquée également la disparition des raies de diffraction du solide pur et l'apparition de nouveaux pics de diffraction (00l) à bas angle 2θ dans la région (3-16°). Ces nouvelles raies de diffraction présentent une intensité régulièrement réduite, ce qui caractérise typiquement une structure lamellaire ordonnée²⁴⁵. Un nombre de raies de diffraction plus élevé a été obtenu à bas angle après l'intercalation de l'octylamine (C₈) avec une intensité plus faible.

Ces résultats indiquent que l'intercalation d'alkylamine a fait augmenter la distance interlamellaire selon l'axe c de 7,65 Å à 19 Å et 27,31 Å comme représenté dans le tableau 6.

De façon similaire le γ -ZrP pur de la figure 27, présente des raies identiques à la fiche ICSD N° : 00-034-1254 caractéristiques d'une structure lamellaire. Ce dernier a été suivi après intercalation avec le n-butylamine et l'octylamine à température ambiante. Comme vu précédemment avec le α -ZrP, de nouvelles raies de diffraction ont été obtenues à bas angle. Le nombre de ces raies augmente à mesure que le nombre de carbone des chaînes n-alkylamine augmente de 4 à 8. L'augmentation du nombre de raies de diffraction indique l'évolution du degré d'ordre de la structure lamellaire. Ces résultats confirment l'intercalation du n-butylamine et de l'octylamine avec une distance interlamellaire plus élevée dans le cas de l'octylamine, de 12,25 Å à 18,19 Å et 26,39 Å pour le n-butylamine et l'octylamine respectivement. Dans ce dernier cas, le dédoublement de certains pics semble cependant indiquer la présence simultanée de plusieurs phases intercalées.

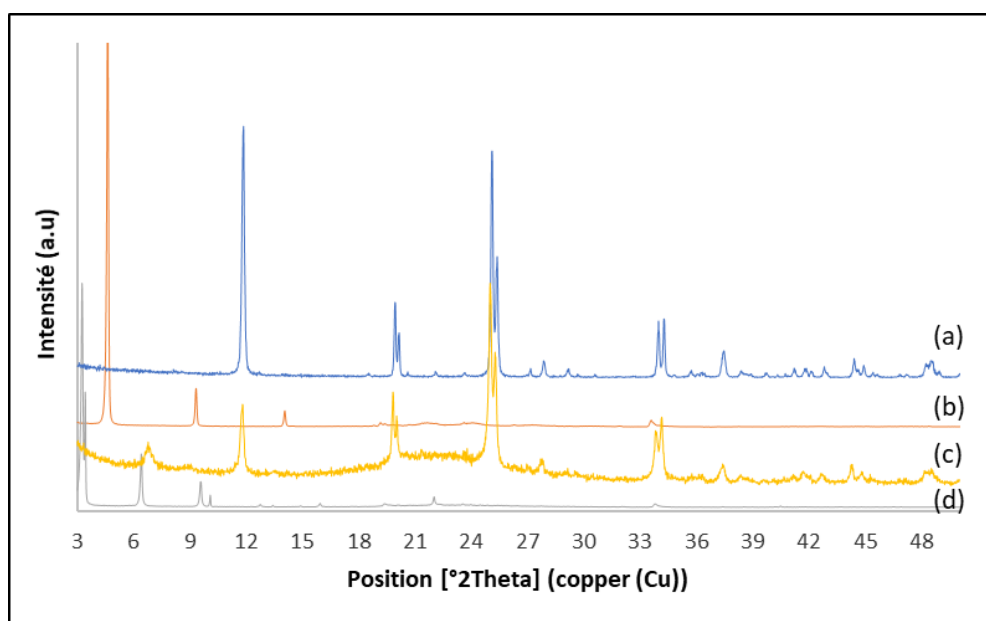


Figure 26: diffractogrammes X du α -ZrP (a) avant et après intercalation avec du n-butylamine (b) du 1,4-diaminobutane (c), de l'octylamine (d).

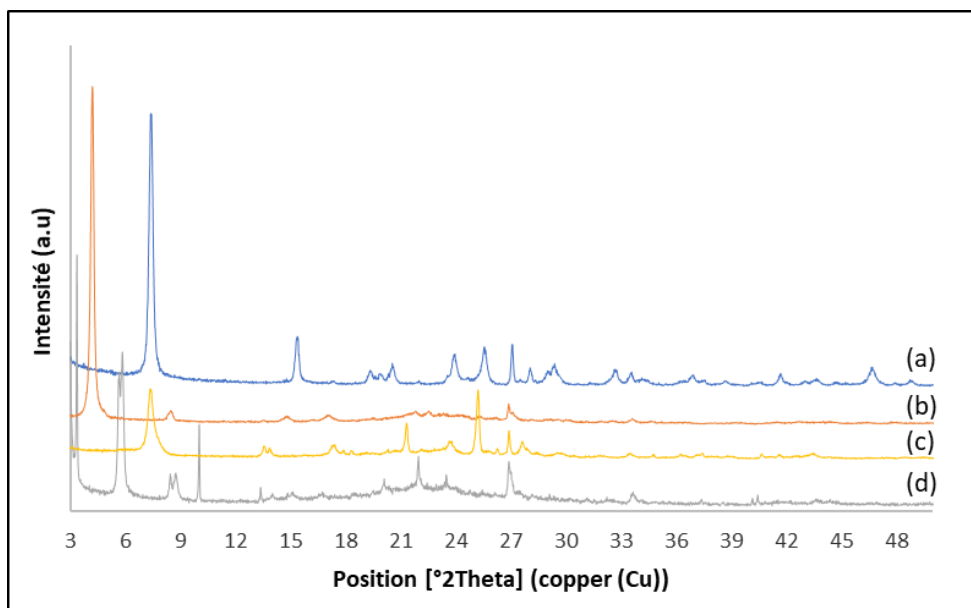


Figure 27: diffractogrammes X du γ -ZrP (a) avant et après intercalation avec du *n*-butylamine (b) du 1,4-diaminobutane (c) de l'octylamine (d).

Afin d'estimer l'arrangement des chaînes alkylamines (bicouche ou monocouche) au sein des deux phases de zirconium de phosphate, nous avons utilisé le même processus que celui utilisé pour le HTaMoO₆ et le HTaWO₆.

Les courbes d'évolution de l'espace interlamellaire des phases α -ZrP et γ -ZrP intercalés avec *n*-alkylamine en fonction du nombre d'atome de carbone sont présentées dans la figure 28. Les équations des deux courbes ont été estimées à $d=1,95n+11,202$ pour le α -ZrP et à $d=2,17n+9,497$ pour le γ -ZrP. Les deux solides présentent une pente de l'ordre de 2,07 et 2,05 comprise entre 1.27 et 2.54 pour le α -ZrP et γ -ZrP respectivement, ce qui indique que l'intercalation s'effectue selon un arrangement bicouche avec un angle d'inclinaison de 49° et de 59° pour le α -ZrP et γ -ZrP respectivement.

L'ensemble de ces résultats montre clairement que l'espacement interlamellaire augmente après intercalation des composés *n*-alkylamine sur la totalité des solides étudiés. De plus une augmentation plus importante a été constaté avec l'octylamine par rapport au butylamine. Ce qui confirme la relation directe de l'espacement interlamellaire avec le nombre de carbone intercalé.

Après intercalation du 1,4-diaminobutane au sein des phosphates de zirconium de phosphate, nous avons remarqué la présence d'une nouvelle raie de réflexion a bas angle dans le cas du α -ZrP, ce qui confirme l'intercalation partielle du 1,4-diaminobutane dans

l'espace interlamellaire. Cependant pour le γ -ZrP aucun déplacement n'a été enregistré. Ces résultats semblent indiquer que la présence des deux groupement NH_2 défavorise l'intercalation du 1,4-diaminobutane au sein des solides à base de phosphate de zirconium et plus particulièrement dans le cas de la phase γ -ZrP.

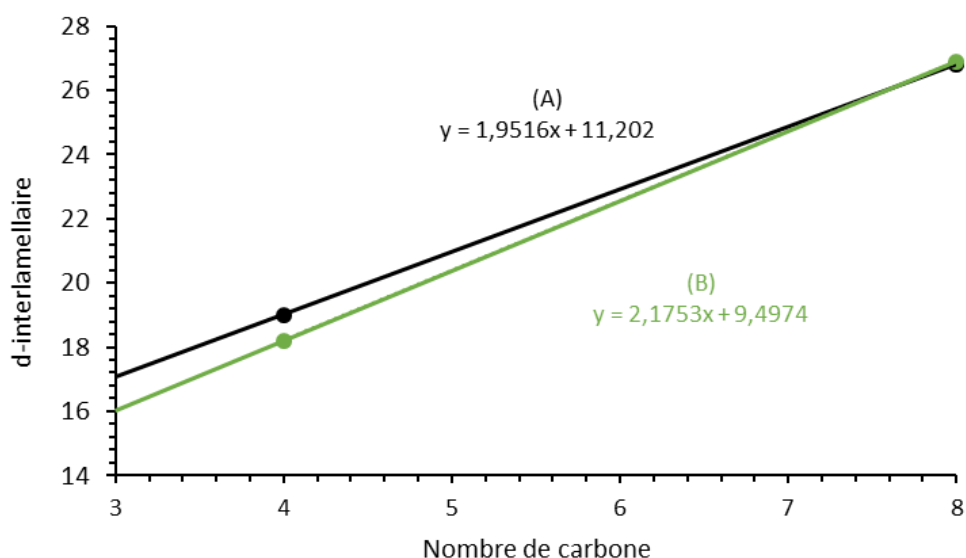


Figure 28: d-interlamellaire du (A) α -ZrP et (B) γ -ZrP intercalés avec du n-butylamine et Octylamine

1.2 Quantification.

1.2.1 HTaMoO₆ et HTaWO₆.

Dans le but d'étudier l'évolution thermique en présence des espèces amines dans l'espace interfeuillet des matériaux lamellaires, nous avons réalisé les analyses thermogravimétriques (ATG) des matériaux HTaMoO₆ et HTaWO₆ intercalés avec les molécules précédentes (butylamine, octylamine et 1,4-diaminobutane).

Les figures 29,30 et 31 présentent les courbes d'analyse de perte de masse TG et dTG du HTaMoO₆ et HTaWO₆ intercalés par le n-butylamine, Octylamine et 1,4-diaminobutane à température ambiante.

Les différents thermogrammes des deux solides permettent d'identifier plusieurs régions : La région (1) entre 20 et 80°C laisse en général apparaître une désorption importante. Dans

cette gamme de température, il peut y avoir désorption d'eau et de l'amine faiblement adsorbée. Une deuxième région peut être évaluée entre 80 et 330°C. Dans cette gamme de température, on observe plusieurs désorptions successives, probablement dues à l'élimination de l'amine en intercalation plus au moins forte avec les feuillets et l'eau de structure.

Au-delà de 520°C, seul le HTaWO₆ montre encore une perte de masse avec un pic exothermique. A cette température, la structure lamellaire est modifiée par le départ de groupement hydroxyles des feuillets pour former HTaWO_{5,5}²³⁵.

Comme reporté sur la figure 29 et 30, pour l'intercalation du n-butylamine et le 1,4-diaminobutane, la région (1) se traduit par la présence d'un pic dTG endothermique aux environs de 57°C et 62°C pour les phases HTaMoO₆ et HTaWO₆ respectivement après intercalation du n-butylamine et à environ 54° et 67° pour les phases HTaMoO₆ et HTaWO₆ après intercalation du 1,4-diaminobutane. La perte de masse dans la deuxième région de décomposition se traduit par la présence de plusieurs pics dTG pour le n-butylamine et 1,4-diaminobutane.

En se basant sur les pertes de masses de la courbe TG, la quantité d'eau calculée a été estimée entre 0,5 et 1 mol/mol. Concernant la deuxième région, la quantité du n-butylamine intercalé a été estimée à environ 0,45 mol/mol de HTaMoO₆ déshydraté et 0,32 mol/mol de HTaWO₆ déshydraté. L'intercalation de diamine butane apparaît moins importante que pour les mono-amines puisque la quantité du 1,4-diaminobutane intercalée observée dans la deuxième région de perte de masse de chaque solide a été estimée à environ 0,42 mol/mol de HTaMoO₆ déshydraté et 0,16 mol/mol de HTaWO₆ déshydraté (tableau 7).

Des analyses thermogravimétriques similaires ont été effectuées dans le cas de l'octylamine intercalé au sein de HTaMoO₆ et HTaWO₆, (figure 31). Cette analyse thermique pour les deux phases fait apparaître également plusieurs régions : La région (1) entre 150 et 520°C, qui a été attribuée à la désorption d'eau et de l'amine faiblement adsorbée. L'intercalation de l'octylamine donne des résultats similaires pour les deux solides lamellaires puisque la quantité détectée dans la deuxième région de perte de masse (150-520°C) de la figure 31, a été estimée à environ 0.38 mol/mol de HTaMoO₆ et 0.37 mol/mol de HTaWO₆.

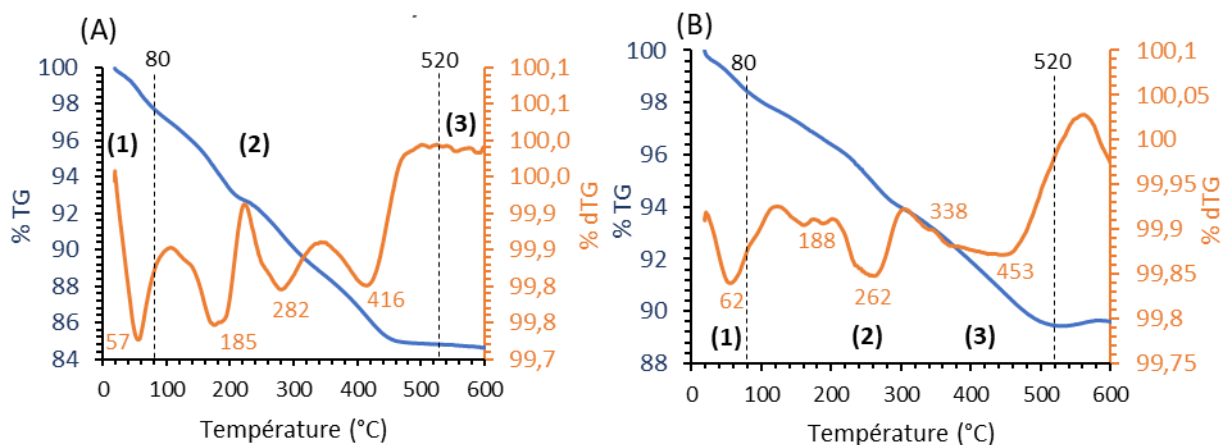


Figure 29: Analyse de perte de masse (TG) et différentielle (dTG) du HTaMoO₆ (A) et HTaWO₆ (B) après intercalation avec la n-butylamine.

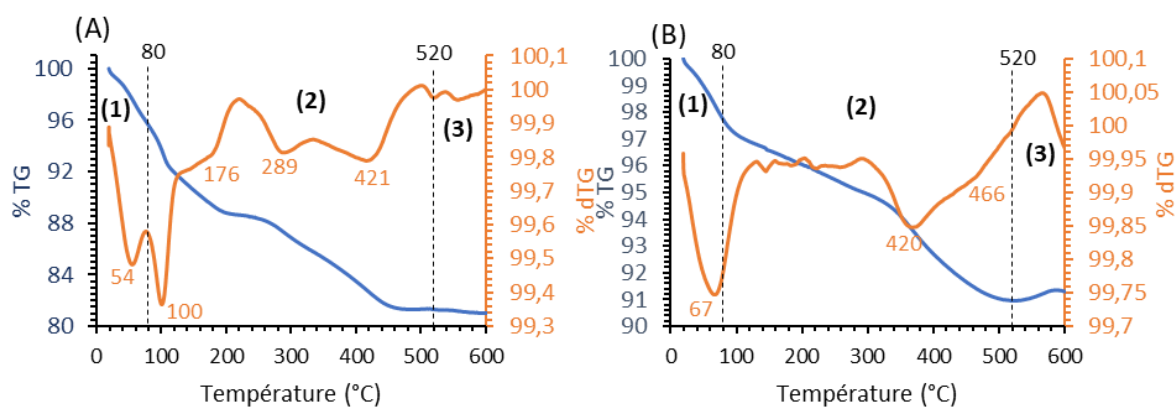


Figure 30: Analyse de perte de masse (TG) et différentielle (dTG) du HTaMoO₆ (A) et HTaWO₆ (B) après intercalation avec le 1,4-diaminobutane.

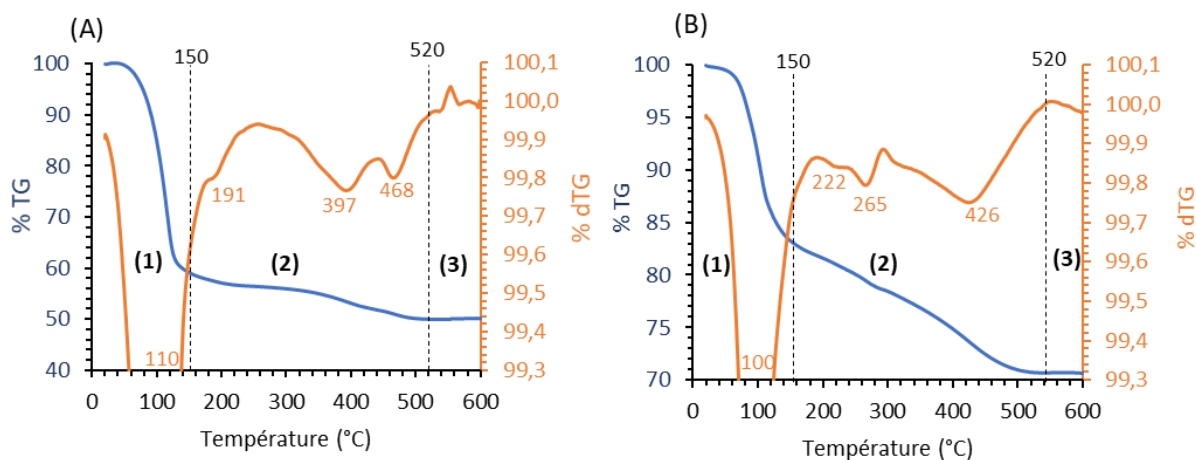


Figure 31: Analyse de perte de masse (TG) et différentielle (dTG) du HTaMoO₆ (A) et HTaWO₆ (B) après intercalation avec l'octylamine.

En comparant les deux solides lamellaires HTaMoO₆ et HTaWO₆, on remarque que les quantités d'alkylamine et diamine sont plus élevées pour le HTaMoO₆ que le HTaWO₆. Ceci peut être le résultat d'une intercalation plus importante entre le HTaMoO₆ et les amines par rapport à ceux établies avec le HTaWO₆, liée à des espaces interlamellaires plus larges pour le HTaMoO₆. Cependant on peut noter que les températures de désorption tentent à être moins élevées pour HTaMoO₆ que pour HTaWO₆, ce qui peut indiquer une acidité plus faible sur HTaMoO₆.

Tableau 7: Quantification des amines intercalées au sein de HTaMoO₆ et HTaWO₆ avec Δn , la quantité d'amine adsorbée par mol du solide lamellaire correspondant.

Adsorbat	HTaMoO ₆	HTaWO ₆
	Δn (mol/mol)	Δn (mol/mol)
n-butylamine	0,45	0,32
1,4-diaminobutane	0,42	0,16
Octylamine	0,38	0,37

On remarque que le 1,4-diaminebutane est adsorbé en quantités plus faible sur les deux solides lamellaires. La présence de deux groupements amine entraîne probablement une adsorption différente, ce qui nécessite une énergie d'adsorption et une distance interlamellaire plus élevée.

1.2.2 Phosphate de zirconium (ZrP).

L'analyse thermogravimétrique a également été réalisée pour les phosphates afin d'estimer les quantités de n-alkylamine dans l'espace interlamellaire.

La figure 32 représente les courbe TG et dTG de la n-butylamine intercalée dans le α -ZrP et γ -ZrP à température ambiante.

Les thermogrammes des deux solides permettent d'identifier trois régions : dans la région (1) entre 20 et 130°C, une désorption a été identifiée par la présence d'un pic endothermique à 97°C et 70° pour le α -ZrP et γ -ZrP respectivement. Cette perte de masse est attribuée à la désorption d'eau et l'amine faiblement liées. Une deuxième région a été évaluée entre 130°C et 300°C. Dans cette gamme de température, on observe deux désorptions successives pour α -ZrP à environ 252 et 287°C, attribuées à l'élimination du n-butylamine en intercalation dans l'espace interlamellaire. Cette perte de masse a été quantifiée à environ 29,32 %. Dans le cas du γ -ZrP une seule désorption a été observée accompagnée d'un pic endothermique à 252°C. Cette perte de masse est estimée à environ 13,07 %. La quantité totale du n-butylamine désorbé est d'environ 1,18 mol/mol et 0,46 mol/mol de α -ZrP et γ -ZrP anhydre respectivement.

Au-delà de 300°C, une nouvelle perte de masse a été identifiée attribuée à la désorption du n-butylamine restant et à la décomposition/oxydation du n-butylamine. De plus, à cette température la structure lamellaire des deux phases de zirconium se modifie par la déshydroxylation des groupes hydrogénophosphate sous forme d'eau pour former le $P_2O_7^{236}$.

Concernant l'octylamine, les résultats thermogravimétriques de l'octylamine intercalée dans le α -ZrP et γ -ZrP sont présentés dans la figure 33. Les courbes TG et dTG indiquent la présence de trois régions de perte de masse : dans la région (1) on observe la présence d'un pic endothermique à 116°C et 112° pour le α -ZrP et γ -ZrP respectivement sur la courbe de la dérivée de perte de masse. Cette perte de masse est attribuée à la désorption d'eau physisorbée et d'octylamine faiblement liée. Une deuxième région a été évaluée entre 130°C et 300°C. Dans cette région la perte de masse est estimée à environ 21 % et 11 % pour le α -ZrP et γ -ZrP. La quantité totale d'octylamine est d'environ 0,74 mol/mol et 0,37 mol/mol de α -ZrP et γ -ZrP respectivement.

Une troisième perte de masse de déshydroxylation et de la décomposition d'amine est localisée à une température au-dessus de 300°C.

En comparant les quantités de n-alkylamine intercalées dans les deux phases de phosphate de zirconium, on remarque que la phase α -ZrP présente un potentiel d'intercalation plus élevé que celui de la phase γ -ZrP. Cette différence peut être liée à la quantité d'eau initialement intercalée dans les deux phase, 1 mol pour le α -ZrP et 2 mol γ -ZrP.

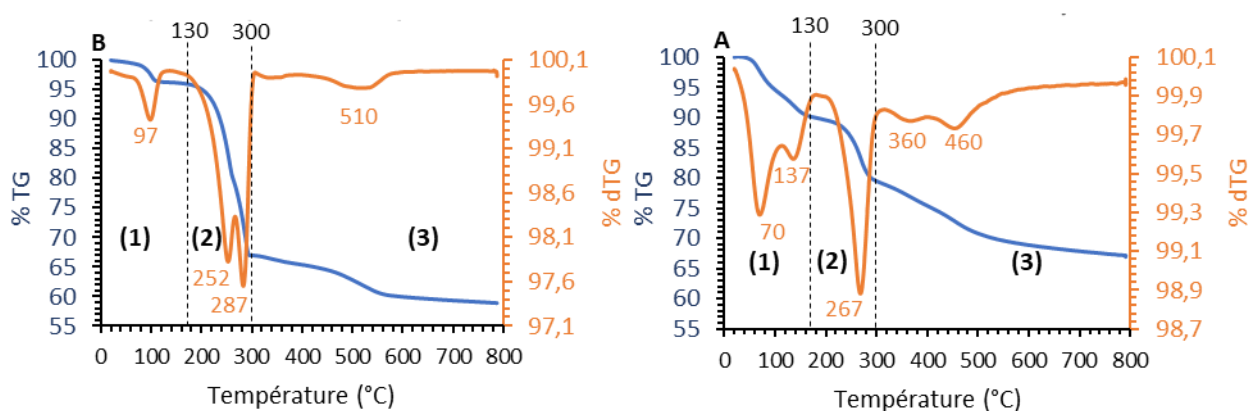


Figure 32: Analyse de perte de masse (TG) et différentielle (dTG) du α -ZrP (A) et γ -ZrP (B) après intercalation avec de n-butylamine.

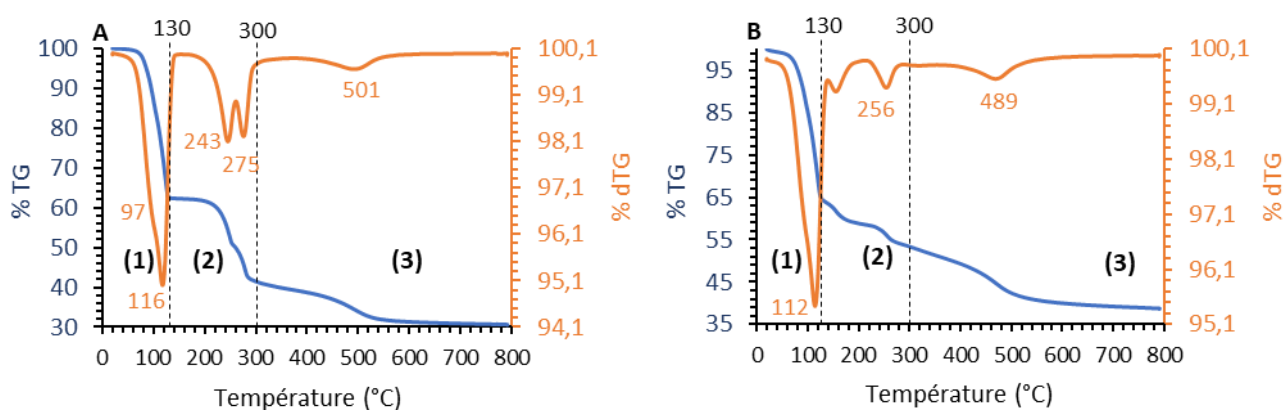


Figure 33: Analyse de perte de masse (TG) et différentielle (dTG) du α -ZrP (A) et γ -ZrP (B) après intercalation avec de la n-octylamine.

Tableau 8: Quantification des amines intercalées au sein de α -ZrP et γ -ZrP avec Δn , la quantité d'amine adsorbée par mol du solide lamellaire correspondant.

	α -ZrP	γ -ZrP
Adsorbat	Δn (mol/mol)	Δn (mol/mol)
n-butylamine	1,18	0,46
Octylamine	0,74	0,37

1.3 Caractérisation spectroscopique.

1.3.1 HTaMoO₆ et HTaWO₆.

Comme nous l'avons montré dans le paragraphe précédent à l'aide des analyses de DRX et d'ATG, une intercalation d'amine au sein des solides lamellaires conduit à une expansion des feuillets de façon variables pour chaque solide. Cette expansion des feuillets peut se traduire par l'établissement d'interaction spécifique avec les groupement chimiques constituant ces feuillets. De ce fait, le HTaMoO₆ et le HTaWO₆ intercalé avec la (n-butylamine, octylamine et 1,4-diaminobutane) ont été examinés par spectroscopie Raman en phase liquide.

Les figures 34 à 39 présentent les spectres Raman des deux oxydes protonés avant et après ajout du n-butylamine, octylamine et 1,4-diaminobutane. L'amine a été ajoutée progressivement, à température ambiante et laissée pendant 1 semaine. L'intercalation des amines et diamine au sein des matériaux lamellaires entraîne une modification de la position des bandes des solides.

Les spectres montrent clairement le décalage des vibrations (Mo=O et W=O) vers des fréquences moins élevées après ajout de la n-butylamine, qui sont passées de 972 et 900 à 965 et 890 cm⁻¹ pour le HTaMoO₆ et de 994 et 917 à 978 et 910 cm⁻¹ pour HTaWO₆,

confirmant l'impact de l'amine intercalée sur les oxydes lamellaires²⁴⁶. De plus les vibrations de déformation $\delta(\text{MO}_6)$, $\delta(\text{O-Nb-O})$ et $\delta(\text{NbO}_6)$ situées dans la région (165 à 410 cm^{-1}) ont également évolué. La région 3000-3500 cm^{-1} a également subi des changements au cours de l'ajout progressif de n-butylamine, dont une nouvelle bande vers 3080 cm^{-1} qui apparaît en premier et qui est due à la protonation totale des groupements amine pour former des ions ammonium²⁴⁷. Cette bande implique la forte interaction entre l'amine et les sites du solide dès les premiers ajouts de base. Cette bande diminue ensuite relativement au profit des bandes de l'amine non perturbée. Par la suite en effet ces bandes attribuées au groupement NH_2 antisymétrique et symétriques de la bande $\nu(\text{N-H})$ à 3380 et 3325 cm^{-1} apparaissent après l'occupation totale des sites acides des oxydes lamellaires. Ces résultats prouvent l'intercalation de la n-butylamine dans l'espace inter lamellaire²⁴⁸.

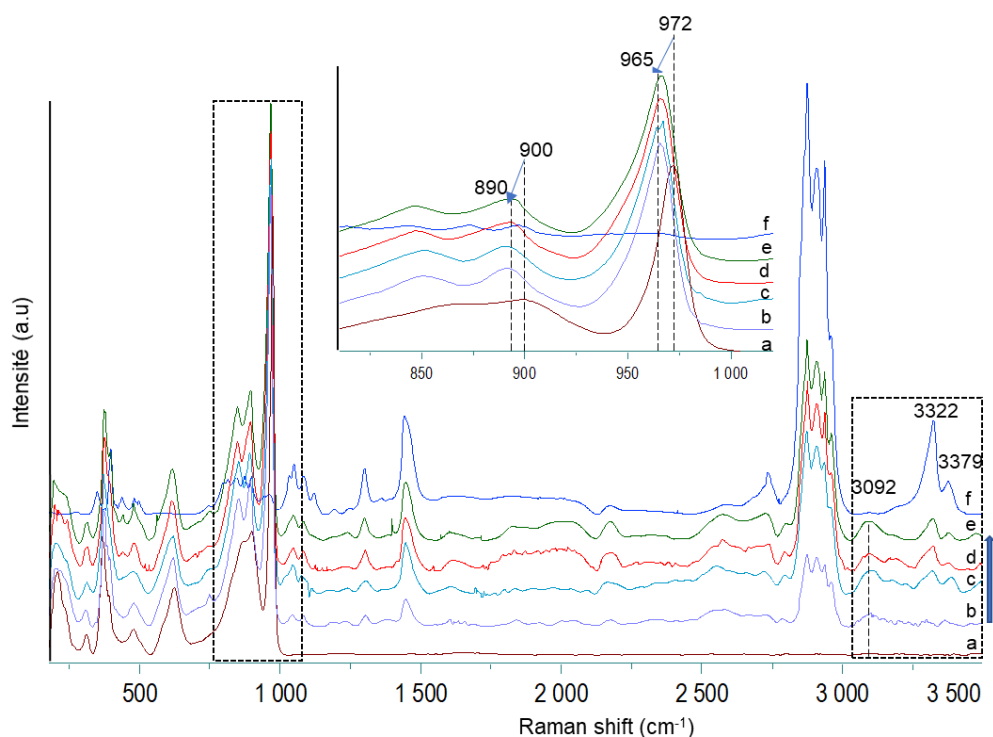


Figure 34: Spectres Raman de l'intercalation du HTaMoO_6 avec du n-butylamine à différentes concentrations, HTaMoO_6 pur (a), n-butylamine pur (f) et HTaMoO_6 + n-butylamine de $1,36 \times 10^{-7}$ mol (b) à $1,43 \times 10^{-6}$ mol (e).

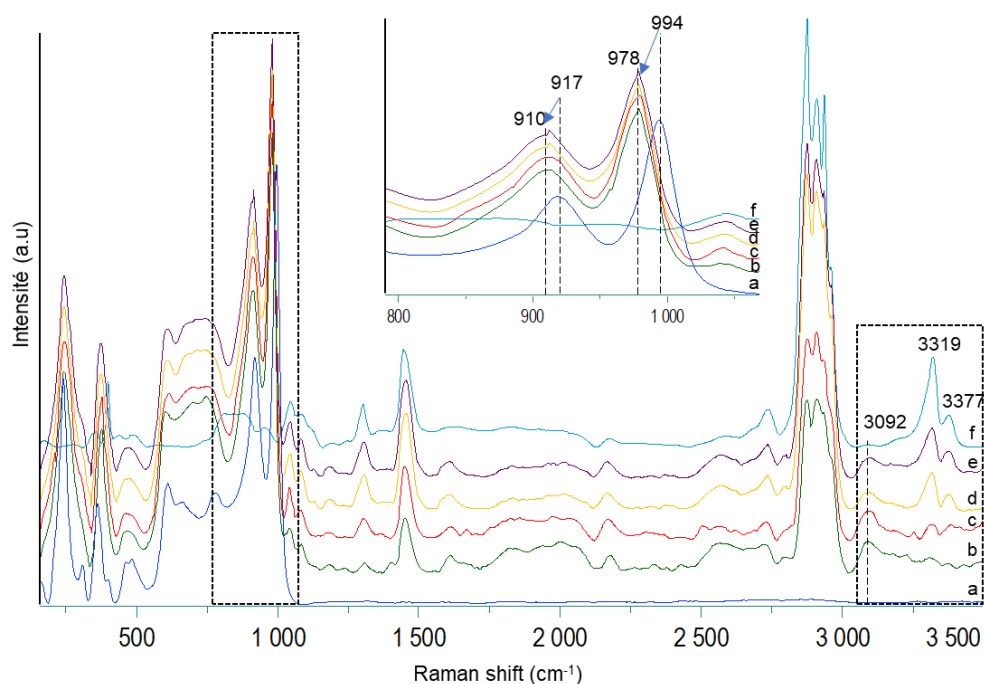


Figure 35: Spectres Raman de l'intercalation du HTaWO₆ avec du n-butylamine à différentes concentrations, HTaWO₆ pur (a), n-butylamine pur (f) et HTaWO₆ + de $1,36 \times 10^{-7}$ mol (b) à $1,43 \times 10^{-6}$ mol (e).

De la même manière, nous avons étudié l'intercalation de 1,4-diaminobutane et l'octylamine avec HTaMoO₆ et HTaWO₆. Les figures 36 à 39 montrent les différents spectres collectés à 25°C après 1 semaine d'intercalation. Comme illustré sur les différentes figures, des résultats similaires à l'intercalation du n-butylamine ont été obtenus, les bandes à 972 et 900 cm⁻¹ du solide pur HTaMoO₆, se déplacent vers 962 et 886 cm⁻¹ après ajout d'octylamine et vers 961 et 893 cm⁻¹ après ajout du 1,4-diaminobutane. Concernant le HTaWO₆, les bandes à 993 et 919 cm⁻¹ se déplacent vers 972 et 909 après addition d'octylamine et vers 964 et 903 cm⁻¹ après ajout du 1,4-diaminobutane. Comme vu précédemment, ces déplacements de bandes, sont également accompagnés par la présence d'une bande d'intensité faible et large vers 3080 cm⁻¹, caractéristique de la protonation des groupement NH₂, après intercalation de l'amine. Ce comportement similaire, montre que l'intercalation est possible même pour des chaînes alkyles avec un nombre de carbone élevé C8 ou même avec des chaînes présentant deux groupement NH₂ à leurs extrémités.

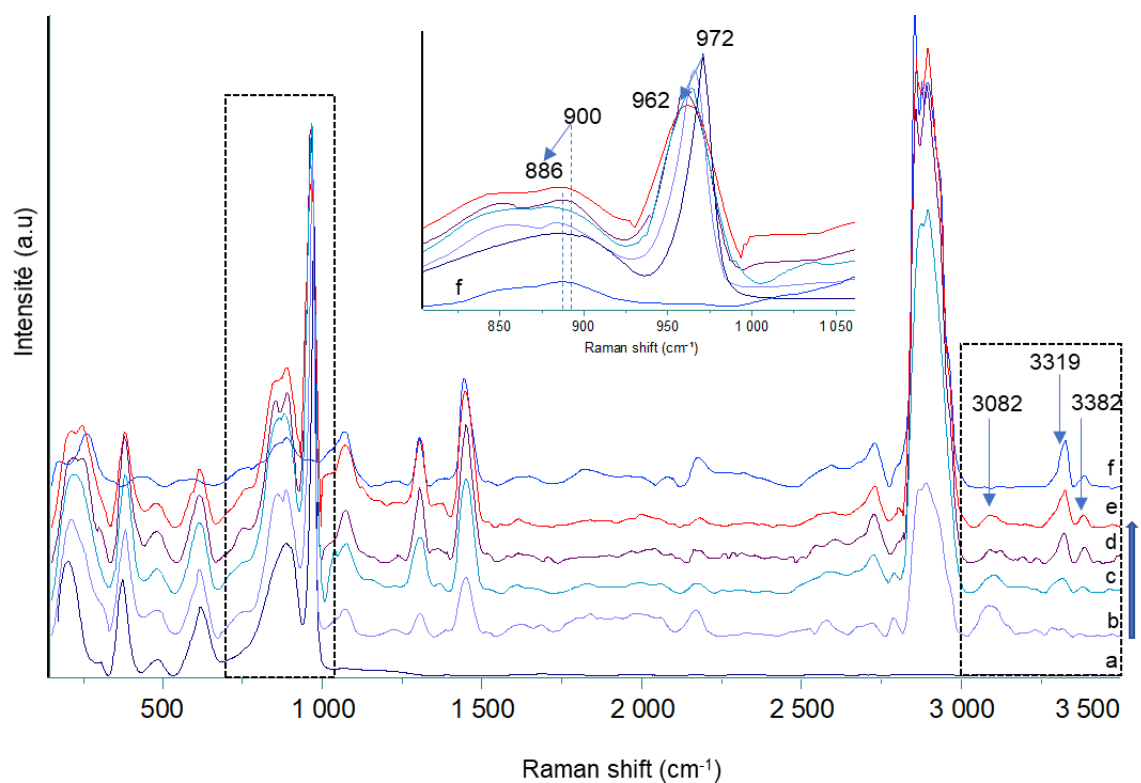


Figure 36: Spectres Raman de l'intercalation du HTaMoO_6 avec de l'octylamine à différentes concentrations, HTaMoO_6 pur (a), Octylamine (f) et HTaMoO_6 + Octylamine de $3,86 \times 10^{-8}$ (b) à $8,12 \times 10^{-7}$ mol (e).

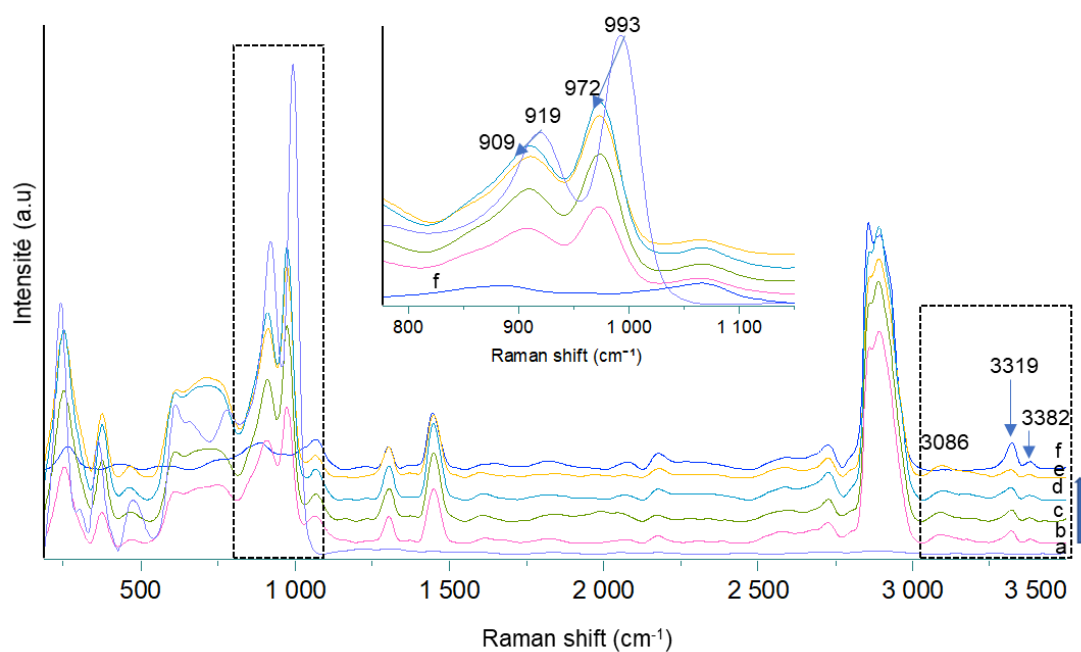


Figure 37: Spectres Raman de l'intercalation du HTaWO_6 avec l'octylamine à différentes concentrations, HTaWO_6 pur (a), Octylamine (f) et HTaWO_6 + Octylamine de $3,86 \times 10^{-8}$ (b) à $8,12 \times 10^{-7}$ mol (e).

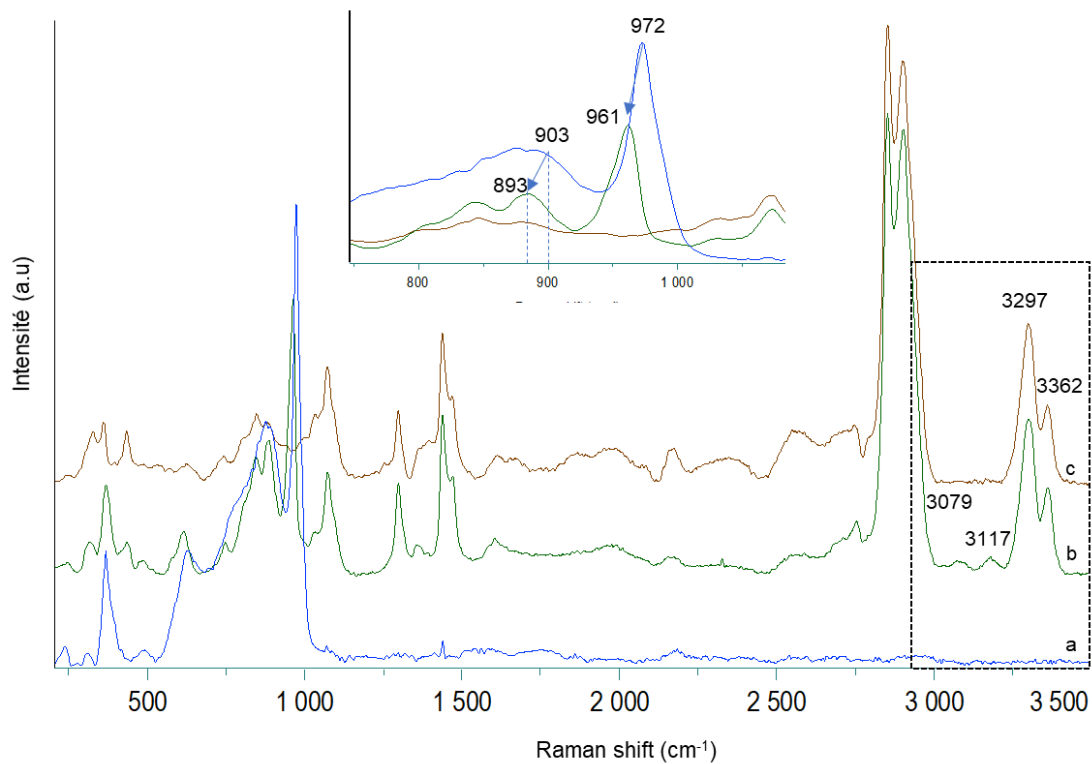


Figure 38: Spectres Raman de l'intercalation du HTaMoO_6 avec le 1,4-diaminobutane, Solide pur (a), solide + 1,4-diaminobutane (b), 1,4-diaminobutane pur (c).

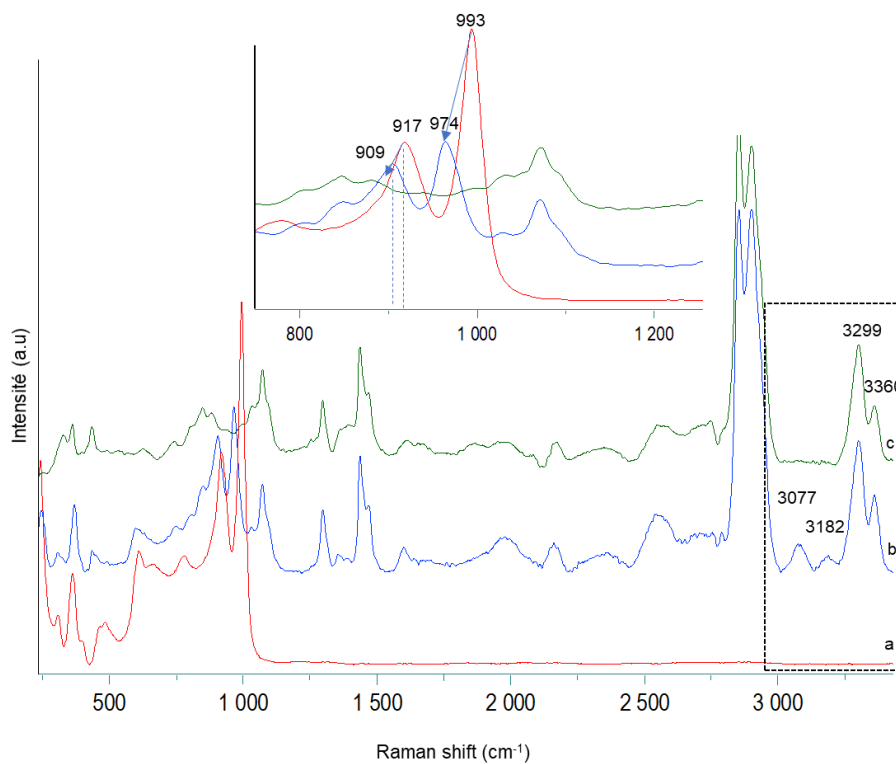


Figure 39: Spectres Raman de l'intercalation du HTaWO_6 avec le 1,4-diaminobutane, solide pur (a), solide + 1,4-diaminobutane (b), 1,4-diaminobutane pur (c)

1.3.2 Phosphates de zirconium (ZrP).

Les phases de phosphate de zirconium intercalées avec la n-butylamine et l'octylamine ont été examinées par spectroscopie Raman en phase liquide. Les figures 40 à 43 présentent les spectres Raman du α -ZrP et γ -ZrP avant et après intercalation à température ambiante. Plusieurs changements ont été remarqués après l'ajout progressif des composés organiques.

D'après les deux figures 40 et 41 et après intercalation de n-alkylamine au sein du α -ZrP on observe clairement le déplacement de la bande du solide $\nu_s(\text{P-O})$ du groupement $[\text{O}_3\text{POH}]^-$ vers des fréquences moins élevées. Cette bande passe de 1051 à 1043 cm^{-1} et 1044 cm^{-1} après ajout du n-butylamine et octylamine respectivement. De plus on remarque également que la bande située vers 983 cm^{-1} ($\nu_s(\text{P-OH})$) a subi une augmentation d'intensité accompagnée d'un déplacement vers des fréquences plus élevées dans le cas de n-butylamine et octylamine. Ces résultats confirment l'interaction des groupement amines avec les feuillets des phases lamellaires. Comme vu précédemment avec les phases (Ta), la région 3000-3500 cm^{-1} a également subi des changements au cours de l'ajout progressif de n-alkylamine. Une nouvelle bande vers 3086 et 3088 cm^{-1} apparaît directement après l'ajout des premières gouttes de n-butylamine et octylamine respectivement, indiquant la protonation des groupement amines intercalés avant l'apparition des bandes attribuées au groupement NH_2 antisymétrique et symétriques de la bande $\nu(\text{N-H})$ à 3373 et 3320 cm^{-1} .

Le même processus d'intercalation du n-butylamine et octylamine a été appliqué pour le γ -ZrP. Les figures 42 et 43 montrent les différents spectres collectés à 25°C. Comme illustré sur les deux figures, des résultats similaires à ceux observés pour la phase α -ZrP ont été obtenus après intercalation, la bande $\nu(\text{P-O})$ symétrique à 1029 cm^{-1} a été déplacée vers 1025 après ajout du n-butylamine et octylamine. Concernant la bande $\nu(\text{P-OH})$ symétrique située vers 942 cm^{-1} , un déplacement de cette bande a été enregistré vers les hautes nombres d'onde 950 et 955 cm^{-1} dans le cas de du n-butylamine et de l'octylamine respectivement. Une protonation des groupement NH_2 a également été identifiée pour la phase γ -ZrP par la présence d'une bande vers 3088 et 2091 après l'intercalation de la n-butylamine et l'octylamine respectivement.

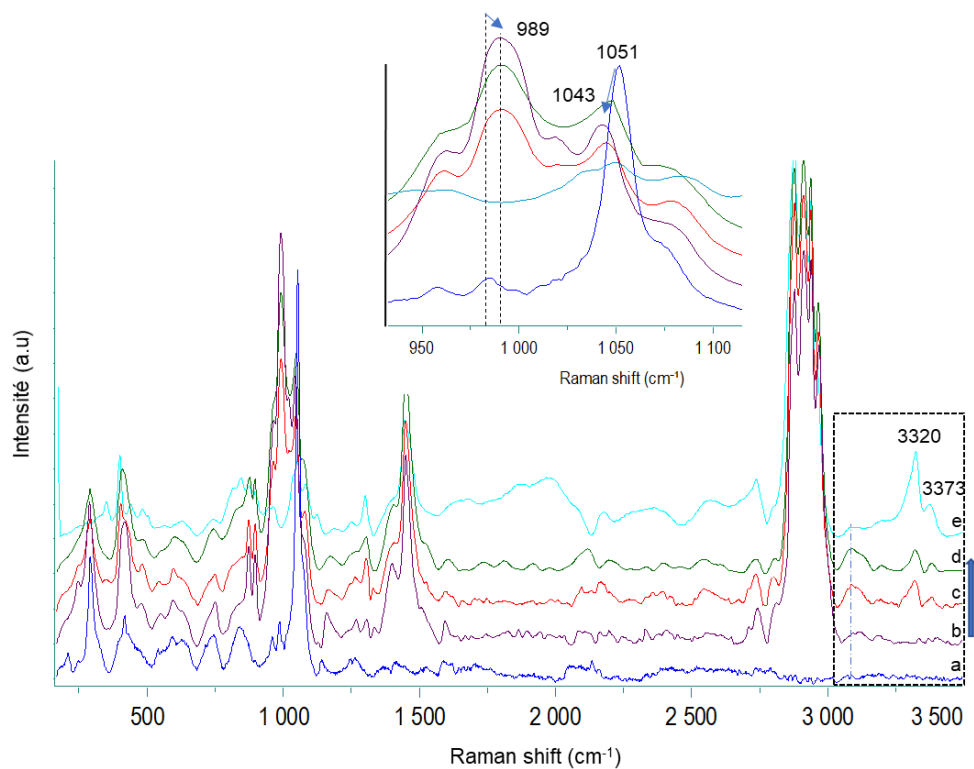


Figure 40: Spectres Raman de l'intercalation du α -ZrP avec du *n*-butylamine à différentes concentrations, α -ZrP pur (a), *n*-butylamine pur (e) et α -ZrP + *n*-butylamine de $1,36 \times 10^{-7}$ (b) à $1,43 \times 10^{-6}$ mol (d).

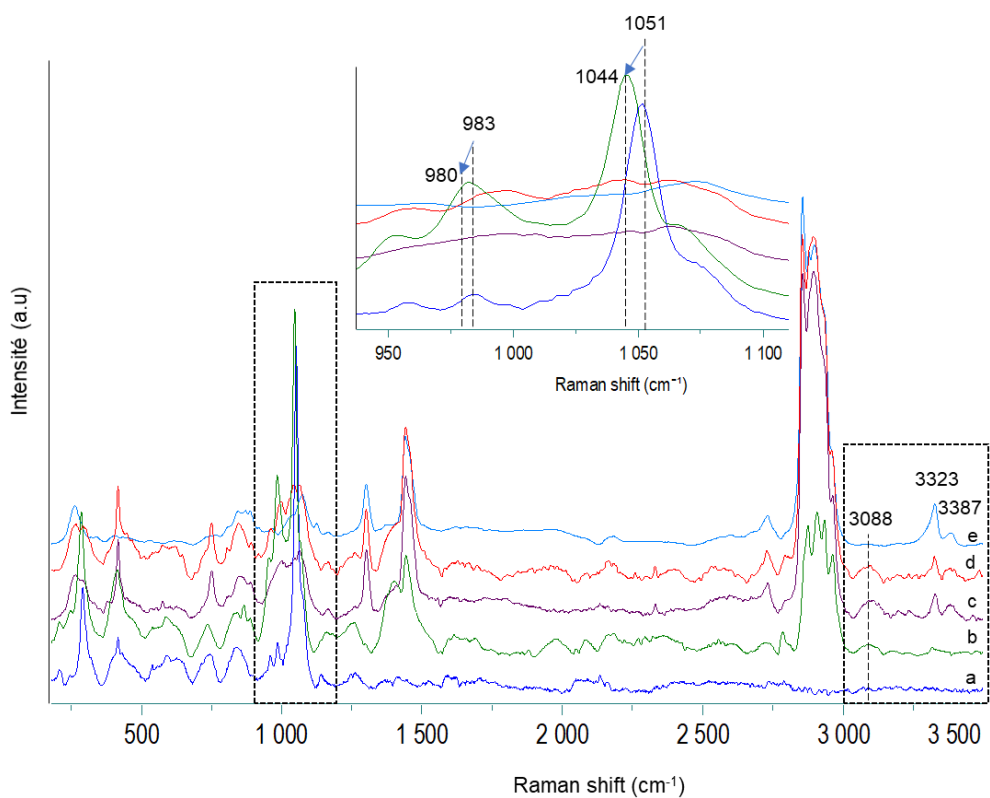


Figure 41: Spectres Raman de l'intercalation du α -ZrP avec l'octylamine à différentes concentrations, α -ZrP pur (a), octylamine (f) et α -ZrP + Octylamine de $3,86 \times 10^{-8}$ (b) à $8,12 \times 10^{-7}$ (d) mol.

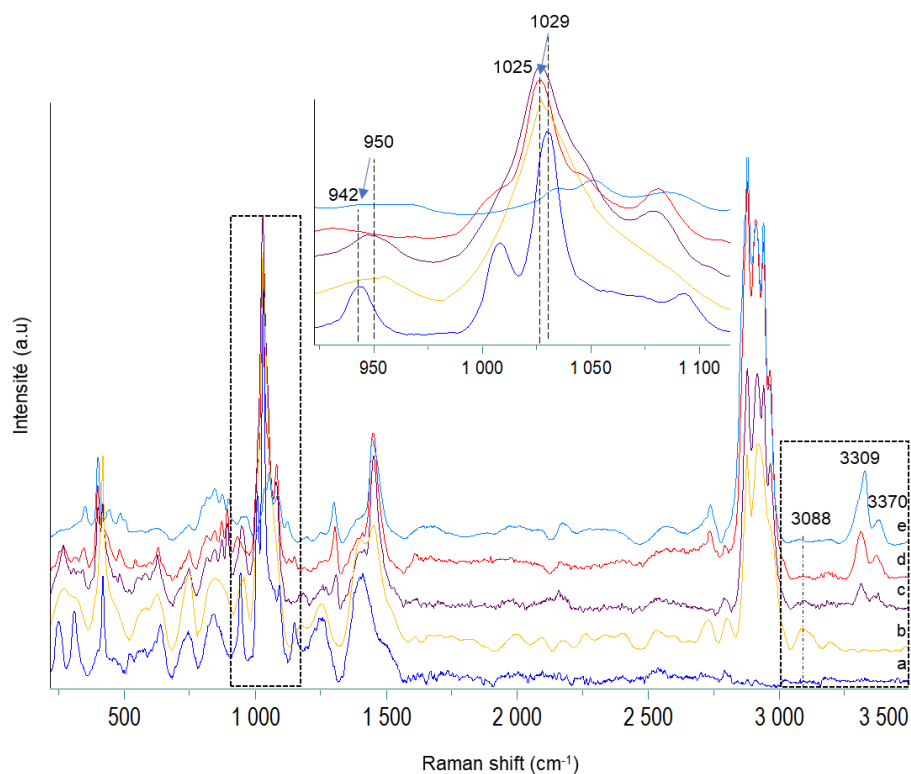


Figure 42: Spectres Raman de l'intercalation du γ -ZrP avec du *n*-butylamine à différentes concentrations, γ -ZrP pur (a), *n*-butylamine pur (e) et γ -ZrP + *n*-butylamine de $1,36 \times 10^{-7}$ (b) à $1,43 \times 10^{-6}$ (c) mol.

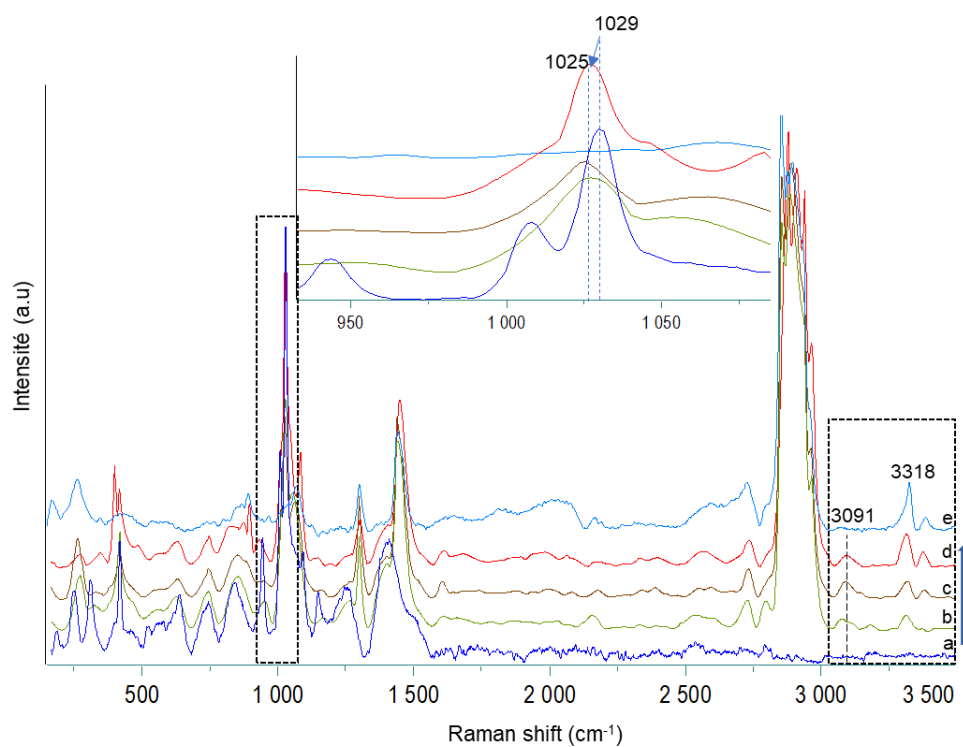


Figure 43: Spectres Raman de l'intercalation du γ -ZrP avec l'octylamine à différentes concentrations, γ -ZrP pur (a), Octylamine (f) et γ -ZrP + Octylamine de $3,86 \times 10^{-8}$ (b) à $8,12 \times 10^{-7}$ (d) mol.

2 Intercalation de la pyridine.

L'intercalation d'un composé cyclique au sein des matériaux lamellaires tels que les HTaMoO₆ et HTaWO₆ dépend fortement de leur pouvoir d'intercalation ainsi que de leur type d'acidité (Lewis ou Brønsted).

Afin de caractériser spécifiquement l'acidité, nous avons étudié au cours de ce travail l'intercalation de la pyridine avec le HTaMoO₆ et le HTaWO₆. Cette molécule a largement été utilisée comme sonde basique pour des caractérisations en phase gazeuse par spectroscopie infrarouge²⁴⁹⁻²⁵². Cependant, les solides lamellaires utilisés présentent de faibles surfaces spécifiques. Une nouvelle méthodologie en phase liquide a donc été définie en condition d'intercalation afin de mieux caractériser l'évolution structurale ainsi que l'acidité de ces matériaux lamellaires¹⁵¹. Dans un second temps, les solides intercalés ont été caractérisés par (DRX / ATG) pour confirmer l'intercalation et quantifier le nombre de mole intercalées.

2.1 Evolution structurale.

2.1.1 HTaMoO₆ et HTaWO₆.

Les figures 44 et 45 rassemblent les diffractogrammes de poudre des deux solides lamellaires HTaMoO₆ et HTaWO₆ intercalés avec de la pyridine. On remarque le déplacement des raies (001) à bas angle pour les deux solides. La pyridine a donc été intercalée dans l'espace interlamellaire en conservant la structure lamellaire des oxydes acides, le même résultat a déjà été observé avec les alkylamines et la diamine. Cependant, le degré de ce déplacement est faible par rapport à celui observé avec les alkylamines et la diamine. Cela peut être expliqué par la faible basicité de la pyridine en comparaison de celle des alkylamines ou diamine.

Le déplacement de la raie 001 de 6,57° à 5,97° et de 8,64° à 6,54° pour le HTaMoO₆ et HTaWO₆ après intercalation, conduit à une augmentation de d-interlamellaire vers 14,80 Å et 13,55 Å pour le HTaMoO₆ et le HTaWO₆ respectivement. Cette augmentation reste faible compte tenu de la taille moléculaire de la pyridine. D'après l'étude de Sasaki et al.²⁵³ l'adsorption de la pyridine au sein des matériaux lamellaires s'effectue par substitution de molécule d'eau. L'eau est initialement présente à 70% dans l'espace interlamellaire, ce qui entraîne de faibles augmentations de d-interlamellaires. Les phases tantalates déshydratées

HTaMoO₆ et HTaWO₆, présentent des d-interlamellaire de l'ordre de 10,8 Å¹⁴⁸ et 10 Å¹⁷¹ respectivement. D'après les auteurs, pour des Δd égales à 3,3 Å, la pyridine peut s'intercaler parallèlement alors que si Δd = 5,8 Å, la pyridine s'intercale perpendiculairement aux feuillets lamellaires^{253,254}. Pour HTaWO₆ le Δd est égale 3,5 Å, cela implique donc une intercalation parallèle au feuillets lamellaires. Cependant le HTaMoO₆ présente une valeur de Δd égale à 4,01 Å différente des valeurs présentées par les auteurs et implique un certain angle avec le plan du feuillet.

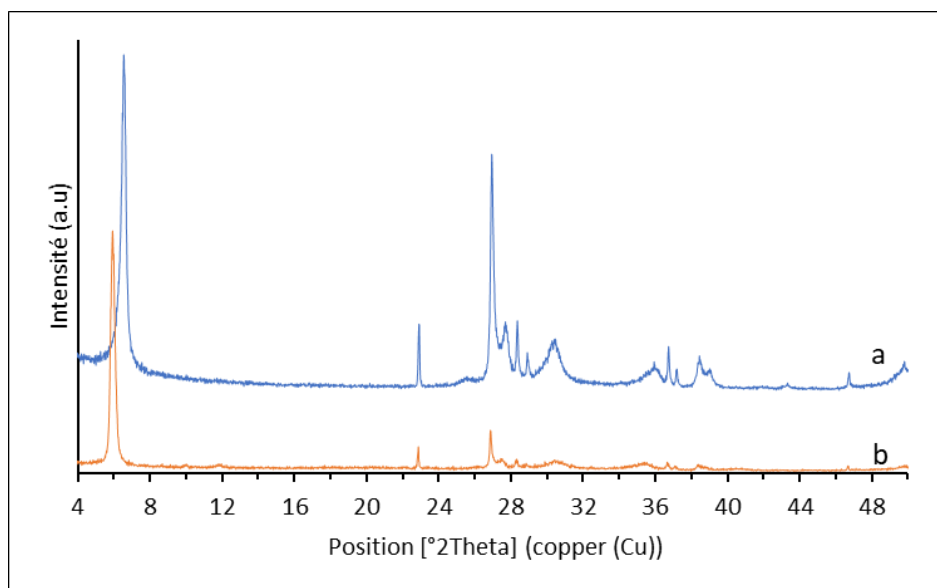


Figure 44: diffractogrammes X du HTaMoO₆ (a) avant et après intercalation avec de la pyridine (b)

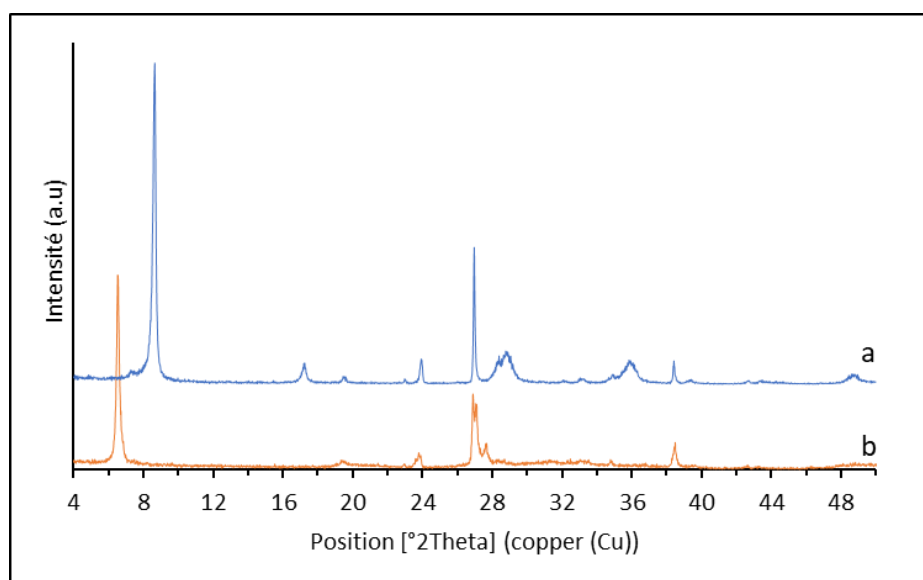


Figure 45: diffractogrammes X du HTaWO₆ (a) avant et après intercalation avec de la pyridine (b)

2.1.2 Phosphate de zirconium (ZrP).

Une étude d'intercalation de la pyridine a également été menée et les figures 46 et 47 présentent les diffractogrammes de poudre des deux solides lamellaires à base de phosphate de zirconium avant et après intercalation.

Pour le α -ZrP (figure 46), les diffractogrammes ont été collectés à température ambiante et ont révélé que la raie de réflexion (002) s'est déplacée vers les bas angle 2θ . De nouvelles raies ont également été observées dont l'une a été attribuée à la réflexion (004). Cela confirme l'intercalation effective de la pyridine dans l'espace interlamellaire. De plus Δd est estimé à environ 3,6 Å, ce qui indique une intercalation de la pyridine parallèle aux feuillets lamellaires^{253,254}.

Contrairement aux résultats rencontrés avec le α -ZrP les diffractogrammes de γ -ZrP présentés dans la figure 47 révèlent un déplacement faible de la raie (001) vers les bas angles 2θ avec une diminution d'intensité globale des raies. Le même résultat a été observé par Kijima et al²⁵⁵. Les auteurs ont expliqué cette faible évolution interlamellaire par la substitution totale des molécules d'eau initialement intercalées par les molécules de pyridine, ce qui entraîne de faibles augmentations de la distance interlamellaire.

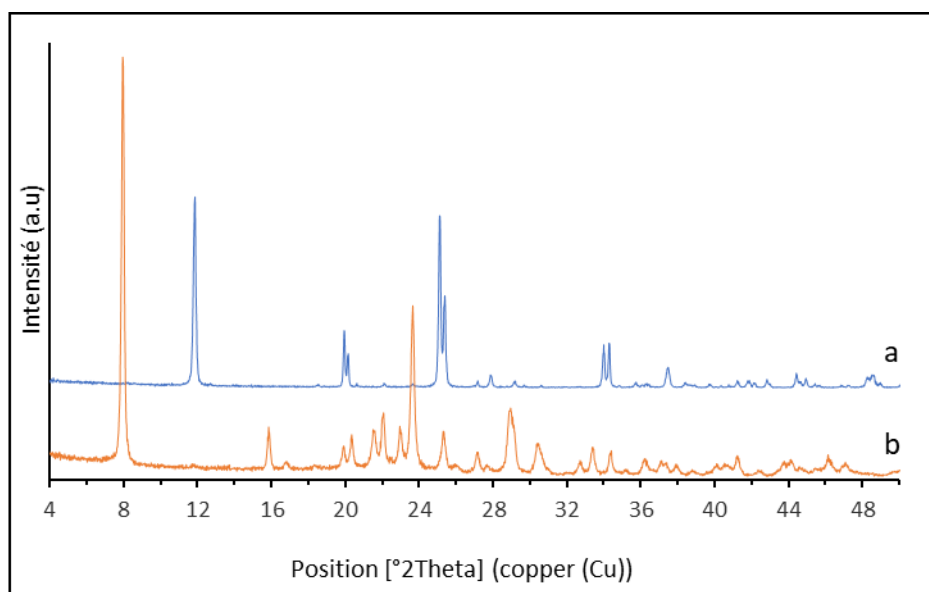


Figure 46: diffractogrammes X du α -ZrP avant (a) et après intercalation avec la pyridine (b).

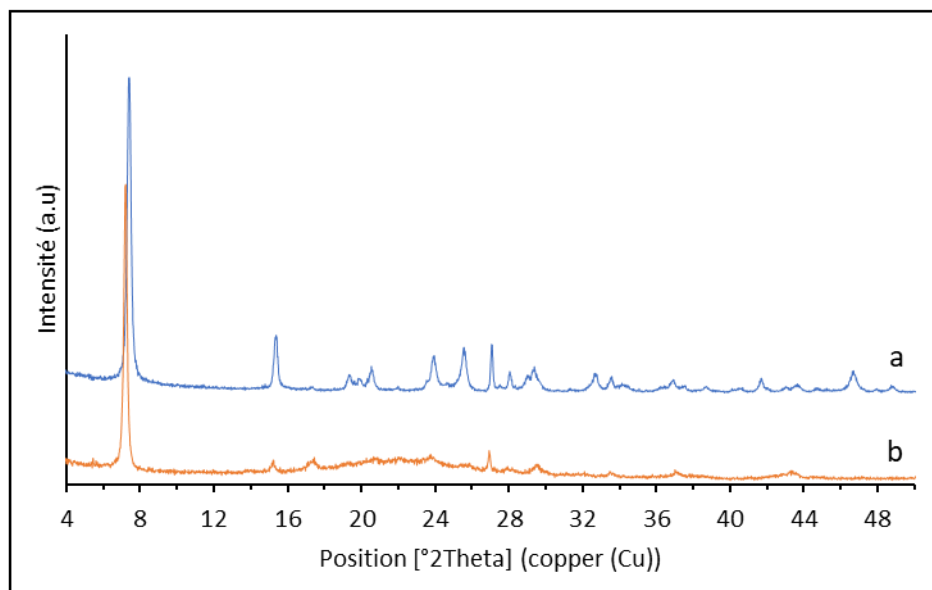


Figure 47: diffractogrammes X du Y-ZrP avant (a) et après intercalation avec la pyridine (b).

2.2 Quantification.

2.2.1 HTaMoO₆ et HTaWO₆.

Une analyse thermogravimétrique en température programmée jusqu'à 600°C a été effectuée afin d'évaluer la quantité totale intercalée au sein des matériaux lamellaires (figure 48).

Le profil de perte de masse obtenu pour les deux solides lamellaires, peut être décomposé en quatre régions pour les deux solides (RT-150°C ; 150-280°C ; 280-380°C ; 380-520°C). La première région est due principalement à la désorption d'eau, la deuxième région fait apparaître la désorption de la pyridine, la troisième région est probablement due à la désorption totale de la pyridine et finalement la quatrième région dont la décomposition totale de la pyridine est obtenue pour le HTaWO₆. Au-delà de 520°C, on voit une légère augmentation de masse sur les deux solides.

Les quantités totales intercalées au sein des matériaux lamellaires reportées dans le tableau 9 indiquent à environ 0,34 mol de pyridine par mol de HTaMoO₆ déshydraté, dans la région 150-520°C. Pour HTaWO₆, une quantité de 0,37 mol par mol de HTaWO₆ a été désorbée

successivement dans la région de 150°C à 520°C. Ces résultats semblent indiquer la présence d'un nombre de sites acides forts très proche entre les deux solides lamellaires. Ce résultat est de plus appuyé par les travaux de Fayad et al.¹⁵¹ qui montre une faible différence entre le nombre de moles intercalées au sein de HNbMoO_6 (0,34 mol/mol) et HNbWO_6 (0,38 mol/mol) lors de l'intercalation de la pyridine dans les phases à base de niobates.

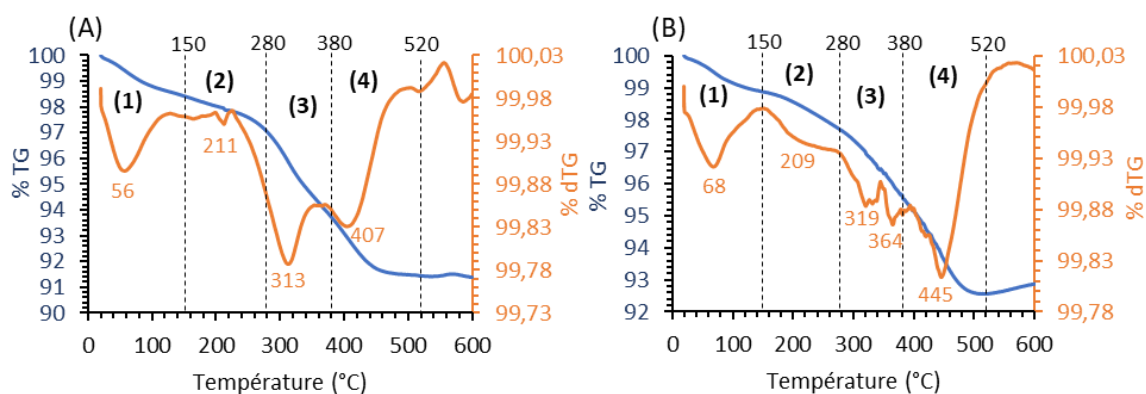


Figure 48: Analyse de perte de masse TG-dTG du HTaMoO_6 (A) et HTaWO_6 (B) après intercalation avec la pyridine.

Tableau 9: Quantification de pyridine intercalée au sein du HTaMoO_6 et HTaWO_6 avec Δn la quantité de pyridine adsorbée par mol du solide lamellaire correspondant.

$\text{HTaMoO}_6 + \text{Pyridine}$			$\text{HTaWO}_6 + \text{pyridine}$		
Région	Température (°C)	Δn (mol/mol)	Région	Température (°C)	Δn (mol/mol)
1	RT-150	0,32	1	RT-150	0,29
2	150-280	0,07	2	150-280	0,07
3	280-380	0,16	3	280-380	0,12
4	380-520	0,1	4	380-520	0,18
n totale (pyridine)		0,34	n totale (pyridine)		0,37

2.2.2 Phosphate de zirconium (ZrP).

La quantification du nombre de mol intercalé de la pyridine au sein du α -ZrP et γ -ZrP a été effectuée par analyse thermogravimétrique jusqu'à 800°C. Les résultats de cette analyse sont présentés sur la figure 49.

Le profil de perte de masse pour le α -ZrP peut être décomposé en quatre régions ((RT-140°C ; 140-400°C ; 400-520°C ; 520°-800°C). Comme vu précédemment la première région est généralement due à la désorption d'eau physisorbée et de la pyridine faiblement liée. Cependant pour la deuxième, la troisième et la quatrième région, une perte de masse totale de l'ordre de 7,52% et 6,76% pour le α -ZrP et γ -ZrP respectivement, cette perte de masse coïncide avec la présence de plusieurs pics endothermiques sur la courbe dTG, ce qui implique plusieurs désorptions successives de la pyridine pour les deux phases de zirconium. Finalement la quatrième région est principalement due à la déshydroxylation des groupements hydrogénophosphates et la décomposition de la pyridine.

La quantité totale intercalée au sein du α -ZrP (régions 2, 3 et 4) est estimée à environ 0,56 mol/mol et 0,42 mol/mol de solide déshydraté α -ZrP et γ -ZrP respectivement. Ces valeurs restent supérieures à celles obtenues dans le cas des oxydes lamellaires à base de Ta/Mo, Ta/W, Nb/Mo et Nb/W, ce qui implique un taux de site acide fort plus élevé pour les phosphates de zirconium en comparaison avec le HTaMoO₆, HTaWO₆, HNbMoO₆ et HNbWO₆.

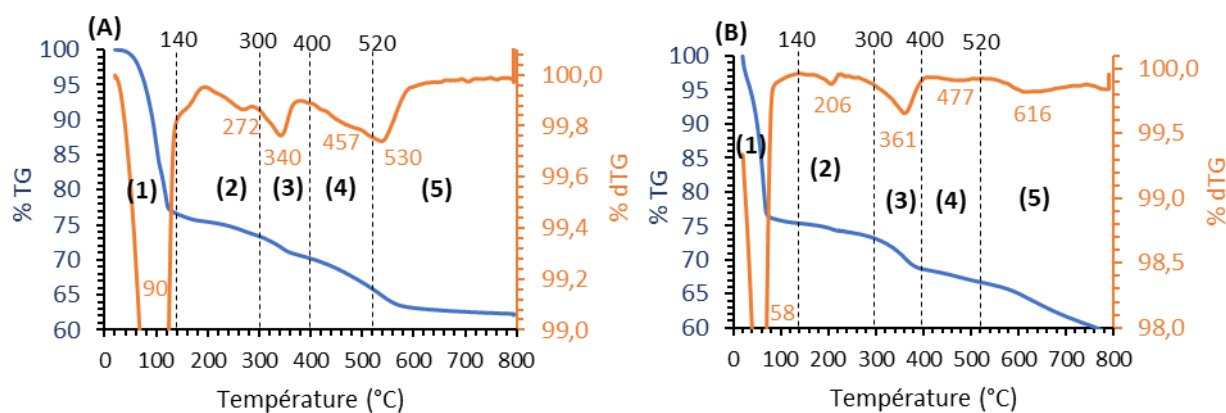


Figure 49: Analyse de perte de masse TG-dTG du α -ZrP (A) et γ -ZrP (B) après intercalation de pyridine.

Tableau 10: Quantification de la pyridine intercalée au sein de α -ZrP et γ -ZrP (B) avec Δn la quantité de pyridine adsorbée par mol du solide lamellaire correspondant

α -ZrP + Pyridine			γ -ZrP + pyridine		
Région	Température (°C)	Δn (mol/mol)	Région	Température (°C)	Δn (mol/mol)
1	RT-140	6	1	RT-140	5
2	140-300	0,18	2	140-300	0,11
3	300-400	0,18	3	300-400	0,21
4	400-520	0,2	4	400-520	0,1
n totale (pyridine chimisorbée)		0,56	n totale (pyridine chimisorbée)		0,42

En comparant le profil dTG des solides intercalés, on remarque une nette différence des températures de désorption de la pyridine entre les différents solides lamellaires. Concernant les phases de tantale une température maximale de désorption a été localisée aux alentours de 445°C pour le HTaWO₆ et 407°C pour le HTaMoO₆. Une différence similaire a été remarquée pour les phases à base de niobium : le HNbWO₆ présente une température maximale de désorption vers 420°C et le HNbMoO₆ vers 410°C. Ces résultats semblent indiquer d'une part la présence d'une acidité plus forte pour les phases à base de tungstène (HTaWO₆ et HNbWO₆) par rapport aux phases à base de Mo (HTaMoO₆ et HNbMoO₆) et d'autre part que le HTaWO₆ présente des sites acides plus fortes que le HNbWO₆. Concernant les phases de phosphate de zirconium, des températures de désorption maximale ont été remarquées vers 457° et 477°C pour le α -ZrP et γ -ZrP respectivement, ce qui peut indiquer la présence de quelques sites très forts par rapport au HTaWO₆ et HNbWO₆. D'après ces résultats on peut conclure que le γ -ZrP est probablement le solide contenant les sites acides les plus forts de l'ensemble des catalyseurs étudiés.

2.3 Caractérisation spectroscopique.

2.3.1 HTaMoO₆ et HTaWO₆.

Les spectres Raman des matériaux lamellaires HTaMoO₆ et HTaWO₆ avec la pyridine sont reportés sur les figures 50 et 51.

Dans cette étude, l'intercalation a été réalisée à température ambiante sans agitation. En prenant en compte les résultats obtenus précédemment par la DRX et l'ATG indiquant l'intercalation réussie de la pyridine, les spectres Raman comme illustré dans les deux figures, viennent confirmer les résultats précédents par des changements de position des bandes après l'ajout de la pyridine.

Aux fréquences élevées, les bandes intenses situées aux environs de 990 et 1030 cm⁻¹ dans le cas des deux solides lamellaires, sont attribuées aux modes de vibrations ν_1 et ν_{12} du cycle $\nu(\text{CCN})$. Ces modes restent inchangés après ajout de la pyridine, ce qui est expliqué par leur insensibilité à la présence des sites de Brønsted²⁵⁶. Cependant de nouvelles bandes sont apparues vers 1010 et 1017 cm⁻¹ dans le cas du HTaMoO₆ et HTaWO₆ respectivement. D'après les résultats publiés par Lu et al.²⁵⁶ et Ferwerda et al.²⁵⁷, l'adsorption de la pyridine sur des sites acides de Brønsted est accompagnée par le développement d'une bande vers 1010 cm⁻¹, alors que la bande est observée à 1020 cm⁻¹, lors d'une adsorption sur des sites de type Lewis. Pour HTaWO₆ (bande à 1017 cm⁻¹), on pourrait envisager la présence de sites de Lewis mais étant donné que les deux solides lamellaires HTaMoO₆ et HTaWO₆ présentent des caractéristiques intrinsèques similaires, les résultats obtenus semblent incohérents. Une différence similaire de position des nouvelles bandes a été observée pour le HNbMoO₆ et le HNbWO₆ vers 1012 et 1020 cm⁻¹¹⁵¹. Cela indique probablement que les phases W présentent des sites acides de Brønsted plus forts que ceux des phases au Mo.

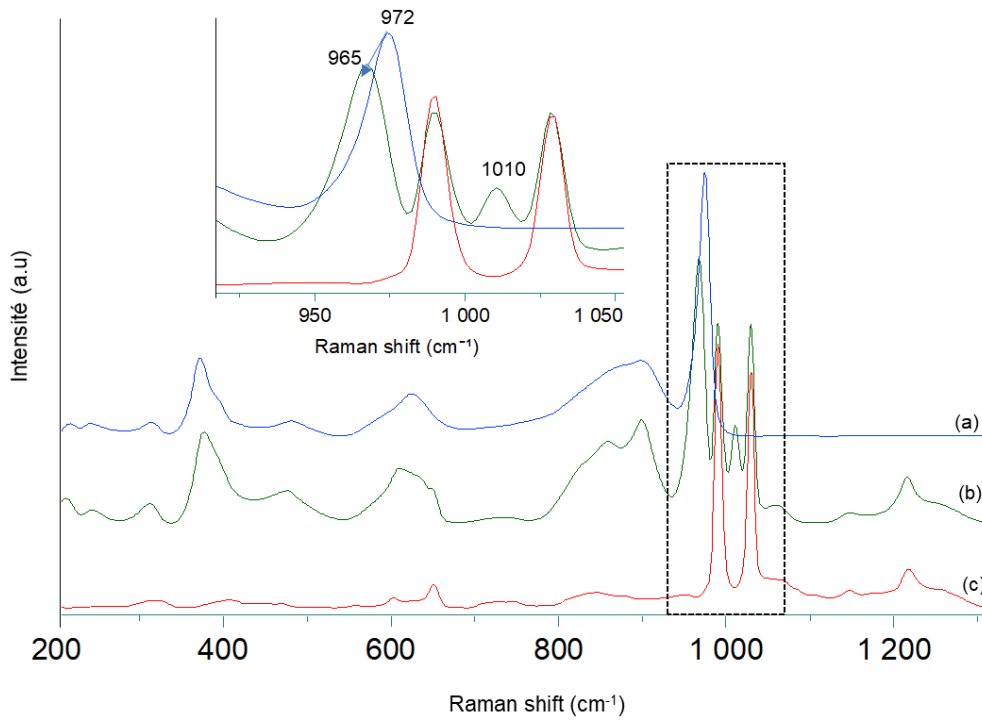


Figure 50: Spectres Raman d'intercalation du HTaMoO_6 avec la pyridine, (a) HTaMoO_6 , (c) Pyridine, (b) HTaMoO_6 +Pyridine.

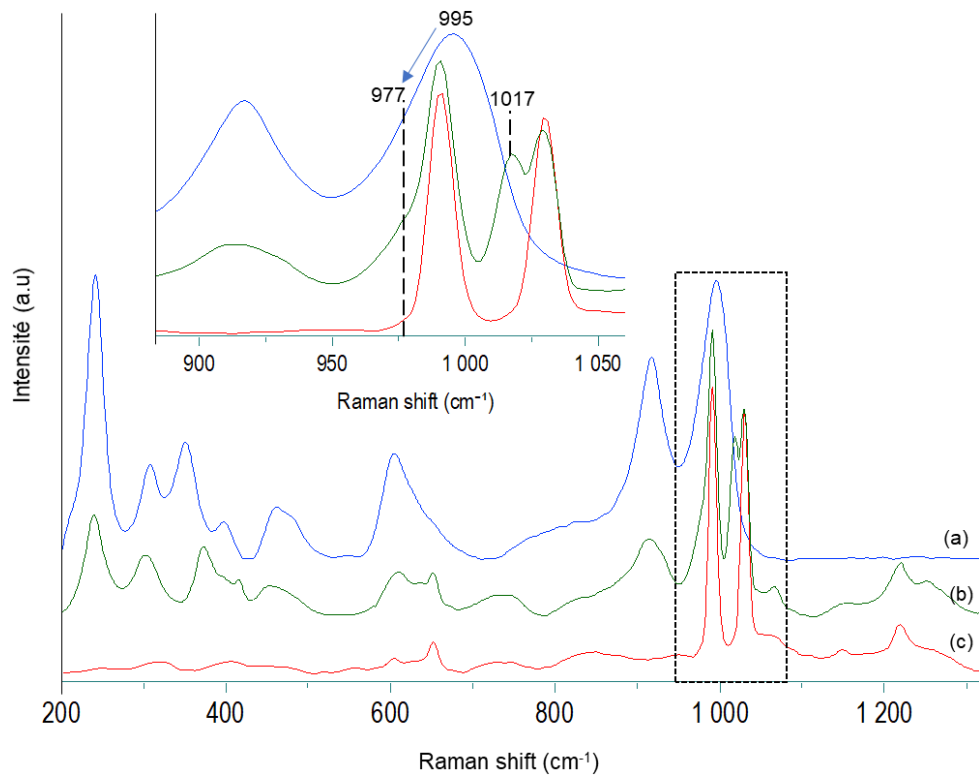


Figure 51: Spectres Raman d'intercalation du HTaWO_6 avec la pyridine, (a) HTaWO_6 , (c) Pyridine, (b) HTaWO_6 +Pyridine.

L'analyse par spectroscopie infrarouge des matériaux lamellaires permet d'identifier plus précisément les différents groupements chimiques, responsables de l'acidité de ces matériaux. Pour toutes les analyses spectroscopiques, 10 mg de ces échantillons en poudre ont été soigneusement mélangés à 20 mg de KBr, pour être pressés en pastilles. Les spectres présentés sur la figure 52 ont été obtenus à température ambiante sous air et sans aucun prétraitement. Après intercalation de la pyridine, plusieurs bandes ont été observées entre 1700 et 1400 cm^{-1} . Ils correspondent à la pyridine coordonnée aux différents sites acides des matériaux. Les bandes situées à 1635 ; 1531 ou 1535 et 1485 cm^{-1} , correspondent à la pyridine en interaction avec les sites de Brønsted (bande des ions pyridinium, PyH^+). La bande située à 1605 ou 1611 cm^{-1} , est attribuée à des sites en faible interaction avec le solide. Dans le cas de HTaWO_6 , on observe que cette bande est décalée vers les hauts nombres d'onde, parallèlement à l'apparition d'une faible bande à 1450 cm^{-1} caractéristique des sites acides de Lewis.

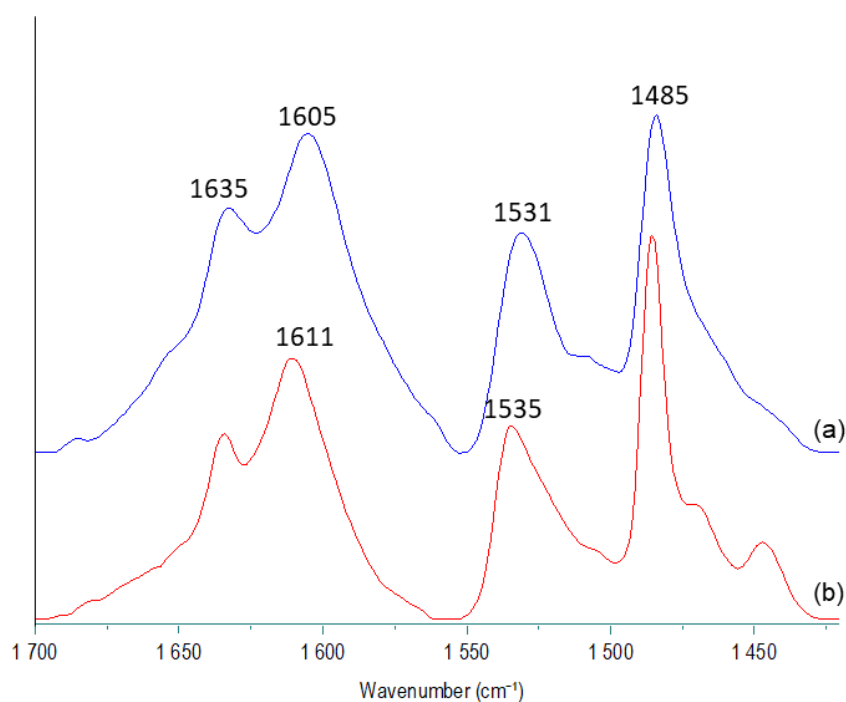


Figure 52: Spectres IR de $\text{HTaMoO}_6 + \text{Pyridine}$ (a) et de $\text{HTaWO}_6 + \text{pyridine}$ (b)

La comparaison des résultats des deux techniques de caractérisation Raman-IR, nous permet de conclure à la présence d'une acidité proche entre les deux solides lamellaires mais les bandes à plus haut nombre d'onde et la présence de sites de Lewis indiquent une acidité plus forte pour le HTaWO_6 .

2.3.2 Phosphate de zirconium (ZrP).

Les figures 53 et 54 présentent les résultats spectroscopiques de spectroscopie Raman pour les deux phases α -ZrP et γ -ZrP intercalées avec de la pyridine. Dans cette étude l'intercalation a été effectuée à température ambiante en phase liquide sans agitation.

Après intercalation au sein des deux phases, les modes de vibrations ν_1 et ν_2 du cycle $\nu(\text{CCN})$ sont restés inchangés après intercalation. Cependant plusieurs changements ont été observés sur les spectres Raman. Aux fréquences plus élevées, la bande intense situées aux environs de 1052 cm^{-1} relative au mode de vibration $\nu_s(\text{P-O})$ a été déplacée vers 1047 cm^{-1} dans le cas de α -ZrP alors qu'on n'observe aucun déplacement de cette bande pour γ -ZrP. De nouvelles bandes apparaissent également vers 1009 et 1013 cm^{-1} dans le cas de α -ZrP et γ -ZrP respectivement, à une position proche de celles observées pour HTaMoO_6 et HTaWO_6 . La différence de position entre les deux phases de zirconium indique la présence d'une acidité de type Brønsted relativement plus forte dans le cas de γ -ZrP et proche de celle du HTaMoO_6 .

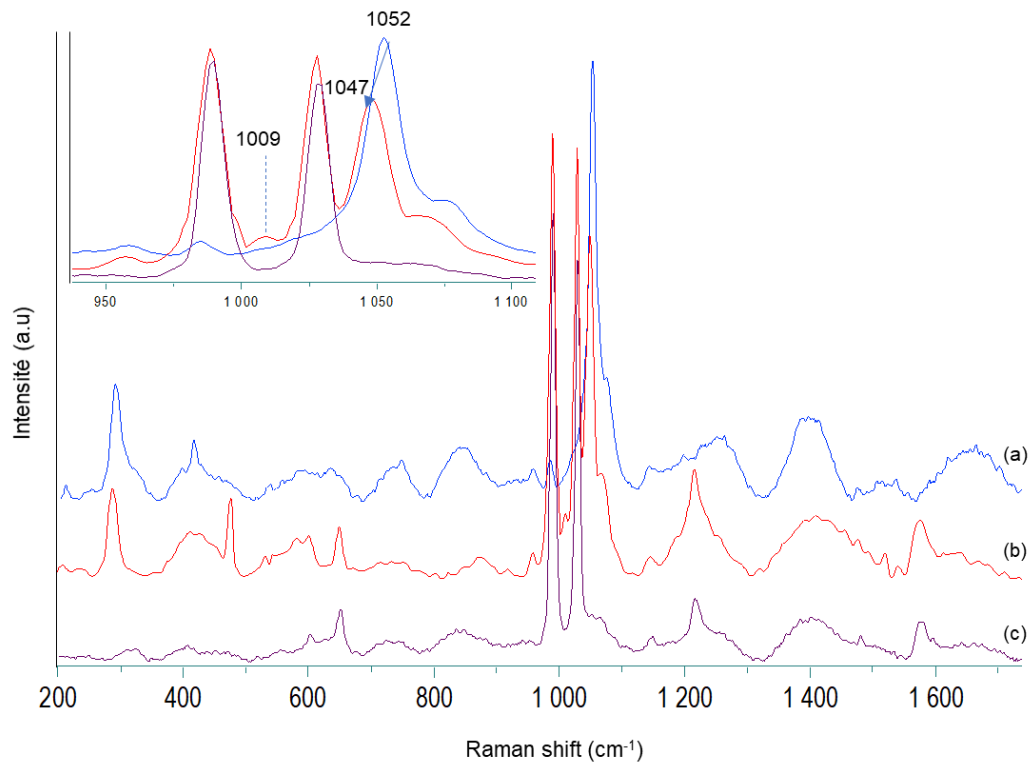


Figure 53: Spectres Raman d'intercalation du α -ZrP avec la pyridine, (a) α -ZrP, (c) Pyridine, (b) α -ZrP + Pyridine.

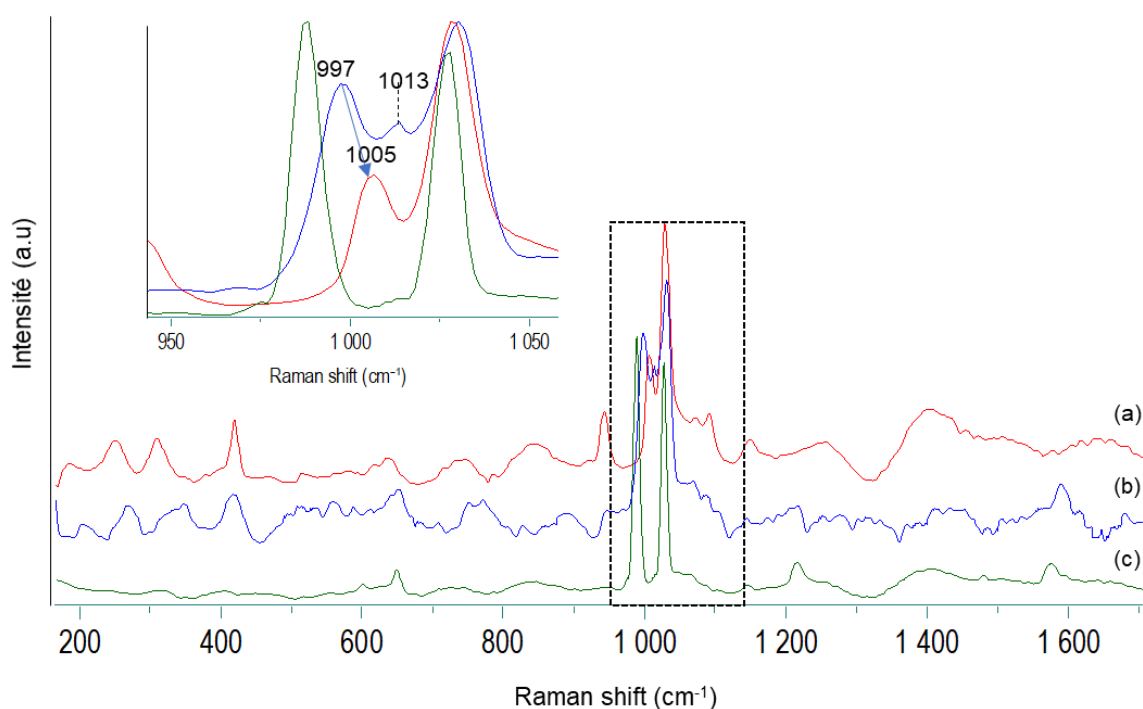


Figure 54: Spectres Raman d'intercalation du γ -ZrP avec la pyridine, (a) γ -ZrP, (c) Pyridine, (b) γ -ZrP +Pyridine.

Afin d'identifier plus précisément la nature des sites responsables de l'acidité de ces matériaux lamellaires, une analyse par spectroscopie infrarouge a été effectuée. Après intercalation du solide avec de la pyridine, le mélange a été dilué dans du KBr et pastillé pour être caractérisé.

Les résultats de la figure 55 présentent plusieurs bandes entre 1700 et 1400 cm^{-1} . L'interaction de la pyridine avec les sites acides de Brønsted a été identifiée par la présence de trois bandes spécifiques vers 1638, 1556, 1541 ou 1487 cm^{-1} pour le α -ZrP et γ -ZrP.

Il apparait également que la position des bandes relatives aux sites de Brønsted des deux phases de phosphate de zirconium est située vers des hauts nombres d'ondes par rapport aux phases HTaMoO₆ et le HTaWO₆. Ces résultats semblent indiquer la présence d'une acidité plus forte au sein des phases phosphatées que celle présente dans les phases de tantale.

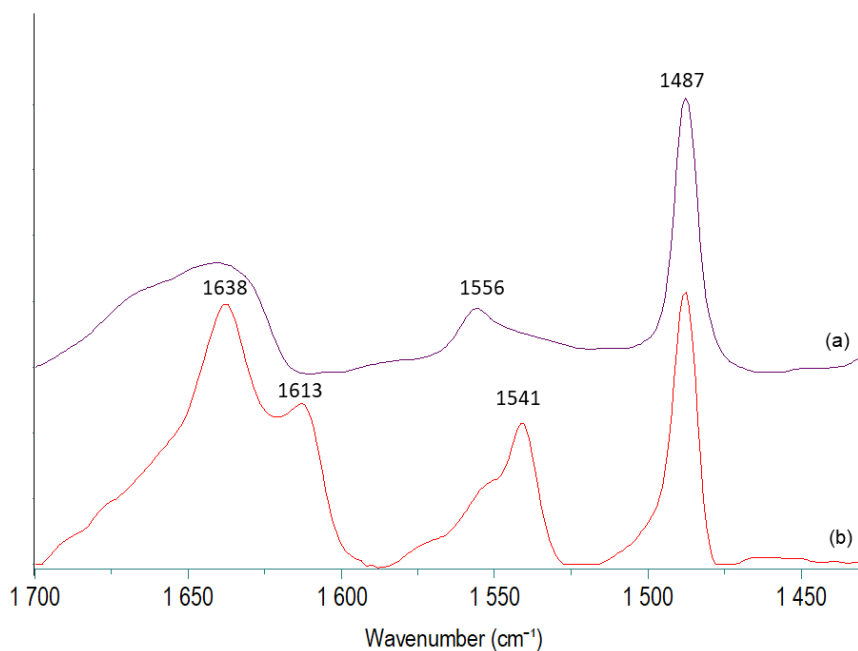


Figure 55: Spectres IR de α -ZrP + Pyridine (a) et de γ -ZrP + pyridine (b).

Ce type d'acidité relativement proche entre les différents solides lamellaires et déterminé suite aux résultats Raman-IR et ATG, nous permet de conclure sur le pouvoir effectif des phases de phosphate de zirconium pour l'intercalation et la protonation des alkylamines ou pyridine. Cependant ces solides se sont avérés très faiblement actifs dans la réaction de conversion du 2,5-HDO (chapitre 5). Pour cette raison, nous n'avons donc pas étudié leur pouvoir d'intercalation des alcools et diols de manière approfondie.

3 Intercalation des dérivés de la biomasse.

L'activité catalytique des oxydes lamellaires pour la conversion des dérivées de la biomasse est conditionnée par leurs pouvoir d'intercalation de ces composés organique. Durant notre étude, nous avons intercalé plusieurs chaines alcools à différents nombres de carbone tels que le 1-butanol, l'octanol, le 2,5-HDO et le 2-Methyl-2,4-pentanediol. Le choix de ces composés organiques à basicité faible, nous permettra par la suite de les discriminer et de comprendre l'activité catalytique des solides acides utilisés.

3.1 Intercalation à température ambiante.

3.1.1 Evolution structurale.

Une étude de l'évolution structurale après intercalation des composés organiques par le DRX reste essentielle et préliminaire afin de vérifier l'augmentation de la distance interlamellaire comme vu précédemment pour les alkylamines et la pyridine. L'étude a été réalisée dans des conditions douces, après l'ajout progressif de l'intercalant ; le mélange est resté à température ambiante pendant 1 semaine afin d'assurer l'intercalation maximale des composés organiques. Tous les oxydes lamellaires intercalés par la suite ont été séparés du mélange et séchés sous air pendant 24h avant d'être caractérisés.

Les figures 56 et 57, présentent les spectres Raman des différents échantillons intercalés avec du 1-butanol, Octanol, le 2.5-HDO, et le 2-methyl-2,4-pentanediol. L'ajout d'alcool modifie la position de la raie (001) vers des angles 2θ plus faibles mais l'évolution de la distance dépend de chaque espèce intercalée.

Pour les différents alcools intercalés sur HTaMoO₆, la raie (110) conserve la même position d'angle 2θ , ce qui confirme la préservation totale de la structure lamellaire. Les diffractogrammes représentés dans la figure 56, indiquent de façon générale le déplacement de la raie (001) vers les bas angles. Pour l'intercalation des alcools (1-butanol et octanol), la raie de diffraction aux bas angles a été déplacé de $6,56^\circ$ à $5,07^\circ$ et $3,50^\circ$ après addition du 1-butanol (C4) et octanol (C8), respectivement. Cela veut dire que l'augmentation de la distance interlamellaire dépend fortement du nombre de carbones de la chaîne moléculaire de l'alcool. Avec l'octanol, on remarque également, la présence de plusieurs nouveaux pics de réflexion moins intenses dans la région à bas angles. Cela indique l'évolution simultanée de l'ordre de structure après intercalation. Dans le cas des diols, la raie de diffraction à bas angles a été déplacé de $6,56^\circ$ à $5,52^\circ$ et $5,64^\circ$ dans le cas du 2-methyl-2,4-pentanediol et 2,5-hexanediol respectivement. On remarque que l'intercalation des diols a également eu lieu avec un Δd relativement faible par rapport à celui des alcools (butanol et octanol).

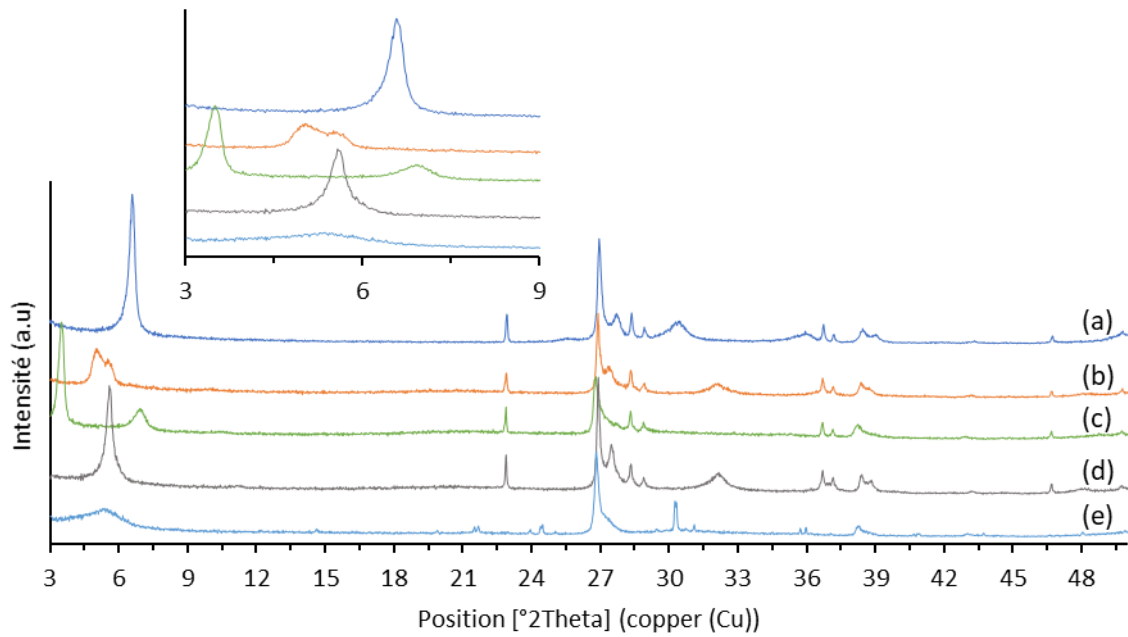


Figure 56: diffractogrammes X du HTaMoO₆ (a) avant et après intercalation à T ambiante avec du 1-butanol (b) ; de l'Octanol (c) ; du 2,5-HDO (d) ; du 2-methyl-2,4-pentane diol (e).

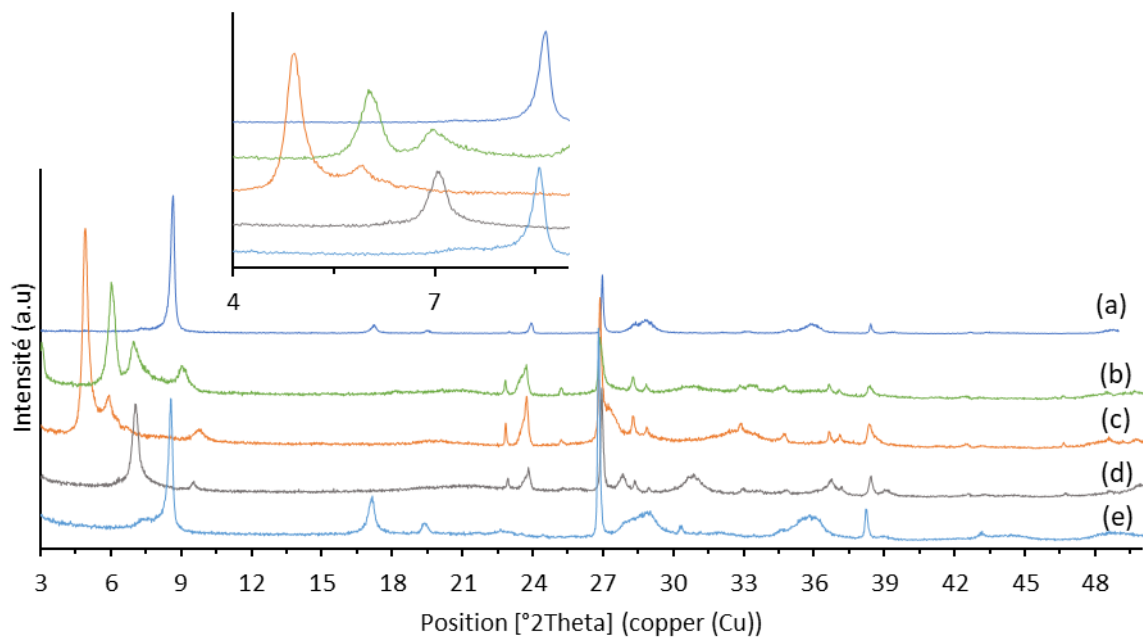


Figure 57: diffractogrammes X du HTaWO₆ (a) avant et après intercalation à T ambiante avec du 1-butanol (b) ; de l'Octanol (c) ; du 2,5-HDO (d) ; du 2-methyl-2,4-pentane diol (e).

Pour HTaWO₆, après ajout des alcools (1-butanol et octanol), la raie de réflexion a suivi la même évolution que celle observée pour HTaMoO₆. Le pic de réflexion a été déplacé à bas

angles avec l'augmentation du nombre de carbone de la chaîne alcool. Cette évolution est accompagnée par l'apparition de nouvelles raies de réflexion pour le 1-butanol et l'octanol identiques à ceux observés par le HTaMoO₆ intercalé avec l'octylamine. Contrairement aux mono alcools, les diols entraînent un déplacement faible dans le cas du 2,5-HDO et nul pour le 2-méthyl-2,4-pentanediol, ce qui indique l'absence de diffusion pour ce dernier. Ceci peut être expliqué par le diamètre cinétique supérieur de la molécule intercalée en comparaison avec la distance interlamellaire du solide pur HTaWO₆.

Les différentes distances interlamellaires avant et après intercalation des solides lamellaires calculés par affinement des diffractogrammes obtenus, en utilisant la méthode de Bail, sont présentés dans le tableau 11.

Tableau 11: *d*-interlamellaire avant et après intercalation du 1-butanol, octanol, 2,5-HDO et le 2-méthyl-2,4-pentanediol à température ambiante sur les tantalates.

Adsorbant	d-interlamellaire (Å)	
	HTaMoO ₆	HTaWO ₆
Solide Pur	13,51(3)	10,33(7)
1-butanol	17,63(7)	14,66(3)
1-octanol	25,31(0)	18,017(3)
2-méthyl-2,4-pentanediol	16,43(5)	10,33(9)
2,5-HDO	15,72(6)	12,46(5)

Par conséquent, l'intercalation complète des mono alcools a été clairement identifiée par l'évolution de l'espace interlamellaire pour le HTaMoO₆ et le HTaWO₆. Cependant, dans le cas des diols, l'intercalation devient plus faible, notamment avec le HTaWO₆. Ceci a été expliqué précédemment par la présence d'une faible distance interlamellaire. Un autre facteur peut également influencer cette intercalation, si le temps de diffusion est insuffisant pour l'adsorption de ces espèces chimiques volumineuses.

3.2 Intercalation à température élevée.

Afin de s'assurer d'avoir atteint le pouvoir d'intercalation maximale et pour favoriser l'intercalation des diols, les matériaux lamellaires HTaMoO₆ et HTaWO₆ ont été intercalés cette fois-ci à des températures plus élevées (80°C et 100°C) pendant 24h avant d'être comparés et caractérisés par Raman et DRX.

3.2.1 Evolution structurale de HTaMoO₆.

La figure 58 montre l'intercalation des alcools sur HTaMoO₆. Comme le montre la figure, même à température élevée (80°C) on retrouve la présence de plusieurs pics de réflexion à bas angle dans le cas de l'octanol, ce qui confirme que l'intercalation se poursuit à 80°C. Cependant la raie (001) a été déplacée selon le nombre de carbone (C4 → C8) progressivement, de 6,64° à 5,57° et 3,47° après ajout du 1-butanol et octanol respectivement. La position de la raie (001) est aussi modifiée avec la température après ajout d'octanol, avec une variation d'angle $\Delta\theta$ qui passe de 3,04° pour une température ambiante à 3,2° pour 80°C. Après intercalation du 2,5-HDO la position de la (001) évolue également en fonction de la température pour passer de 5,66° à température ambiante à 5,54° à 80°C. En revanche pour le 2-méthyl-2,4-pentanediol, l'insertion diminue quand la température augmente. Ceci peut être dû au temps de réaction plus court (24 h) que celui utilisé à température ambiante (1 semaine).

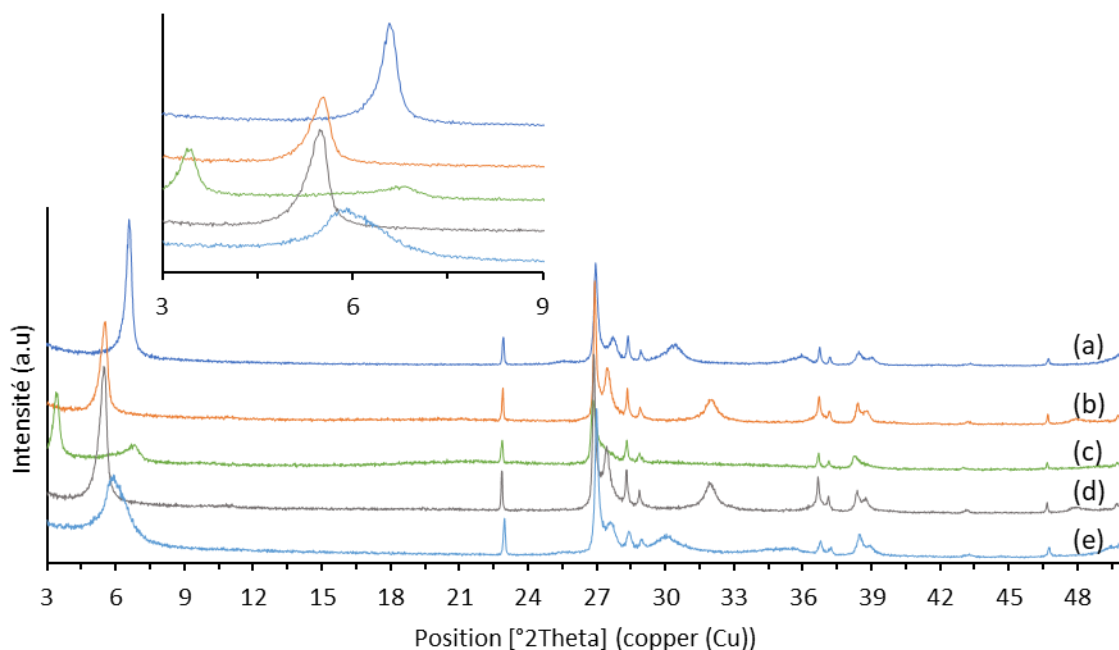


Figure 58: diffractogrammes X du HTaMoO₆ (a) avant et après intercalation à 80°C avec du 1-butanol (b) ; Octanol (c) ; 2,5-HDO (d) ; 2-methyl-2,4-pentanediol (e).

L'évolution de la structure de HTaMoO₆ à 100°C a également été évaluée et présentée dans la figure 59. Le processus d'intercalation est similaire à celui utilisé à 80°C. Après ajout d'alcools, la raie (001) est à nouveau déplacée vers des angles plus faibles, confirmant l'augmentation de l'espace interlamellaire. Après intercalation d'octanol, on observe un déplacement de la raie (001) d'un angle 2θ de 3,55° à température ambiante vers 3,47° à 80°C et vers 3,34° à 100°C. Inversement pour l'intercalation du 1-butanol et du 2-methyl-2,4-pentanediol, la raie (001) reste quasiment à la même position aux différentes températures d'intercalation. L'intercalation du 2,5-HDO a également été améliorée en augmentant la température pour passer de 5,66° à température ambiante vers 5,54° à 80°C et vers 5,34° à 100°C avec $\Delta\theta$ totale de 0,3°. Les observations confirment donc l'augmentation de l'espacement interlamellaire pour l'intercalation d'octanol et de 2,5-HDO.

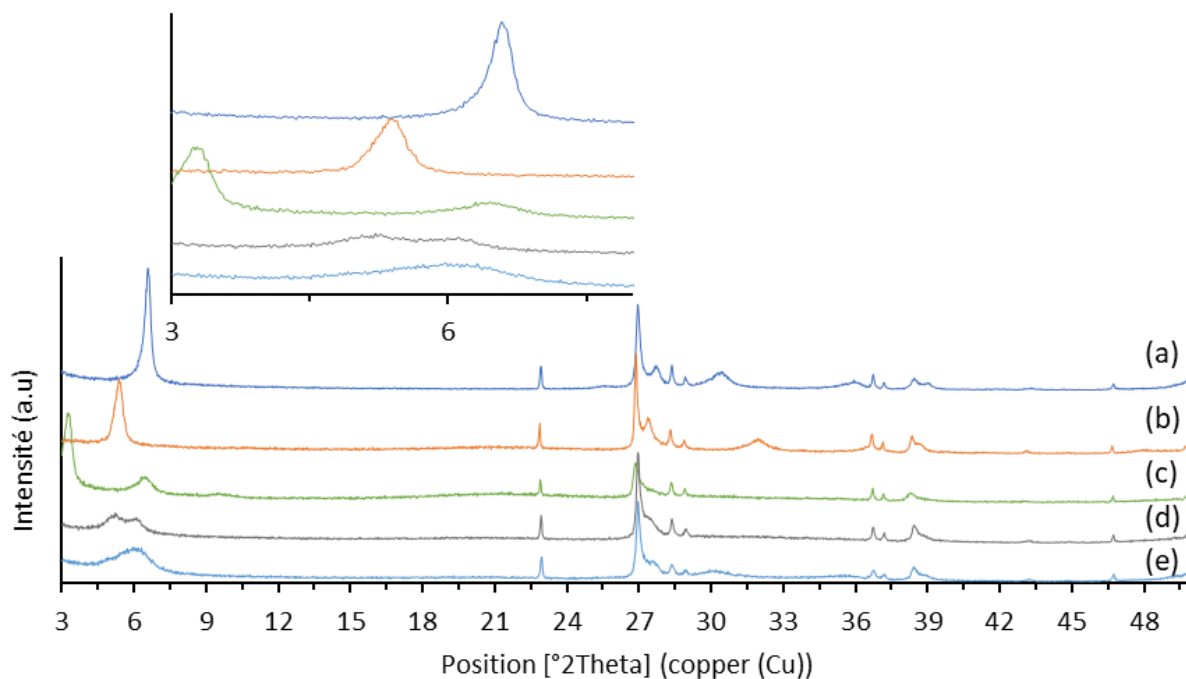
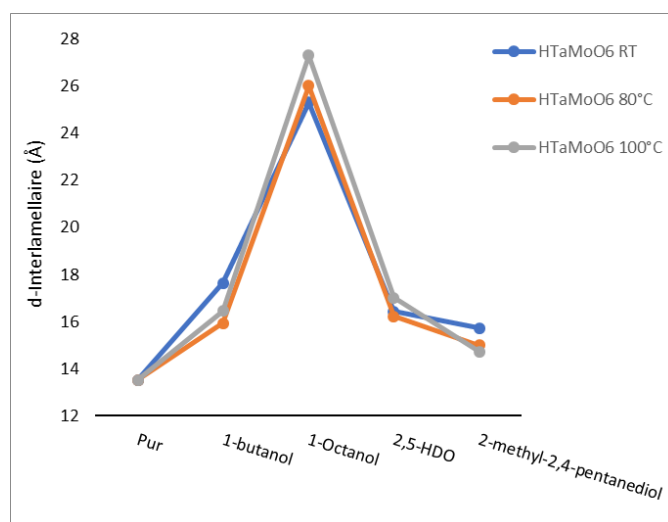


Figure 59: diffractogrammes X du HTaMoO₆ (a) avant et après intercalation à 100°C avec du 1-butanol (b) ; Octanol (c) ; 2,5-HDO (d) ; 2-methyl-2,4-pentanediol (e)

Tableau 12: d-interlamellaire avant et après intercalation du HTaMoO₆ avec le 1-butanol, octanol, 2,5-HDO et le 2-methyl-2,4-pentanediol à 80°C et 100°C.

Adsorbant	d-interlamellaire (Å) HTaMoO ₆	
	80°C	100°C
Solide Pur	13,51(3)	
1-butanol	15,93(2)	16,45(6)
1-octanol	26,02(3)	27,30(6)
2-methyl-2,4-pentanediol	14,98(8)	14,71(2)
2,5-HDO	16,22(1)	17,01(0)



3.2.2 Evolution structurale de HTaWO₆.

L'intercalation du HTaWO₆ avec les alcools (1-butanol / Octanol) et les diols (2,5-HDO et 2-methyl-2,4-pentanediol) aux deux températures 80 et 100°C est présentée dans les figures 60 et 61.

A 80°C, les diffractogrammes présentés dans la figure 60, révèlent le changement de l'espace interlamellaire après addition du 1-butanol ou d'octanol, ce changement suit la même tendance que le HTaMoO₆ : en augmentant le nombre de carbone, la distance interlamellaire du solide augmente. La même chose a été remarquée pour le 2,5-HDO. Cependant pour le 2-methyl-2,4-pentanediol, deux pics ont été observés dont l'un coïncide parfaitement avec celui de la phase non intercalée à une position de $2\theta = 8,56^\circ$ et le deuxième de faible intensité positionné à un angle 2θ plus faible égal à $7,26^\circ$. Cela indique qu'une faible quantité a été intercalée au sein du HTaWO₆ ; comme indiqué précédemment, cela peut être dû au temps court choisi pour cette intercalation.

A 100°C, l'ensemble des alcools et diols continue à s'intercaler comme illustré sur la figure 61. La raie (001) se déplace très légèrement vers les bas angles comparé à 80°C.

On observe ainsi un effet positif de la température sur l'intercalation au sein du HTaWO₆ notamment dans le cas des diols. Cependant on constate également une plus grande difficulté à intercaler dans le HTaWO₆ comparé au HTaMoO₆.

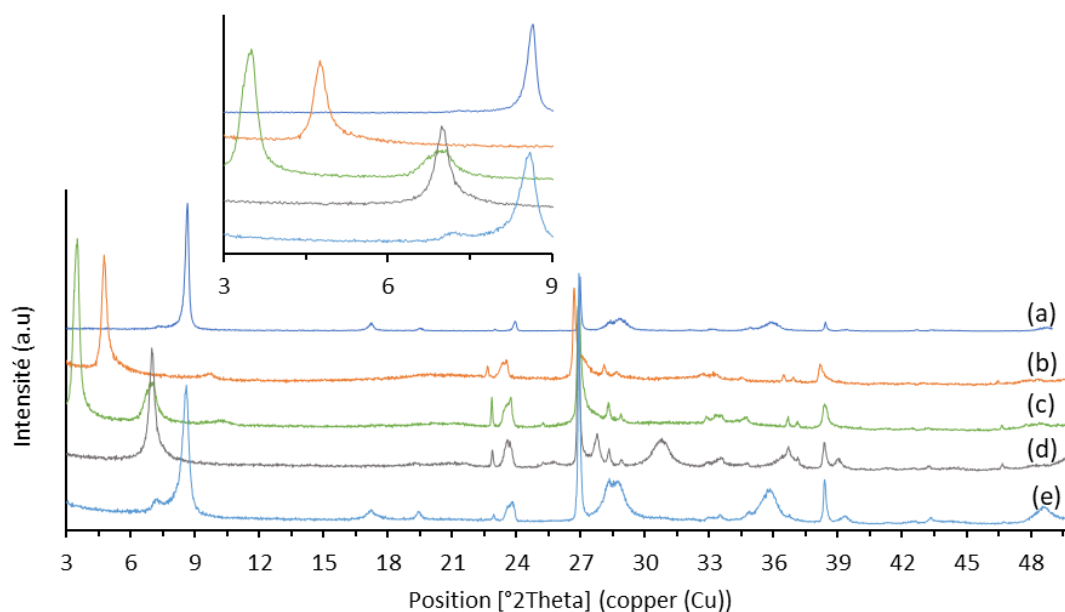


Figure 60: diffractogrammes X du HTaWO₆ (a) avant et après intercalation à 80°C avec du 1-butanol (b) ; Octanol (c) ; 2,5-HDO (d) ; 2-methyl-2,4-pentanediol (e).

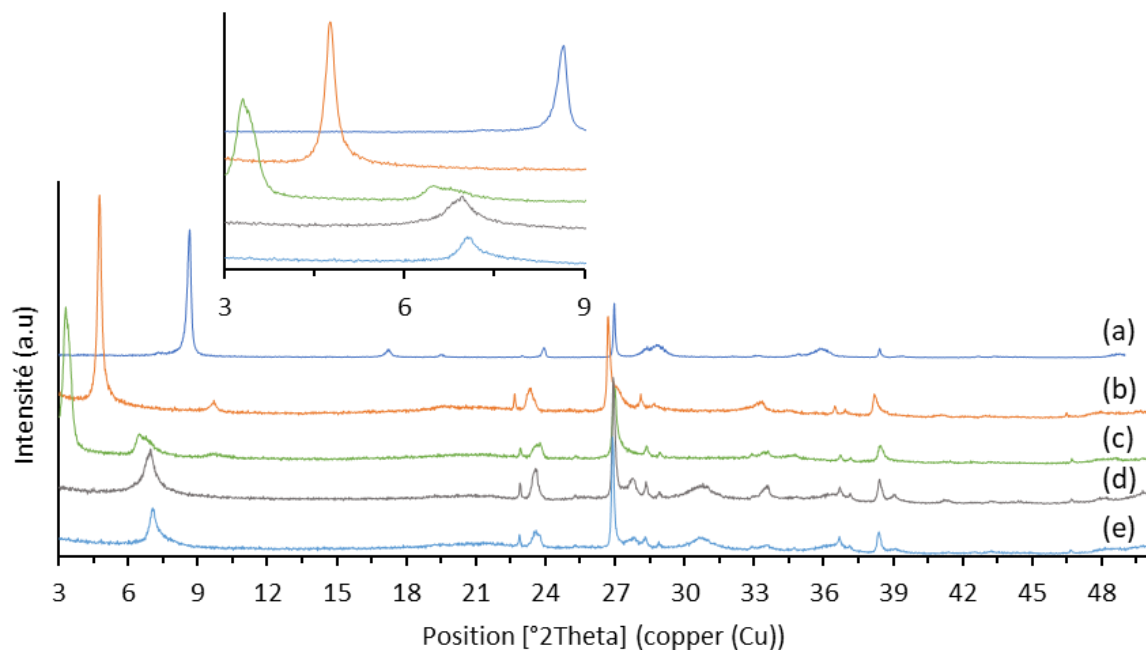
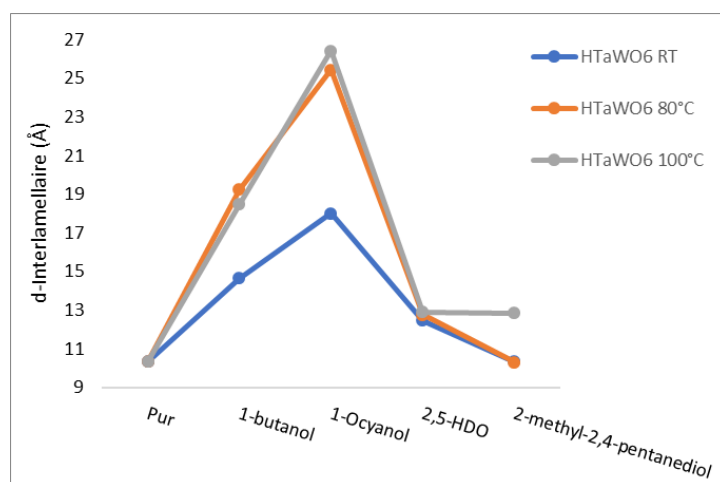


Figure 61: diffractogrammes X du HTaWO₆ (a) avant et après intercalation à 100°C avec du 1-butanol (b) ; Octanol (c) ; 2,5-HDO (d) ; 2-methyl-2,4-pentanediol (e).

Tableau 13: d-interlamellaire avant et après intercalation du HTaWO₆ avec le 1-butanol, octanol, 2,5-HDO et le 2-methyl-2,4-pentanediol à 80°C et 100°C.

Adsorbat	d-interlamellaire (Å) HTaWO ₆	
	80°C	100°C
Solide Pur	10,33(7)	
1-butanol	19,23(5)	18,46(2)
1-octanol	25,44(7)	26,41
2-methyl-2,4-pentanediol	10,32(3)	12,84(2)
2,5-HDO	12,77	12,91



La Figure 62 évalue l'impact de l'intercalation sur la structure des tantalates pour les alcools linéaires ou les diols. L'intercalation des diols se faisant difficilement, on a comparé les valeurs après adsorption à 100°C. Les courbes et les équations sont à considérer avec

précaution du fait de l'utilisation de deux seules molécules à chaque fois, mais elles permettent d'avoir une comparaison entre les solides.

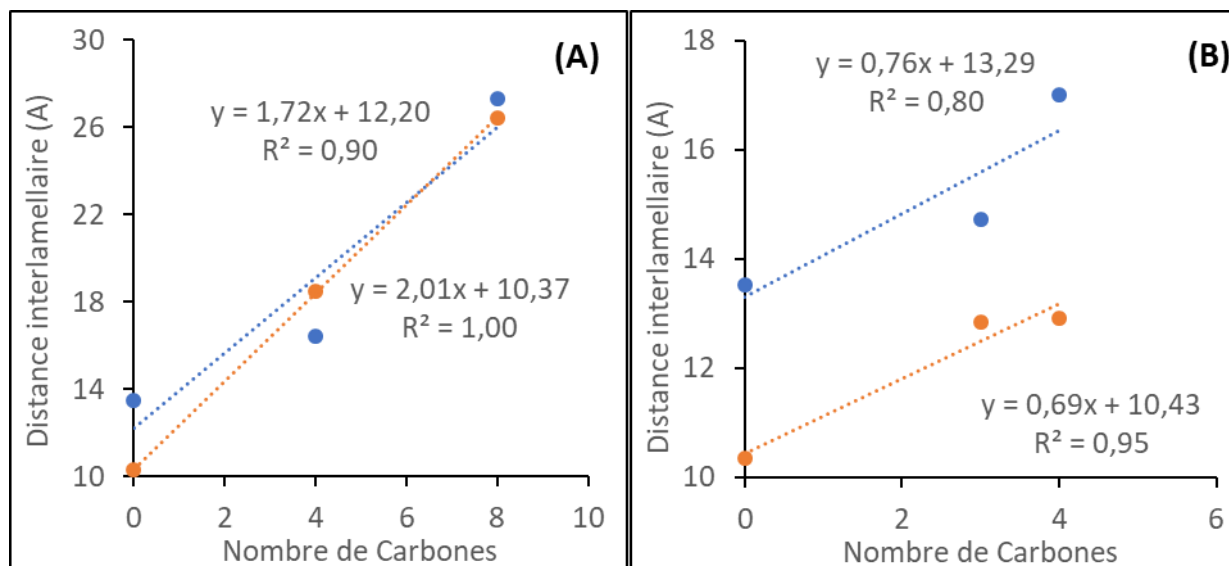


Figure 62: Evolution des distances interlamellaires après intercalation de n-alcool (A) ou de diol (B) à 100°C sur HTaMoO₆ (bleu) et HTaWO₆ (orange).

En présence des alcools butanol et octanol, on observe que les pentes des droites sont proches de 1,7 à 2 Å/Carbone. Ces valeurs indiquent une intercalation en bi-couches pour les deux solides avec des angles par rapport aux plans lamellaires égaux à 42 et 52° pour HTaMoO₆ et HTaWO₆ respectivement.

Pour l'intercalation des diols, on a tracé la distance interlamellaire en fonction de la longueur de chaîne carbonée uniquement comprise entre les deux fonctions alcool. Dans ce cas, on obtient pour les deux solides des pentes proches de 0,8 Å/Carbone, malgré un médiocre alignement des points. Contrairement à l'intercalation des monoalcools, cette valeur indique une intercalation en monocouche et des angles par rapport aux plans lamellaires égaux à 37 et 33° pour HTaMoO₆ et HTaWO₆ respectivement.

Malgré le nombre limité de points expérimentaux, ces valeurs sont comparables aux résultats de Rogez et coll.²⁵⁸ sur Bi₂SrTa₂O₉. Dans cette étude, l'intercalation des alcools linéaires et des diols diffère également avec une intercalation en bicouche pour les monoalcools et une intercalation en monocouche pour les diols linéaires terminaux de longueur de chaîne ≥ 4 carbones. Sur nos solides, l'intercalation des monoalcools donne lieu

à des angles différents qui peuvent être liés à la différence entre ces matériaux (environ 40° par rapport à la normale aux plans contre 19° sur Bi₂SrTa₂O₉). Concernant les diols, les molécules utilisées diffèrent car dans notre cas elles sont ramifiées et les fonctions alcools sont positionnées en milieu de chaîne, ce qui questionne la longueur de chaîne effective du 2-méthyl-2,4-pentanediol. Néanmoins, les valeurs calculées d'angle par rapport à la normale sont très proches (environ 55° par rapport à la normale aux plans contre 51° sur Bi₂SrTa₂O₉).

Il est également intéressant de noter que l'adsorption des diols dans l'étude de Rogez et coll.²⁵⁸ nécessitait la pré-insertion d'une amine avant réaction avec les diols pour faciliter leur échange. Sur nos oxydes lamellaires protonés (en l'absence des volumineux cations bismuth ou strontium), l'intercalation des diols semble donc pouvoir s'effectuer sans cette étape préliminaire.

3.3 Caractérisation spectroscopique.

3.3.1 HTaMoO₆ et HTaWO₆.

Une caractérisation vibrationnelle par spectroscopie Raman en phase liquide a été mise au point pendant la thèse pour observer et examiner directement les modifications subies par les oxydes lamellaires lorsqu'ils sont mis en contact avec les différents alcools et diols. Cette méthodologie consiste à concentrer suffisamment le solide immergé dans le liquide en dessous de la sonde Raman à différentes températures (RT, 80°C et 100°C) dans un pilulier sans agitation. Il est à noter également que dans certains cas le solide a été caractérisé sous le microscope Raman après sa séparation du milieu réactionnel afin de suivre facilement son évolution en fonction des températures d'intercalation.

Les spectres Raman des oxydes lamellaires HTaMoO₆ et HTaWO₆ intercalés à température ambiante sont présentés dans les figures 63 et 64 respectivement.

A température ambiante, des déplacements négligeables des pics du solide sont observés après intercalation des différents alcools et diols au sein des deux oxydes lamellaires, sauf pour le 1-butanol pour lequel des variations notables des positions des bandes ont été observées dès le premier contact avec le liquide. Ces bandes attribuées au solide ν (M=O) (M = Mo, W) et ν (Ta=O) ont été déplacées de 972 et 899 à 966 et 896 cm⁻¹ et à 971 et 896 après intercalation du 1-butanol et 2-méthyl-2,4-pentanediol au sein du HTaMoO₆.

Cependant pour le l'octanol et le 2,5-HDO aucun déplacement de ces bandes n'a été observé. Pour le HTaWO₆ après intercalation du 1-butanol, les bandes ont été déplacées de 993 et 917 cm⁻¹ à 985 et 911 cm⁻¹ avec un très faible déplacement pour les autres alcools.

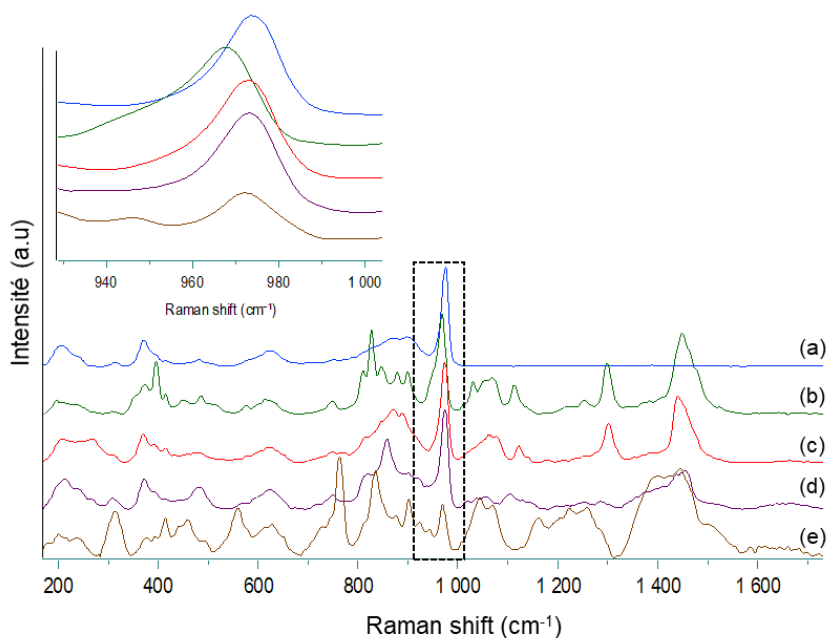


Figure 63: Spectres Raman d'intercalation à température ambiante du HTaMoO₆ (a) avec 1-butanol (b), l'octanol (c), 2,5-HDO (d) et 2-methyl-2,4-pentanediol (e).

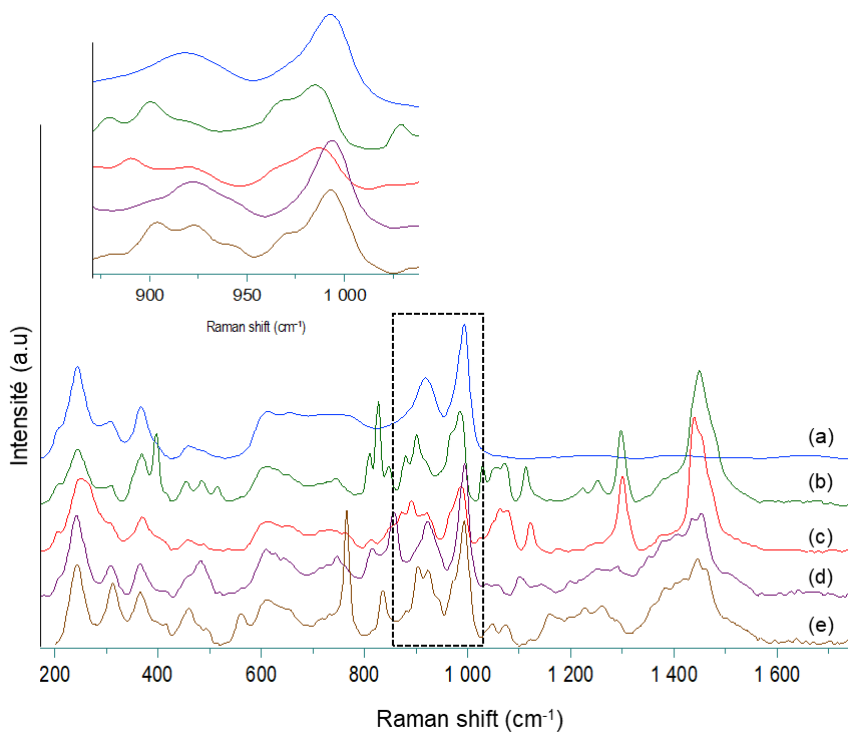


Figure 64: Spectres Raman d'intercalation à température ambiante du HTaWO₆ (a) avec 1-butanol (b), l'octanol (c), 2,5-HDO (d) et 2-methyl-2,4-pentanediol (e).

Les spectres Raman des échantillons HTaMoO₆ et HTaWO₆ intercalés à différentes températures sont présentés dans les figures 65 à 68.

A 80°C, les spectres Raman présentent des bandes larges dans la région 900-1000 cm⁻¹ attribués aux oxydes lamellaires. Ces bandes sont observées avant intercalation vers 973 cm⁻¹ (Mo=O) et à 900 cm⁻¹ pour Ta=O. Après intercalation la position de la bande Mo=O des solides HTaMoO₆ est déplacée vers 981, 987, 976 et 982 cm⁻¹ avec le 1-butanol, Octanol, 2,5-HDO et 2-methyl-2,4-pentanediol respectivement. De même, la bande Ta=O est déplacée vers les bas nombres d'onde. Concernant l'intercalation du HTaWO₆ à 80°C, deux bandes sont observées pour ν (W=O) lors de l'intercalation du 1-butanol, à 987 et 967 cm⁻¹, ce qui peut être expliqué par la présence de deux types d'acidités différentes. De plus les bandes W=O et Ta=O ont légèrement été déplacées par rapport à la bande (Mo=O). De larges bandes sont parfois observées vers les hauts nombres d'ondes entre 1500 et 1700 cm⁻¹. Ces bandes correspondent aux bandes du carbone graphitique lorsque le produit organique intercalé se décompose sous l'effet du laser. La présence de ces bandes a d'ailleurs été accompagnée par l'apparition de taches noires sur la poudre du catalyseur spécifiquement après analyse par microscopie du Raman, ce qui confirme la présence du dépôt de carbone.

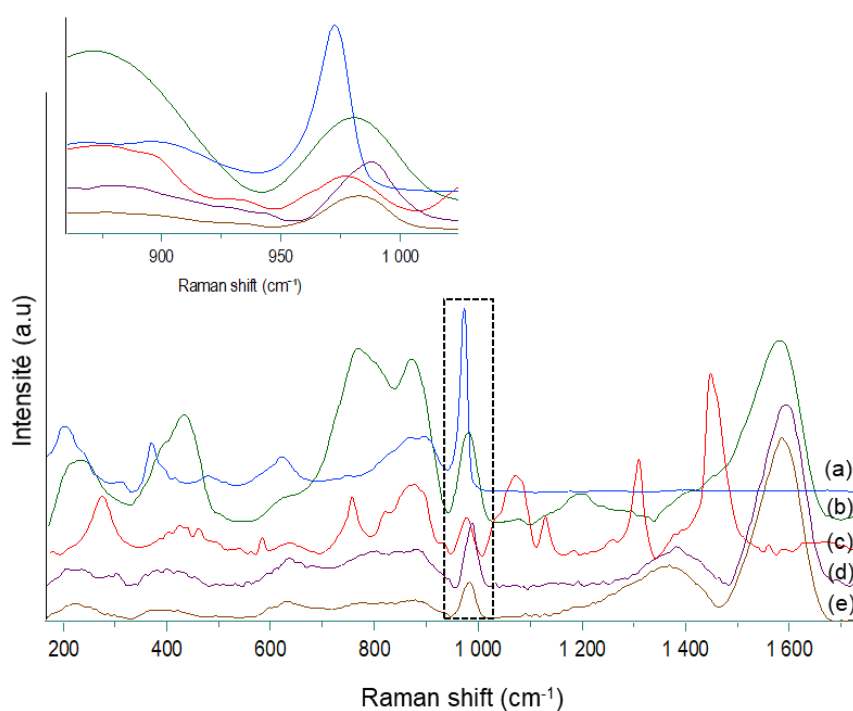


Figure 65: Spectres Raman d'intercalation à 80°C du HTaMoO₆ (a) avec le 1-butanol (b), l'octanol (c), 2,5-HDO et 2-methyl-2,4-pentanediol (e).

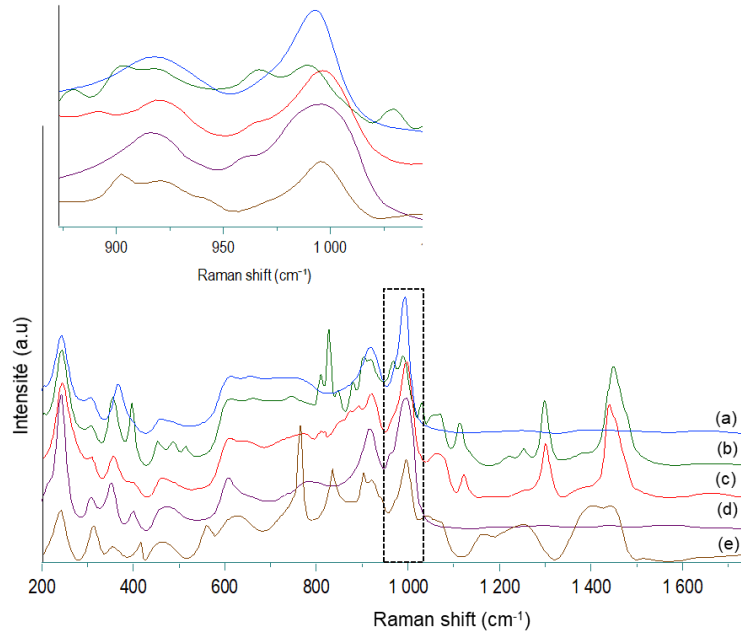


Figure 66: Spectres Raman d'intercalation à 80°C du HTaWO₆ (a) avec le 1-butanol (b), l'octanol (c), 2,5-HDO et 2-méthyl-2,4-pentanediol (e).

A température d'intercalation de 100°C, la bande du solide $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ continue de se déplacer vers les hauts nombres d'onde pour se positionner vers 980 et 987 cm^{-1} dans le cas d'octanol et 2-méthyl-2,4-pentanediol, tandis que pour le 1-butanol et le 2,5-HDO, la bande $\text{Mo}=\text{O}$ ne change pas par rapport à 80°C. De même, nous constatons toujours la présence de deux bandes ($\text{W}=\text{O}$) après intercalation du 1-butanol au sein du HTaWO₆. Le faible déplacement de cette bande après intercalation des alcools et diols, indique une faible expansion. Cette observation semble indiquer que les catalyseurs à base de W présentent une capacité d'intercalation faible par rapport aux molybdates lamellaires.

Les résultats obtenus peuvent être rapprochés de ceux proposés par Fayad et al.¹⁵¹ qui avaient démontré un très faible déplacement des pics $\nu(\text{M}=\text{O})$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$) et $\nu(\text{Nb}=\text{O})$ après intercalation du 2,5-HDO à température ambiante. Lors de l'intercalation à température élevée les bandes $\text{Mo}=\text{O}$ et $\text{Nb}=\text{O}$ du solide HNbMoO₆ ont subi plusieurs changements. A 80°C la bande $\text{Mo}=\text{O}$ a été déplacée de 972 à 984 et 985 cm^{-1} après intercalation de l'éthanol et du propanol respectivement. Pour le 2,5-HDO, deux pics ($\text{Mo}=\text{O}$) ont été observés à 979 et 1000 cm^{-1} . Cela a été expliqué par l'intercalation différenciée des fonctions alcool. La bande $\nu(\text{Nb}=\text{O})$ a connu également un élargissement avec un décalage vers les nombres d'ondes inférieurs. Des résultats similaires ont été observés après intercalation du d'alcools à 100°C dans le cas du HNbMoO₆. L'ensemble de ces résultats obtenus pour le HNbMoO₆,

HNbWO_6 , HTaMoO_6 et HTaWO_6 garantissent l'intercalation au sein des oxydes lamellaires et plus spécifiquement avec les groupements organiques $\text{M}_2=\text{O}$ et $\text{M}_1=\text{O}$ ($\text{M}_2=\text{Mo}, \text{W}$) ($\text{M}_1=\text{Nb}, \text{Ta}$). L'intercalation est généralement liée à l'acidité et la distance interlamellaire de chaque solide.

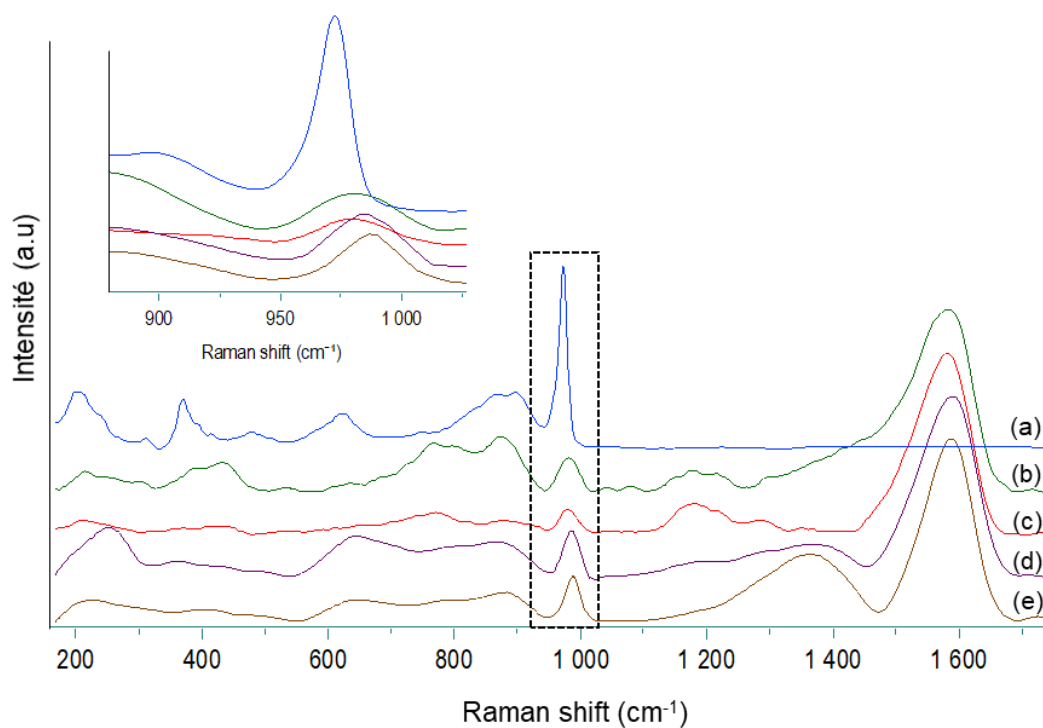


Figure 67: Spectres Raman d'intercalation à 100°C du HTaMoO_6 (a) avec 1-butanol (b), l'octanol (c), 2,5-HDO et 2-methyl-2,4-pentanediol (e).

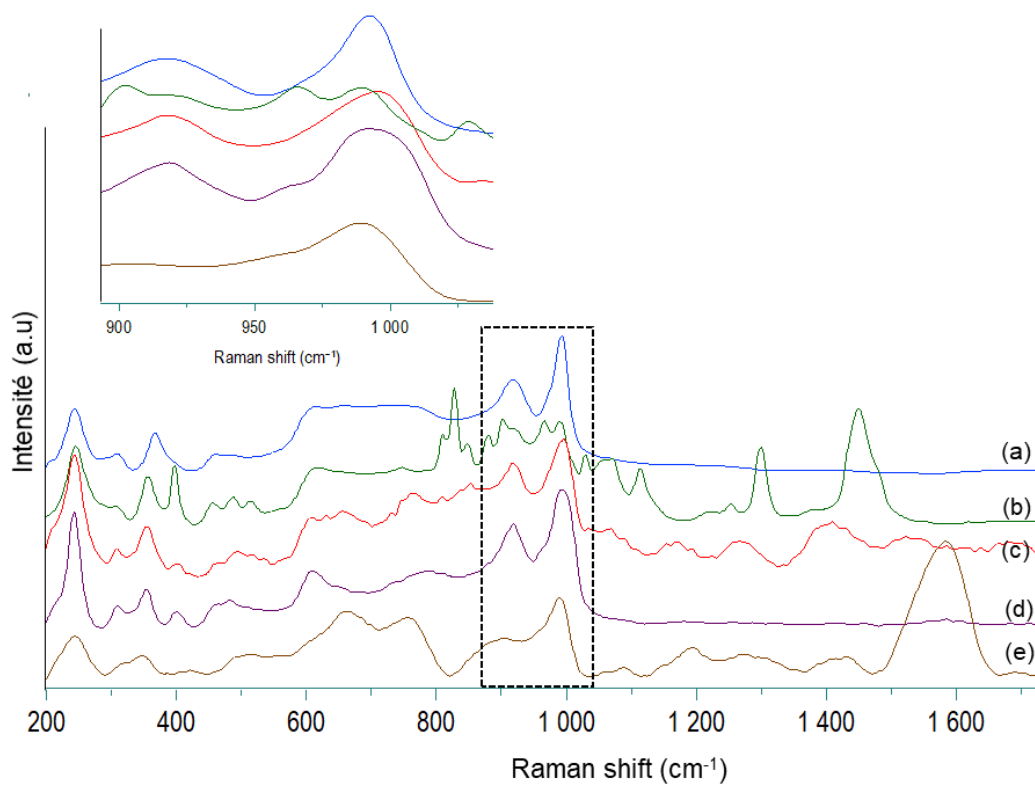


Figure 68 Spectres Raman d'intercalation à 100°C du HTaWO₆ (a) avec 1-butanol (b), l'octanol (c), 2,5-HDO et 2-méthyl-2,4-pentanediol (e).

Une attention particulière a été accordée à l'intercalation du 2,5-HDO, qui a été étudiée à différentes températures pendant des temps de contact plus courts afin de pouvoir identifier les espèces adsorbées dans les couches interlamellaires en fonction de l'évolution des oxydes solides.

Les spectres des figures 69 et 70 ont été obtenus par intercalation du 2,5-HDO au sein du HTaMoO₆ et HTaWO₆.

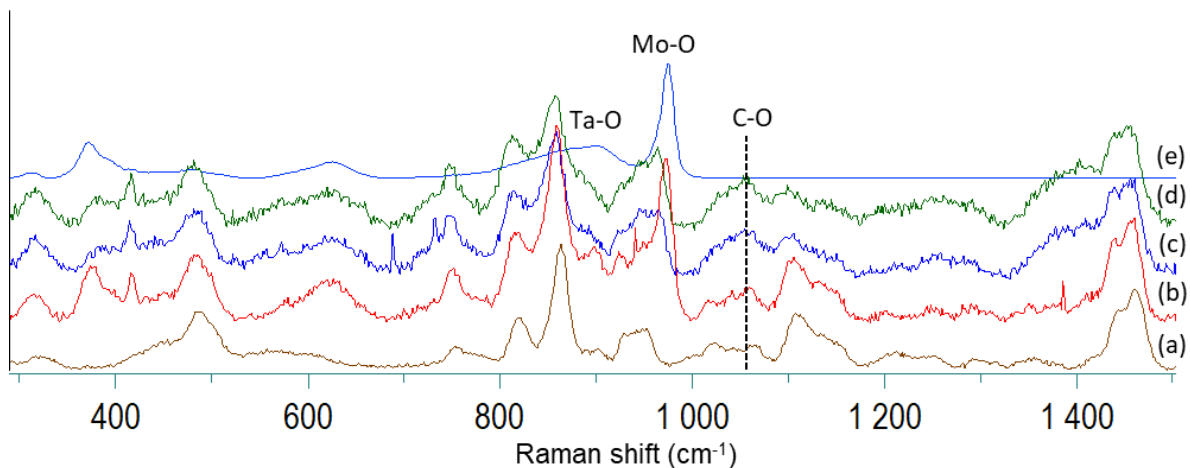


Figure 69: Spectres Raman d'intercalation à température ambiante du 2,5 HDO (a) dans le HTaMoO₆ (e) pendant 15 min à 60°C (b), à 80°C (c) et à 100°C (d).

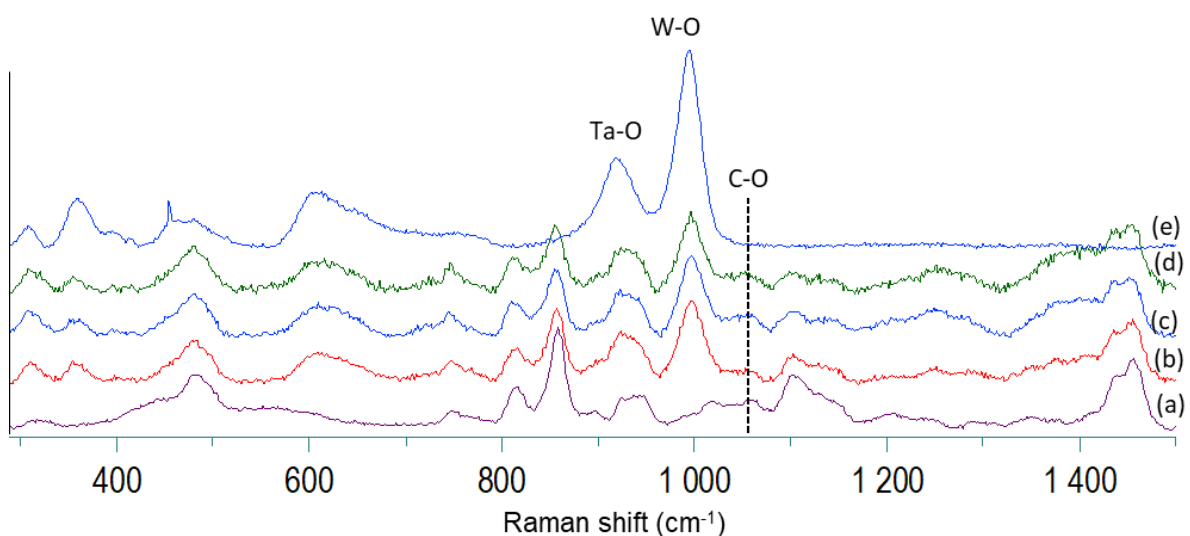


Figure 70: Spectres Raman d'intercalation à température ambiante du 2,5 HDO (a) dans le HTaWO₆ (e) pendant 15 min à 60°C (b), à 80°C (c) et à 100°C (d).

L'évolution des spectres Raman a révélé un changement dans la région autour de 1050 cm⁻¹, en comparaison avec le 2,5-HDO pur. Il apparaît que l'intensité de cette bande augmente en fonction de la température d'intercalation pour le HTaMoO₆ comme le montre la figure 69. Cette bande a été attribuée par Voytovich et al.²⁵⁹ à l'élongation de la liaison C-O du groupement alcool. Cette modification d'intensité a été reliée directement au changement de

polarisabilité de la liaison C-O après greffage de cette dernière au feuillet du solide lamellaire, ce qui induit la transformation de la liaison C-O-H vers C-O-M (M= Mo/W). L'intercalation des alcools dans l'espace interlamellaire s'effectue donc par formation de groupement chimique n-alcooxy lié de manière covalente aux surfaces des feuillets constituant le réseau lamellaire.

3.3.2 Phosphate de zirconium (ZrP).

Les phosphates de zirconium intercalées α -ZrP et γ -ZrP avec le 2,5-HDO ont également été analysées par spectroscopie Raman à température ambiante, les résultats sont présentés dans les figures 71 et 72.

L'intercalation du 2,5-HDO entraîne une modification de la position des bandes des solides. Pour le α -Zr, les spectres montrent clairement des décalages des vibrations $\nu_{as}(\text{P-O})$, $\nu_s(\text{P-O})$ et $\nu_s(\text{P-OH})$ vers des fréquences moins élevées après ajout du 2,5-HDO, qui sont passés de 1077 et 1140 cm^{-1} pour $\nu_{as}(\text{P-O})$; 1052 cm^{-1} pour le $\nu_s(\text{P-O})$; 985 et 960 cm^{-1} pour le $\nu_s(\text{P-OH})$ à 1068 et 1047 cm^{-1} pour $\nu_{as}(\text{P-O})$; à 1048 cm^{-1} ; à 981 et 955 cm^{-1} . Ces changements sont dus à la différence de la liaison hydrogène établie entre les groupements OH du solide et l'eau ou le diol intercalé. La force de cette bande liaison hydrogène formée avec l'eau et le diol peut influencer la position des bandes^{260,261}.

Concernant le γ -ZrP, après ajout du 2,5-HDO nous remarquons une diminution brutale des pics accompagnée d'un chevauchement des pics du solide avec ceux du liquide ce qui complique l'analyse du spectre Raman.

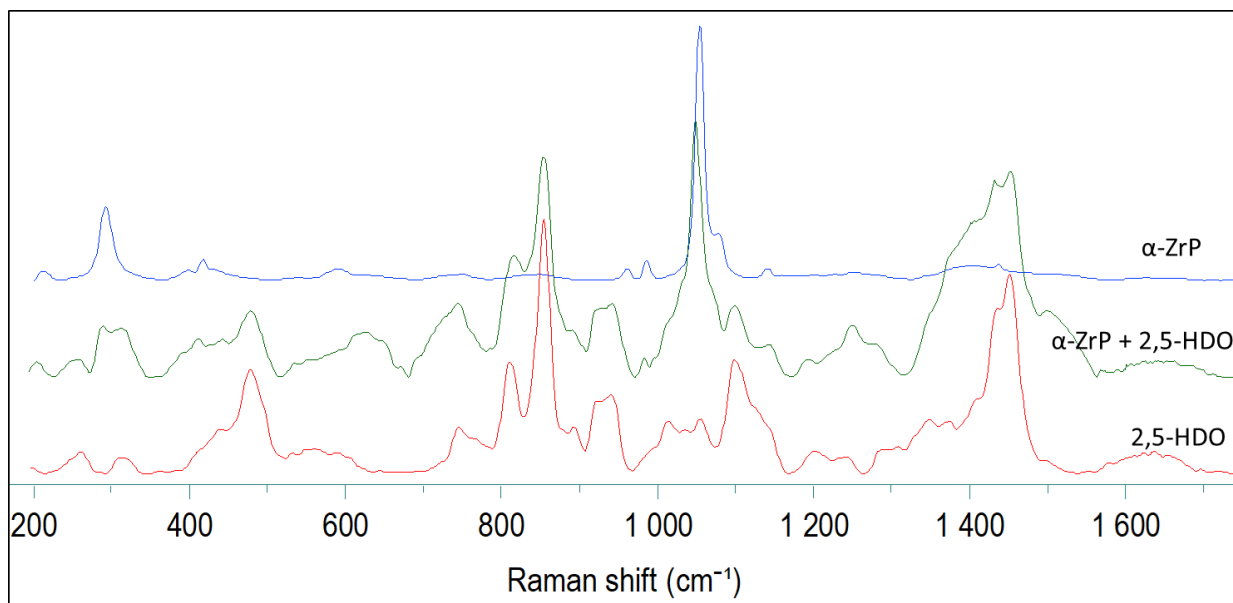


Figure 71: Spectres Raman du α -ZrP à température ambiante avant et après intercalation du 2,5-HDO.

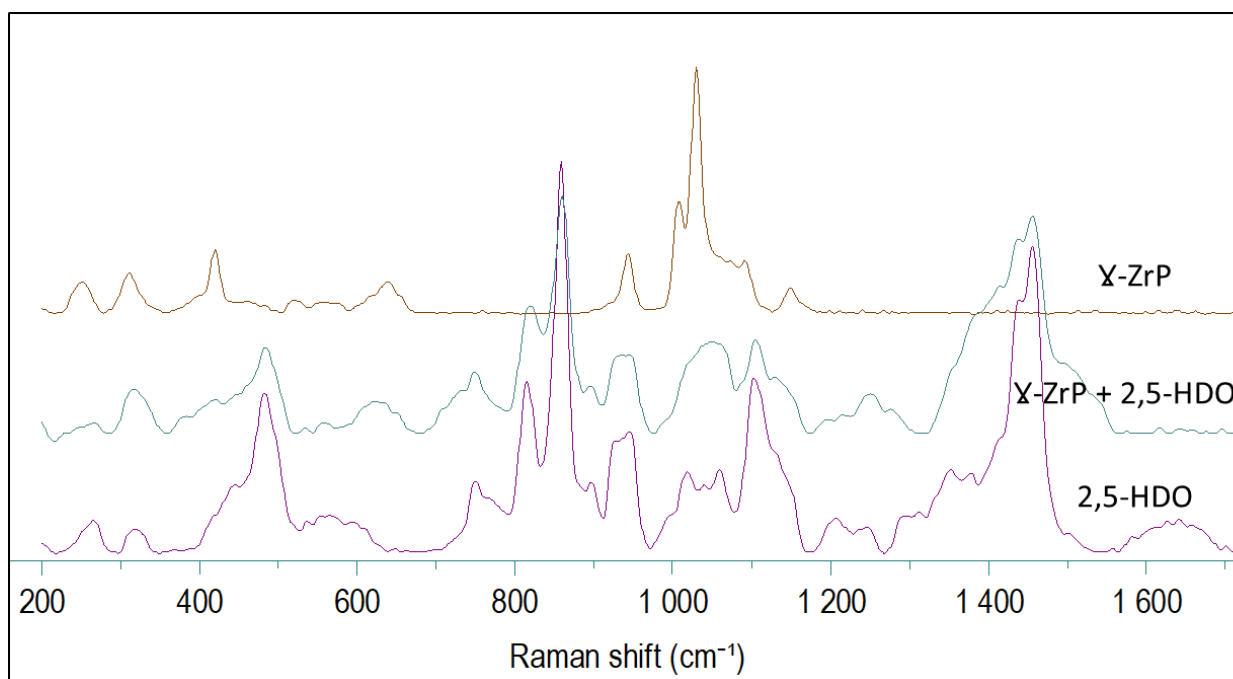


Figure 72: Spectres Raman du γ -ZrP à température ambiante avant et après intercalation du 2,5-HDO.

Tableau 14: Position des bandes Raman (cm^{-1}) de α -ZrP avant et après intercalation du 2,5-HDO à température ambiante.

Vibration	$\nu_{\text{as}}(\text{P-O})$	$\nu_{\text{s}}(\text{P-O})$	$\nu_{\text{s}}(\text{P-OH})$	$\delta(\text{O-P-O}) + \delta(\text{O-P-OH})$
α -ZrP $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1077 1140	1052	985 960	365-421
α -ZrP $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 2,5-HDO	1068 1147	1048	981 955	365-421

4 Conclusion.

Dans ce chapitre, une étude du processus d'intercalation a été menée sur l'ensemble des catalyseurs protonés présenté dans le chapitre précédent (HTaMoO_6 et HTaWO_6), ainsi que les phases de phosphate de zirconium (α -ZrP et γ -ZrP). Une première partie de cette étude a été destinée à l'intercalation des composés organiques basiques à température ambiante : les n-alkylamines tels que le n-butylamine, 1,4-diaminobutane, l'octylamine et la pyridine. La deuxième partie a été réservée à l'étude de l'intercalation des alcools et diols (1-butanol et octanol, 2-methyl-2,4-pentanediol et 2,5-hexanediol) dans les oxydes lamellaires à base de Ta/Mo et Ta/W à différentes températures. La caractérisation par DRX et l'analyse ATG ont permis de confirmer et quantifier l'intercalation des espèces organiques dans l'espace interlamellaire.

L'ensemble des oxydes lamellaires peut intercaler les différentes n-alkylamines. Ceci a été identifié par le déplacement de la raie de réflexion (002) vers les bas angles 2θ qui indique l'évolution de l'espacement. De plus, on remarque un lien direct entre l'évolution de l'espacement interlamellaire et le nombre de carbone des chaînes n-alkylamine intercalées. Cette expansion des feuillets se traduit par la perturbation des bandes des solides lamellaires, et plus spécifiquement les bandes (Ta=O) et (Mo/W=O). Cette perturbation est généralement due aux interactions établies entre les groupement chimiques constituant les feuillets et les fonctions basiques des composés organiques intercalés. L'intercalation de ces différents composés organiques dépend fortement du pouvoir d'intercalation et du type d'acidité présent dans les solides lamellaires. Grâce à la faible basicité de la pyridine, cette molécule

a été utilisée comme sonde basique capable de distinguer l'acidité des différents matériaux. Pour γ -ZrP, la bande (002) a faiblement été déplacée avec une diminution d'intensité des pics de réflexion, qui peut s'expliquer par une substitution totale des molécules d'eau initialement intercalées par la pyridine. Ce résultat a été confirmé par l'analyse thermogravimétrique. Pour l'ensemble des autres oxydes lamellaires, la DRX a indiqué l'évolution de la distance interlamellaire après intercalation. Les analyses spectroscopiques menées sur le HTaMoO₆ et le HTaWO₆, ont montré également des perturbations toujours au niveau des bandes Ta=O et Mo/W=O avec l'apparition d'un nouveau pic à une position différente entre les deux oxydes lamellaires, ce qui s'explique par la présence d'une acidité différente entre le HTaWO₆ et le HTaMO₆.

Afin de mieux comprendre la différence de l'activité catalytique entre le HTaMoO₆ et le HTaWO₆ et de la comparer à ceux déjà étudiés par Fayad et al¹⁵¹. Nous avons suivi l'intercalation de plusieurs chaînes alcools à différents nombres de carbone tels que le 1-butanol, l'octanol, le 2,5-HDO et le 2-Methyl-2,4-pentanediol. Pour le 1-butanol et l'octanol l'intercalation s'effectue pour les deux oxydes lamellaires. Cependant pour les diols, l'intercalation est faible ou nulle pour HTaWO₆ à l'inverse de HTaMoO₆ même à des températures d'intercalation élevées. Pour les phases au niobium, cette différence a été expliquée par le diamètre cinétique supérieur de la molécule intercalée en comparaison avec la distance interlamellaire du solide au tungstène. Une caractérisation spectroscopique en phase liquide a été mise au point afin d'observer et d'examiner les catalyseurs directement en contact du liquide. De faibles déplacements des pics des solides ont été remarqués pour le HTaWO₆ par rapport au HTaMoO₆. Cependant, à des températures plus élevées, le déplacement devient beaucoup plus important et plus particulièrement pour le HTaWO₆.

Concernant les phosphates de zirconium, une étude d'intercalation à température ambiante du 2,5-HDO au sein des deux phases α -ZrP et γ -ZrP a également été étudiée. Plusieurs changements ont été constatés après l'ajout du réactif au solide α -ZrP, notamment en position des bandes P-O et P-OH. Cependant, pour la phase γ -ZrP, les bandes du solide deviennent moins intenses et non identifiables, ce qui complique leur suivi après intercalation. De plus, ces solides ont en fait montré une activité catalytique envers les alcools bien plus faible que celle de HTaMoO₆, HTaWO₆, HNbMoO₆ et HNbWO₆ (voir chapitre 5). Pour cela, nous ne les avons pas étudiés de façon aussi approfondie.

5 Références.

- (1) Zhou, H.; Smith, D. W. Advanced Technologies in Water and Wastewater Treatment. *Can. J. Civ. Eng.* **2001**, *28* (S1), 49–66. <https://doi.org/10.1139/100-091>.
- (2) Auge, J.; Scherrmann, M.-C. *Chimie verte: Concepts et applications*; EDP Sciences, 2017.
- (3) Lam, M. K.; Lee, K. T.; Mohamed, A. R. Homogeneous, Heterogeneous and Enzymatic Catalysis for Transesterification of High Free Fatty Acid Oil (Waste Cooking Oil) to Biodiesel: A Review. *Biotechnology Advances* **2010**, *28* (4), 500–518. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.03.002>.
- (4) Chouhan, A. P. S.; Sarma, A. K. Modern Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production: A Comprehensive Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2011**, *15* (9), 4378–4399. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.112>.
- (5) Guan, W.; Tsang, C.-W.; Lin, C. S. K.; Len, C.; Hu, H.; Liang, C. A Review on High Catalytic Efficiency of Solid Acid Catalysts for Lignin Valorization. *Bioresource Technology* **2020**, *298*, 122432. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122432>.
- (6) Makshina, E. V.; Dusselier, M.; Janssens, W.; Degrève, J.; Jacobs, P. A.; Sels, B. F. Review of Old Chemistry and New Catalytic Advances in the On-Purpose Synthesis of Butadiene. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (22), 7917–7953. <https://doi.org/10.1039/C4CS00105B>.
- (7) Mansir, N.; Taufiq-Yap, Y. H.; Rashid, U.; Lokman, I. M. Investigation of Heterogeneous Solid Acid Catalyst Performance on Low Grade Feedstocks for Biodiesel Production: A Review. *Energy Conversion and Management* **2017**, *141*, 171–182. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.07.037>.
- (8) Onda, A.; Ochi, T.; Yanagisawa, K. Selective Hydrolysis of Cellulose into Glucose over Solid Acid Catalysts. *Green Chem.* **2008**, *10* (10), 1033. <https://doi.org/10.1039/b808471h>.
- (9) Tagusagawa, C.; Takagaki, A.; Hayashi, S.; Domen, K. Characterization of HNbWO₆ and HTaWO₆ Metal Oxide Nanosheet Aggregates As Solid Acid Catalysts. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (18), 7831–7837. <https://doi.org/10.1021/jp900525a>.
- (10) Fayad, G. Characterization of Lamellar or Nanostructured Materials Based on Transition Metal Oxides for Liquid Phase Catalysis. These de doctorat, Normandie, 2018. <https://www.theses.fr/2018NORMC253> (accessed 2022-11-23).
- (11) Wang, T.; Ide, M. S.; Nolan, M. R.; Davis, R. J.; Shanks, B. H. Renewable Production of Nylon-6,6 Monomers from Biomass-Derived 5-Hydroxymethylfurfural (HMF). *energy environ focus* **2016**, *5* (1), 13–17. <https://doi.org/10.1166/eef.2016.1190>.
- (12) Carai, M. A. M.; Colombo, G.; Reali, R.; Serra, S.; Mocci, I.; Castelli, M. P.; Cignarella, G.; Gessa, G. L. Central Effects of 1,4-Butanediol Are Mediated by GABAB Receptors via Its Conversion into g-Hydroxybutyric Acid. *European Journal of Pharmacology* **2002**, *7*.
- (13) Mears, D. E.; A.D, E.; Kirk-Othmer. *Encyclopedia of Chemical Technology*. **2014**.
- (14) Fisher, W. D.; VanPeppen, J. F.; Kirk-Othmer. *Encyclopedia of Chemical Technology*. **2000**.
- (15) Werle, P.; Morawietz, M.; Lundmark, S.; Sörensen, K.; Karvinen, E.; Lehtonen, J. Alcohols, Polyhydric. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; John Wiley & Sons, Ltd, 2008. https://doi.org/10.1002/14356007.a01_305.pub2.
- (16) Baur, K. G.; Fischer, R.; Pinkos, R.; Stein, F.; Rust, H.; Breitscheidel, B. Process for Preparing 1,6 Hexanediol with a Level of Purity over 99%. US6008418A, December 28, 1999. <https://patents.google.com/patent/US6008418A/en> (accessed 2022-11-20).

- (17) Van de Vyver, S.; Román-Leshkov, Y. Emerging Catalytic Processes for the Production of Adipic Acid. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3* (6), 1465–1479. <https://doi.org/10.1039/C3CY20728E>.
- (18) He, J.; Burt, S. P.; Ball, M.; Zhao, D.; Hermans, I.; Dumesic, J. A.; Huber, G. W. Synthesis of 1,6-Hexanediol from Cellulose Derived Tetrahydrofuran-Dimethanol with Pt-WO_x/TiO₂ Catalysts. *ACS Catal.* **2018**, *8* (2), 1427–1439. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03593>.
- (19) Buntara, T.; Noel, S.; Phua, P. H.; Melián-Cabrera, I.; de Vries, J. G.; Heeres, H. J. Caprolactam from Renewable Resources: Catalytic Conversion of 5-Hydroxymethylfurfural into Caprolactone. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (31), 7083–7087. <https://doi.org/10.1002/anie.201102156>.
- (20) Jiayue, H.; Kefeng, H.; George W, H. New Catalytic Strategies for α,ω -Diols Production from Lignocellulosic Biomass. *Faraday Discussions* **2017**, *202*, 247–267. <https://doi.org/10.1039/C7FD00036G>.
- (21) Koso, S.; Furikado, I.; Shima, A.; Miyazawa, T.; Kunimori, K.; Tomishige, K. Chemoselective Hydrogenolysis of Tetrahydrofurfuryl Alcohol to 1,5-Pentanediol. *Chem. Commun.* **2009**, No. 15, 2035. <https://doi.org/10.1039/b822942b>.
- (22) Koso, S.; Ueda, N.; Shinmi, Y.; Okumura, K.; Kizuka, T.; Tomishige, K. Promoting Effect of Mo on the Hydrogenolysis of Tetrahydrofurfuryl Alcohol to 1,5-Pentanediol over Rh/SiO₂. *Journal of Catalysis* **2009**, *267* (1), 89–92. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.07.010>.
- (23) Wang, Z.; Pholjaroen, B.; Li, M.; Dong, W.; Li, N.; Wang, A.; Wang, X.; Cong, Y.; Zhang, T. Chemoselective Hydrogenolysis of Tetrahydrofurfuryl Alcohol to 1,5-Pentanediol over Ir-MoO_x/SiO₂ Catalyst. *Journal of Energy Chemistry* **2014**, *23* (4), 427–434. [https://doi.org/10.1016/S2095-4956\(14\)60168-6](https://doi.org/10.1016/S2095-4956(14)60168-6).
- (24) Spargo, P. Industrial Organic Chemistry, Completely Revised 4th Ed By K. Weissermel and H.-J. Arpe. Wiley-VCH: Weinheim. 2003. 491 Pp. £119. ISBN 3-527-30578-5. *Org. Process Res. Dev.* **2003**, *7* (6), 1084–1084. <https://doi.org/10.1021/op0341364>.
- (25) Sun, J.; Wang, Y. Recent Advances in Catalytic Conversion of Ethanol to Chemicals. *ACS Catal.* **2014**, *4* (4), 1078–1090. <https://doi.org/10.1021/cs4011343>.
- (26) Lanzafame, P.; Centi, G.; Perathoner, S. Catalysis for Biomass and CO₂ Use through Solar Energy: Opening New Scenarios for a Sustainable and Low-Carbon Chemical Production. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (22), 7562–7580. <https://doi.org/10.1039/C3CS60396B>.
- (27) Ezeji, T. C.; Qureshi, N.; Blaschek, H. P. Acetone Butanol Ethanol (ABE) Production from Concentrated Substrate: Reduction in Substrate Inhibition by Fed-Batch Technique and Product Inhibition by Gas Stripping. *Applied Microbiology and Biotechnology* **2004**, *63* (6), 653–658. <https://doi.org/10.1007/s00253-003-1400-x>.
- (28) Wellman, V. E. U.S. Pat. 217,428,0 A, 1938.
- (29) Ichikawa, N.; Sato, S.; Takahashi, R.; Sodesawa, T. Catalytic Reaction of 1,3-Butanediol over Solid Acids. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, *256* (1–2), 106–112. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.04.057>.
- (30) Zheng, Q.; Wales, M. D.; Heidlage, M. G.; Rezac, M.; Wang, H.; Bossmann, S. H.; Hohn, K. L. Conversion of 2,3-Butanediol to Butenes over Bifunctional Catalysts in a Single Reactor. *Journal of Catalysis* **2015**, *330*, 222–237. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.07.004>.
- (31) Jing, F.; Katryniok, B.; Araque, M.; Wojcieszak, R.; Capron, M.; Paul, S.; Daturi, M.; Clacens, J.-M.; De Campo, F.; Liebens, A.; Dumeignil, F.; Pera-Titus, M. Direct

- Dehydration of 1,3-Butanediol into Butadiene over Aluminosilicate Catalysts. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6* (15), 5830–5840. <https://doi.org/10.1039/C5CY02211H>.
- (32) Ph.D, M. S. *Szycher's Handbook of Polyurethanes, First Edition*; CRC Press, 1999.
- (33) Liu, X.; Fabos, V.; Taylor, S.; Knight, D. W.; Whiston, K.; Hutchings, G. J. One-Step Production of 1,3-Butadiene from 2,3-Butanediol Dehydration. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22* (35), 12290–12294. <https://doi.org/10.1002/chem.201602390>.
- (34) Vaidya, S. H.; Bhandari, V. M.; Chaudhari, R. V. Reaction Kinetics Studies on Catalytic Dehydration of 1,4-Butanediol Using Cation Exchange Resin. *Applied Catalysis A: General* **2003**, *242* (2), 321–328. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00528-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00528-8).
- (35) Aghaziarati, M.; Kazemeini, M.; Soltanieh, M.; Sahebdehfar, S. Evaluation of Zeolites in Production of Tetrahydrofuran from 1,4-Butanediol: Performance Tests and Kinetic Investigations. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46* (3), 726–733. <https://doi.org/10.1021/ie061062m>.
- (36) Hunter, S. E.; Ehrenberger, C. E.; Savage, P. E. Kinetics and Mechanism of Tetrahydrofuran Synthesis via 1,4-Butanediol Dehydration in High-Temperature Water. *J. Org. Chem.* **2006**, *71* (16), 6229–6239. <https://doi.org/10.1021/jo061017o>.
- (37) Richter, T.; Vogel, H. The Dehydration of 1,4-Butanediol to Tetrahydrofuran in Supercritical Water. *Chem. Eng. Technol.* **2001**, *24* (4), 340–343. [https://doi.org/10.1002/1521-4125\(200104\)24:4<340::AID-CEAT340>3.0.CO;2-O](https://doi.org/10.1002/1521-4125(200104)24:4<340::AID-CEAT340>3.0.CO;2-O).
- (38) Sato, S.; Takahashi, R.; Sodesawa, T.; Honda, N.; Shimizu, H. Selective Dehydration of Diols to Allylic Alcohols Catalyzed by Ceria. *Catalysis Communications* **2003**, *4* (2), 77–81. [https://doi.org/10.1016/S1566-7367\(02\)00260-1](https://doi.org/10.1016/S1566-7367(02)00260-1).
- (39) Gotoh, H.; Yamada, Y.; Sato, S. Dehydration of 1,3-Butanediol over Rare Earth Oxides. *Applied Catalysis A: General* **2010**, *377* (1–2), 92–98. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.01.025>.
- (40) Kobune, M.; Sato, S.; Takahashi, R. Surface-Structure Sensitivity of CeO₂ for Several Catalytic Reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2008**, *279* (1), 10–19. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.09.027>.
- (41) Igarashi, A.; Ichikawa, N.; Sato, S.; Takahashi, R.; Sodesawa, T. Dehydration of Butanediols over CeO₂ Catalysts with Different Particle Sizes. *Applied Catalysis A: General* **2006**, *300* (1), 50–57. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.10.054>.
- (42) Sato, S.; Takahashi, R.; Sodesawa, T.; Honda, N. Dehydration of Diols Catalyzed by CeO₂. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2004**, *221* (1–2), 177–183. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2004.07.004>.
- (43) Igarashi, A.; Ichikawa, N.; Sato, S.; Takahashi, R.; Sodesawa, T. Erratum to “Dehydration of Butanediols over CeO₂ Catalysts with Different Particle Sizes” [Appl. Catal. A: Gen. 300 (2006) 50–57]. *Applied Catalysis A: General* **2006**, *314* (1), 134. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.08.007>.
- (44) Segawa, M.; Sato, S.; Kobune, M.; Sodesawa, T.; Kojima, T.; Nishiyama, S.; Ishizawa, N. Vapor-Phase Catalytic Reactions of Alcohols over Bixbyite Indium Oxide. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2009**, *310* (1–2), 166–173. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2009.06.015>.
- (45) Yamamoto, N.; Sato, S.; Takahashi, R.; Inui, K. Synthesis of 3-Buten-1-ol from 1,4-Butanediol over ZrO₂ Catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, *243* (1), 52–59. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.08.017>.
- (46) Igarashi, A.; Sato, S.; Takahashi, R.; Sodesawa, T.; Kobune, M. Dehydration of 1,4-Butanediol over Lanthanide Oxides. *Catalysis Communications* **2007**, *8* (5), 807–810. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2006.09.003>.

- (47) Sato, S.; Takahashi, R.; Kobune, M.; Inoue, H.; Izawa, Y.; Ohno, H.; Takahashi, K. Dehydration of 1,4-Butanediol over Rare Earth Oxides. *Applied Catalysis A: General* **2009**, *356* (1), 64–71. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.12.017>.
- (48) Gupta, J. P.; Manning, N. J.; Nowell, D. V. SYNTHESIS AND AMMONIUM ION EXCHANGE OF A-ZIRCONIUM PHOSPHATE PREPARED FROM ZIRCONIA. 4.
- (49) Yamamoto, N.; Sato, S.; Takahashi, R.; Inui, K. Synthesis of Homoallyl Alcohol from 1,4-Butanediol over ZrO₂ Catalyst. *Catalysis Communications* **2005**, *6* (7), 480–484. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2005.04.011>.
- (50) Inoue, H.; Sato, S.; Takahashi, R.; Izawa, Y.; Ohno, H.; Takahashi, K. Dehydration of 1,4-Butanediol over Supported Rare Earth Oxide Catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2009**, *352* (1–2), 66–73. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.09.039>.
- (51) Zhang, Q.; Zhang, Y.; Li, H.; Gao, C.; Zhao, Y. Heterogeneous CaO-ZrO₂ Acid–Base Bifunctional Catalysts for Vapor-Phase Selective Dehydration of 1,4-Butanediol to 3-Buten-1-ol. *Applied Catalysis A: General* **2013**, *466*, 233–239. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.06.020>.
- (52) Zhang, Q.; Zhang, Y.; Li, H.; Zhao, Y.; Ma, M.; Yu, Y. Vapor-Phase Selective Dehydration of 1,4-Butanediol to 3-Buten-1-ol over ZrO₂ Catalysts Modified with Alkaline Earth Metal Oxides. *Chinese Journal of Catalysis* **2013**, *34* (6), 1159–1166. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(12\)60525-7](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(12)60525-7).
- (53) Sonnenschein, M. F. Polyurethanes; 2014; pp 10–104.
- (54) Murahashi, S.; Naota, T.; Ito, K.; Maeda, Y.; Taki, H. Ruthenium-Catalyzed Oxidative Transformation of Alcohols and Aldehydes to Esters and Lactones. *J. Org. Chem.* **1987**, *52* (19), 4319–4327. <https://doi.org/10.1021/jo00228a032>.
- (55) Hayashi, T.; Inagaki, T.; Itayama, N.; Baba, H. Selective Oxidation of Alcohol over Supported Gold Catalysts: Methyl Glycolate Formation from Ethylene Glycol and Methanol. *Catalysis Today* **2006**, *117* (1–3), 210–213. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.06.045>.
- (56) Wang, F.; Xiao, Q.; Han, P.; Sarina, S.; Zhu, H. Highly Efficient Self-Esterification of Aliphatic Alcohols Using Supported Gold Nanoparticles under Mild Conditions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2016**, *423*, 61–69. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.06.010>.
- (57) Yang, W.; Sen, A. One-Step Catalytic Transformation of Carbohydrates and Cellulosic Biomass to 2,5-Dimethyltetrahydrofuran for Liquid Fuels. *ChemSusChem* **2010**, *3* (5), 597–603. <https://doi.org/10.1002/cssc.200900285>.
- (58) Grochowski, M. R.; Yang, W.; Sen, A. Mechanistic Study of a One-Step Catalytic Conversion of Fructose to 2,5-Dimethyltetrahydrofuran. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18* (39), 12363–12371. <https://doi.org/10.1002/chem.201201522>.
- (59) Jackson, M. A.; Appell, M.; Blackburn, J. A. Hydrodeoxygenation of Fructose to 2,5-Dimethyltetrahydrofuran Using a Sulfur Poisoned Pt/C Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54* (28), 7059–7066. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b00766>.
- (60) Luo, J.; Arroyo-Ramírez, L.; Wei, J.; Yun, H.; Murray, C. B.; Gorte, R. J. Comparison of HMF Hydrodeoxygenation over Different Metal Catalysts in a Continuous Flow Reactor. *Applied Catalysis A: General* **2015**, *508*, 86–93. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.10.009>.
- (61) Kim, M. J.; Lee, I. S.; Jeong, N.; Choi, Y. K. Lipase-Catalyzed Transesterification as a Route to Each Stereoisomer of 2,5-Hexanediol and 3-Hexyne-2,5-Diol. Synthesis of (2R,5R)-2,5-Dimethyltetrahydrofuran. *J. Org. Chem.* **1993**, *58* (23), 6483–6485. <https://doi.org/10.1021/jo00075a056>.

- (62) Takagaki, A.; Tagusagawa, C.; Domen, K. Glucose Production from Saccharides Using Layered Transition Metal Oxide and Exfoliated Nanosheets as a Water-Tolerant Solid Acid Catalyst. *Chem. Commun.* **2008**, No. 42, 5363. <https://doi.org/10.1039/b810346a>.
- (63) Takagaki, A.; Furusato, S.; Kikuchi, R.; Oyama, S. T. Efficient Epimerization of Aldoses Using Layered Niobium Molybdates. *ChemSusChem* **2015**, 8 (22), 3769–3772. <https://doi.org/10.1002/cssc.201501093>.
- (64) Zaarour, M.; Fayad, G.; Boullay, P.; Clet, G. Accessibility in Liquid Media: Cyclodehydration of Hexane-2,5-Diol for the Evaluation of Layered Catalysts. *Adv Materials Inter* **2022**, 9 (2), 2101692. <https://doi.org/10.1002/admi.202101692>.
- (65) Gupta, P.; Paul, S. Solid Acids: Green Alternatives for Acid Catalysis. *Catalysis Today* **2014**, 236, 153–170. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.04.010>.
- (66) Lercher, J. A.; Jentys, A.; Brait, A. Catalytic Test Reactions for Probing the Acidity and Basicity of Zeolites. In *Acidity and Basicity; Molecular Sieves*; Springer: Berlin, Heidelberg, 2008; pp 153–212. https://doi.org/10.1007/3829_2007_017.
- (67) Davis, M. E. Zeolite-Based Catalysts for Chemicals Synthesis. *Microporous and Mesoporous Materials* **1998**, 21 (4), 173–182. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00007-9](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00007-9).
- (68) Corma, A. Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions. *Chem. Rev.* **1995**, 95 (3), 559–614. <https://doi.org/10.1021/cr00035a006>.
- (69) De Vos, D. E.; Ernst, S.; Perego, C.; O'Connor, C. T.; Stöcker, M. Standard Reaction of the International Zeolite Association for Acidity Characterization: Ethylbenzene Disproportionation over LaNaY. *Microporous and Mesoporous Materials* **2002**, 56 (2), 185–192. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(02\)00484-5](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(02)00484-5).
- (70) Berteau, P.; Delmon, B.; Dallons, J.-L.; Van Gysel, A. Acid-Base Properties of Silica-Aluminas: Use of 1-Butanol Dehydration as a Test Reaction. *Applied Catalysis* **1991**, 70 (1), 307–323. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)84173-1](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)84173-1).
- (71) Berteau, P.; Ceckiewicz, S.; Delmon, B. Role of the Acid-Base Properties of Aluminas, Modified γ -Alumina, and Silica-Alumina in 1-Butanol Dehydration. *Applied Catalysis* **1987**, 31 (2), 361–383. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)80702-2](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)80702-2).
- (72) Ai, M. The Oxidation Activity and Acid-Base Properties of SnO₂-Based Binary Catalysts: I. The SnO₂–V₂O₅ System. *Journal of Catalysis* **1975**, 40 (3), 318–326. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(75\)90262-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(75)90262-6).
- (73) Martin, D.; Duprez, D. Evaluation of the Acid-Base Surface Properties of Several Oxides and Supported Metal Catalysts by Means of Model Reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1997**, 118 (1), 113–128. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(96\)00371-8](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(96)00371-8).
- (74) Gervasini, A.; Auroux, A. Acidity and Basicity of Metal Oxide Surfaces II. Determination by Catalytic Decomposition of Isopropanol. *Journal of Catalysis* **1991**, 131 (1), 190–198. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(91\)90335-2](https://doi.org/10.1016/0021-9517(91)90335-2).
- (75) Bezouhanova, C. P.; Al-Zihari, M. A. Cyclohexanol Conversion as a Test of the Acid-Base Properties of Metal Oxide Catalysts. *Catal Lett* **1991**, 11 (2), 245–248. <https://doi.org/10.1007/BF00764091>.
- (76) Ai, S.; Qin, Y.; Hong, Y.; Liu, L.; Yu, W. Removal of C₃–C₄ Diols in Ethylene Glycol via Selective Dehydration Reactions over Beta Zeolite with Acidity Tailored. *Journal of Catalysis* **2022**, 413, 870–879. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2022.07.034>.
- (77) Zhang, W.; Yu, D.; Ji, X.; Huang, H. Efficient Dehydration of Bio-Based 2,3-Butanediol to Butanone over Boric Acid Modified HZSM-5 Zeolites. *Green Chem.* **2012**, 14 (12), 3441. <https://doi.org/10.1039/c2gc36324k>.

- (78) Shabaker, J. W.; Huber, G. W.; Davda, R. R.; Cortright, R. D.; Dumesic, J. A. Aqueous-Phase Reforming of Ethylene Glycol Over Supported Platinum Catalysts. *Catalysis Letters* **2003**, *88* (1), 1–8. <https://doi.org/10.1023/A:1023538917186>.
- (79) Miao, C. X.; Gao, Z. Preparation and Properties of Ultrafine SO₄²⁻/ZrO₂ Superacid Catalysts. *Materials Chemistry and Physics* **1997**, *50* (1), 15–19. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(97\)80177-0](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(97)80177-0).
- (80) Duan, H.; Sun, D.; Yamada, Y.; Sato, S. Dehydration of 2,3-Butanediol into 3-Buten-2-ol Catalyzed by ZrO₂. *Catalysis Communications* **2014**, *48*, 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2014.01.018>.
- (81) Duan, H.; Yamada, Y.; Sato, S. Future Prospect of the Production of 1,3-Butadiene from Butanediols. *Chem. Lett.* **2016**, *45* (9), 1036–1047. <https://doi.org/10.1246/cl.160595>.
- (82) Murayama, T.; Chen, J.; Hirata, J.; Matsumoto, K.; Ueda, W. Hydrothermal Synthesis of Octahedra-Based Layered Niobium Oxide and Its Catalytic Activity as a Solid Acid. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4* (12), 4250–4257. <https://doi.org/10.1039/C4CY00713A>.
- (83) Nowak, I.; Ziolk, M. Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. *Chem. Rev.* **1999**, *99* (12), 3603–3624. <https://doi.org/10.1021/cr9800208>.
- (84) Luisa Marin, M.; Hallett-Tapley, G. L.; Impellizzeri, S.; Fasciani, C.; Simoncelli, S.; Netto-Ferreira, J. C.; Scaiano, J. C. Synthesis, Acid Properties and Catalysis by Niobium Oxide Nanostructured Materials. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4* (9), 3044–3052. <https://doi.org/10.1039/C4CY00238E>.
- (85) Kryslaine M. A, S.; Elise M, A.; Giada, I.; Luiz E. P, B.; Carsten, S.; Marco A, F. The Role of Brønsted and Water-Tolerant Lewis Acid Sites in the Cascade Aqueous-Phase Reaction of Triose to Lactic Acid. *ChemCatChem* **2019**, *11* (13), 3054–3063. <https://doi.org/10.1002/cctc.201900519>.
- (86) Iizuka, T.; Ogasawara, K.; Tanabe, K. Acidic and Catalytic Properties of Niobium Pentaoxide. *BCSJ* **1983**, *56* (10), 2927–2931. <https://doi.org/10.1246/bcsj.56.2927>.
- (87) Canxiong, G.; Zaihu, Q. Acidic and Catalytic Properties of Niobic Acid Crystallized at Low Temperature. *Catalysis Today* **1993**, *16* (3–4), 379–385. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(93\)80077-E](https://doi.org/10.1016/0920-5861(93)80077-E).
- (88) Pereira, C. C. M.; Lachter, E. R. Alkylation of Toluene and Anisole with 1-Octen-3-ol over Niobium Catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2004**, *266* (1), 67–72. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.01.027>.
- (89) Kozo, T. Niobic Acid as an Unusual Acidic Solid Material. *Materials Chemistry and Physics* **1987**, *17* (1–2), 217–225. <https://doi.org/1987>.
- (90) Carniti, P.; Gervasini, A.; Marzo, M. Absence of Expected Side-Reactions in the Dehydration Reaction of Fructose to HMF in Water over Niobic Acid Catalyst. *Catalysis Communications* **2011**, *12* (12), 1122–1126. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.03.025>.
- (91) Brayner, R.; Bozon-Verduraz, F. Niobium Pentoxide Prepared by Soft Chemical Routes: Morphology, Structure, Defects and Quantum Size Effect. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5* (7), 1457–1466. <https://doi.org/10.1039/b210055j>.
- (92) Ouqour, A.; Coudurier, G.; C. Vadrine, J. Acid–Base Properties of Metallic Oxide Catalysts Studied by Conversion of Propan-2-ol. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1993**, *89* (16), 3151–3155. <https://doi.org/10.1039/FT9938903151>.
- (93) Lebarbier, V.; Houalla, M.; Onfroy, T. New Insights into the Development of Brønsted Acidity of Niobic Acid. *Catalysis Today* **2012**, *192* (1), 123–129. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.02.061>.

- (94) Cheng, G.-L.; Wang, L.-Y.; Jiang, C.-J. Kinetic Modeling of Butane-2,3-Diol Dehydration over Nb₂O₅.NH₂O. *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism* **2019**, *44* (1), 18–28. <https://doi.org/10.1177/1468678319825686>.
- (95) Rodenas, E. Surface and Catalytic Properties of TiO₂-Al₂O₃. 11.
- (96) Tao, L.-Z.; Chai, S.-H.; Zuo, Y.; Zheng, W.-T.; Liang, Y.; Xu, B.-Q. Sustainable Production of Acrolein: Acidic Binary Metal Oxide Catalysts for Gas-Phase Dehydration of Glycerol. *Catalysis Today* **2010**, *158* (3–4), 310–316. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.03.073>.
- (97) Dabbagh, H. A.; Zamani, M. Catalytic Conversion of Alcohols over Alumina–Zirconia Mixed Oxides: Reactivity and Selectivity. *Applied Catalysis A: General* **2011**, *404* (1–2), 141–148. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.07.024>.
- (98) Li, K.-T.; Chen, K.-W. Cyclodehydration of 1,4-Butanediol over Zr-Al Catalysts: Effect of Reaction Medium. *Materials* **2019**, *12* (13), 2092. <https://doi.org/10.3390/ma12132092>.
- (99) Sato, F.; Okazaki, H.; Sato, S. Dehydration of 1,5-Pentanediol over Rare Earth Oxides. *Applied Catalysis A: General* **2012**, *419–420*, 41–48. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.01.005>.
- (100) Antunes, B. M.; Rodrigues, A. E.; Lin, Z.; Portugal, I.; Silva, C. M. Alkenes Oligomerization with Resin Catalysts. *Fuel Processing Technology* **2015**, *138*, 86–99. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.04.031>.
- (101) Das, B.; Thirupathi, P.; Mahender, I.; Reddy, V. S.; Rao, Y. K. Amberlyst-15: An Efficient Reusable Heterogeneous Catalyst for the Synthesis of 1,8-Dioxo-Octahydroxanthenes and 1,8-Dioxo-Decahydroacridines. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, *247* (1–2), 233–239. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.11.048>.
- (102) De, S.; Dutta, S.; Saha, B. Critical Design of Heterogeneous Catalysts for Biomass Valorization: Current Thrust and Emerging Prospects. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6* (20), 7364–7385. <https://doi.org/10.1039/C6CY01370H>.
- (103) Mittal, A.; Black, S. K.; Vinzant, T. B.; O'Brien, M.; Tucker, M. P.; Johnson, D. K. Production of Furfural from Process-Relevant Biomass-Derived Pentoses in a Biphasic Reaction System. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2017**, *5* (7), 5694–5701. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00215>.
- (104) Liu, F.; Huang, K.; Zheng, A.; Xiao, F.-S.; Dai, S. Hydrophobic Solid Acids and Their Catalytic Applications in Green and Sustainable Chemistry. *ACS Catal.* **2018**, *8* (1), 372–391. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03369>.
- (105) Cheng, S. From Layer Compounds to Catalytic Materials. *Catalysis Today* **1999**, *49* (1–3), 303–312. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00437-4](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00437-4).
- (106) Centi, G.; Perathoner, S. Catalysis by Layered Materials: A Review. *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, *107* (1–2), 3–15. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.03.011>.
- (107) Liu, H.; Guo, H.; Li, B.; Guo, X. Intercalating Behavior of Ti(IV) Polycations in Protonated Layered KNb₃O₈ and Photocatalytic Performance of the TiO₂-Pillared Layered HNb₃O₈. *J Aust Ceram Soc* **2020**, *56* (4), 1187–1196. <https://doi.org/10.1007/s41779-020-00466-0>.
- (108) Thomas, C. I.; Karppinen, M. Intercalation of Primary Alcohols into Layered Titanoniobates. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (15), 9132–9138. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01135>.
- (109) Nicolosi, V.; Chhowalla, M.; Kanatzidis, M. G.; Strano, M. S.; Coleman, J. N. Liquid Exfoliation of Layered Materials. *Science* **2013**, *340* (6139), 1226419–1226419. <https://doi.org/10.1126/science.1226419>.

- (110) Ali, Z.; Khan, I.; Rahman, M.; Ahmad, R.; Ahmad, I. Electronic Structure of the LiAA'O6 (A = Nb, Ta, and A' = W, Mo) Ceramics by Modified Becke-Johnson Potential. *Optical Materials* **2016**, *58*, 466–475. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.06.035>.
- (111) Zhang, F.; Xiang, X.; Li, F.; Duan, X. Layered Double Hydroxides as Catalytic Materials: Recent Development. *Catal Surv Asia* **2008**, *12* (4), 253–265. <https://doi.org/10.1007/s10563-008-9061-5>.
- (112) Cavani, F.; Trifirò, F.; Vaccari, A. Hydrotalcite-Type Anionic Clays: Preparation, Properties and Applications. *Catalysis Today* **1991**, *11* (2), 173–301. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80068-K](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80068-K).
- (113) Yan, K.; Wu, G.; Jin, W. Recent Advances in the Synthesis of Layered, Double-Hydroxide-Based Materials and Their Applications in Hydrogen and Oxygen Evolution. *Energy Technol.* **2016**, *4* (3), 354–368. <https://doi.org/10.1002/ente.201500343>.
- (114) Bravo-Suárez, J. J.; Páez-Mozo, E. A.; Oyama, S. T. Review of the Synthesis of Layered Double Hydroxides: A Thermodynamic Approach. *Quím. Nova* **2004**, *27* (4). <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000400015>.
- (115) Goh, K.-H.; Lim, T.-T.; Dong, Z. Application of Layered Double Hydroxides for Removal of Oxyanions: A Review. *Water Research* **2008**, *42* (6–7), 1343–1368. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.10.043>.
- (116) Fan, G.; Li, F.; Evans, D. G.; Duan, X. Catalytic Applications of Layered Double Hydroxides: Recent Advances and Perspectives. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (20), 7040–7066. <https://doi.org/10.1039/C4CS00160E>.
- (117) Omwoma, S.; Chen, W.; Tsunashima, R.; Song, Y.-F. Recent Advances on Polyoxometalates Intercalated Layered Double Hydroxides: From Synthetic Approaches to Functional Material Applications. *Coordination Chemistry Reviews* **2014**, *258–259*, 58–71. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2013.08.039>.
- (118) Newman, S. P.; Jones, W. Synthesis, Characterization and Applications of Layered Double Hydroxides Containing Organic Guests. *New J. Chem.* **1998**, *22* (2), 105–115. <https://doi.org/10.1039/a708319j>.
- (119) Frost, R. L.; Weier, M. L.; Clissold, M. E.; Williams, P. A. Infrared Spectroscopic Study of Natural Hydrotalcites Carboydite and Hydrohonessite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2003**, *59* (14), 3313–3319. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(03\)00160-4](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(03)00160-4).
- (120) Mohapatra, L.; Parida, K. A Review on the Recent Progress, Challenges and Perspective of Layered Double Hydroxides as Promising Photocatalysts. *Journal of Materials Chemistry A* **2016**, *4* (28), 10744–10766. <https://doi.org/10.1039/C6TA01668E>.
- (121) Mohapatra, L.; Parida, K. M. A Review on Recent Progress, Challenges and Perspective of Layered Double Hydroxides as Promising Photocatalysts. 74.
- (122) Khan, A. I.; O'Hare, D. Intercalation Chemistry of Layered Double Hydroxides: Recent Developments and Applications. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12* (11), 3191–3198. <https://doi.org/10.1039/B204076J>.
- (123) Chen, J.; Zhong, J.; Guo, Y.; Chen, L. Ruthenium Complex Immobilized on Poly(4-Vinylpyridine)-Functionalized Carbon-Nanotube for Selective Aerobic Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Diformylfuran. *RSC Adv.* **2015**, *5* (8), 5933–5940. <https://doi.org/10.1039/C4RA14592E>.
- (124) Davis, S. E.; Ide, M. S.; Davis, R. J. Selective Oxidation of Alcohols and Aldehydes over Supported Metal Nanoparticles. *Green Chem.* **2013**, *15* (1), 17–45. <https://doi.org/10.1039/C2GC36441G>.

- (125) Halliday, G. A.; Young, R. J.; Grushin, V. V. One-Pot, Two-Step, Practical Catalytic Synthesis of 2,5-Diformylfuran from Fructose. *Org. Lett.* **2003**, *5* (11), 2003–2005. <https://doi.org/10.1021/ol034572a>.
- (126) Takagaki, A.; Takahashi, M.; Nishimura, S.; Ebitani, K. One-Pot Synthesis of 2,5-Diformylfuran from Carbohydrate Derivatives by Sulfonated Resin and Hydrotalcite-Supported Ruthenium Catalysts. *ACS Catal.* **2011**, *1* (11), 1562–1565. <https://doi.org/10.1021/cs200456t>.
- (127) Yan, K.; Chen, A. Efficient Hydrogenation of Biomass-Derived Furfural and Levulinic Acid on the Facilely Synthesized Noble-Metal-Free Cu–Cr Catalyst. *Energy* **2013**, *58*, 357–363. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.05.035>.
- (128) Yan, K.; Liao, J.; Wu, X.; Xie, X. A Noble-Metal Free Cu-Catalyst Derived from Hydrotalcite for Highly Efficient Hydrogenation of Biomass-Derived Furfural and Levulinic Acid. *RSC Adv.* **2013**, *3* (12), 3853. <https://doi.org/10.1039/c3ra22158j>.
- (129) Yan, K.; Chen, A. Selective Hydrogenation of Furfural and Levulinic Acid to Biofuels on the Ecofriendly Cu–Fe Catalyst. *Fuel* **2014**, *115*, 101–108. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.06.042>.
- (130) Brunet, E.; Alonso, M.; Cerro, C.; Juanes, O.; Rodríguez-Ubis, J.-C.; Kaifer, Á. E. A Luminescence and Electrochemical Study of Photoinduced Electron Transfer within the Layers of Zirconium Phosphate. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17* (10), 1603–1610. <https://doi.org/10.1002/adfm.200700048>.
- (131) Zhang, Q.; Du, X.; Ma, X.; Hao, X.; Guan, G.; Wang, Z.; Xue, C.; Zhang, Z.; Zuo, Z. Facile Preparation of Electroactive Amorphous α -ZrP/PANI Hybrid Film for Potential-Triggered Adsorption of Pb²⁺ Ions. *Journal of Hazardous Materials* **2015**, *289*, 91–100. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.02.039>.
- (132) Hasegawa, Y.; Kizaki, S.; Amekura, H. The Ion Exchange Property towards Hexaamminecobalt(III) and the Characterization of the Complex Cation Form of α -Zirconium Phosphate. *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1983**, No. 56, 734–737.
- (133) Sinko, J. Challenges of Chromate Inhibitor Pigments Replacement in Organic Coatings. *Progress in Organic Coatings* **2001**, *42* (3–4), 267–282. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(01\)00202-8](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(01)00202-8).
- (134) Hinton, B. R. W.; Wilson, L. The Corrosion Inhibition of Zinc with Cerous Chloride. *Corrosion Science* **1989**, *29* (8), 967–985. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(89\)90087-5](https://doi.org/10.1016/0010-938X(89)90087-5).
- (135) de Lima-Neto, P.; de Araújo, A. P.; Araújo, W. S.; Correia, A. N. Study of the Anticorrosive Behaviour of Epoxy Binders Containing Non-Toxic Inorganic Corrosion Inhibitor Pigments. *Progress in Organic Coatings* **2008**, *62* (3), 344–350. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.01.012>.
- (136) Aghzzaf, A. A.; Rhouta, B.; Rocca, E.; Khalil, A.; Steinmetz, J. Corrosion Inhibition of Zinc by Calcium Exchanged Beidellite Clay Mineral: A New Smart Corrosion Inhibitor. *Corrosion Science* **2014**, *80*, 46–52. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.10.037>.
- (137) Li, S.; Zhao, C.; Gou, H.; Li, Y. Advanced Anticorrosion Coatings Prepared from Polybenzoxazine/ α -Zirconium Phosphate Nanocomposites. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2018**, 2661–2675. <https://doi.org/10.20964/2018.03.76>.
- (138) Sun, L.; Boo, W. J.; Sue, H.-J.; Clearfield, A. Preparation of α -Zirconium Phosphate Nanoplatelets with Wide Variations in Aspect Ratios. *New J. Chem.* **2007**, *31* (1), 39–43. <https://doi.org/10.1039/B604054C>.
- (139) Auerbach, S. M.; Carrado, K. a; Dutta, P. K. Handbook of Layered Materials; 2004.
- (140) Zhu, C.; Liu, Q.; Li, D.; Wang, H.; Zhang, C.; Cui, C.; Chen, L.; Cai, C.; Ma, L. Selective Hydrodeoxygenation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Dimethylfuran over

- Ni Supported on Zirconium Phosphate Catalysts. *ACS Omega* **2018**, 3 (7), 7407–7417. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00609>.
- (141) Liu, B.; Ba, C.; Jin, M.; Zhang, Z. Effective Conversion of Carbohydrates into Biofuel Precursor 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) over Cr-Incorporated Mesoporous Zirconium Phosphate. *Industrial Crops and Products* **2015**, 76, 781–786. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.07.036>.
- (142) Zhou, Y.; Huang, R.; Ding, F.; Brittain, A. D.; Liu, J.; Zhang, M.; Xiao, M.; Meng, Y.; Sun, L. Sulfonic Acid-Functionalized α -Zirconium Phosphate Single-Layer Nanosheets as a Strong Solid Acid for Heterogeneous Catalysis Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6 (10), 7417–7425. <https://doi.org/10.1021/am5008408>.
- (143) Takagaki, A.; Sugisawa, M.; Lu, D.; Kondo, J. N.; Hara, M.; Domen, K.; Hayashi, S. Exfoliated Nanosheets as a New Strong Solid Acid Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125 (18), 5479–5485. <https://doi.org/10.1021/ja034085q>.
- (144) Dias, A.; Lima, S.; Carriazo, D.; Rives, V.; Pillinger, M.; Valente, A. Exfoliated Titanate, Niobate and Titanoniobate Nanosheets as Solid Acid Catalysts for the Liquid-Phase Dehydration of d-Xylose into Furfural. *Journal of Catalysis* **2006**, 244 (2), 230–237. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.09.010>.
- (145) He, J.; Hu, L.; Li, D.; Zhu, Y.; Xu, L.; Liu, X.; Li, Q. Structures and Brønsted Acidity Features for Titanoniobates with Different Laminate Composition. *Journal of Solid State Chemistry* **2019**, 275, 49–55. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.04.002>.
- (146) Blasse, G.; Grabmaier, B. C. A General Introduction to Luminescent Materials. In *Luminescent Materials*; Blasse, G., Grabmaier, B. C., Eds.; Springer: Berlin, Heidelberg, 1994; pp 1–9. https://doi.org/10.1007/978-3-642-79017-1_1.
- (147) Catti, M.; Cazzanelli, E.; Mari, C.; Mariotto, G. Trirutile Phases of HTaWO₆.XH₂O. *J. Solid State Chem* **1993**, 107, 108–116.
- (148) Tagusagawa, C.; Takagaki, A.; Hayashi, S.; Domen, K. Efficient Utilization of Nanospace of Layered Transition Metal Oxide HNbMoO₆ as a Strong, Water-Tolerant Solid Acid Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130 (23), 7230–7231. <https://doi.org/10.1021/ja802478d>.
- (149) Tagusagawa, C.; Takagaki, A.; Takanabe, K.; Ebitani, K.; Hayashi, S.; Domen, K. Effects of Transition-Metal Composition of Protonated, Layered Nonstoichiometric Oxides H_{1-x}Nb_{1-x}Mo_{1+x}O₆ on Heterogeneous Acid Catalysis. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113 (40), 17421–17427. <https://doi.org/10.1021/jp906628k>.
- (150) He, J.; Li, Q. J.; Tang, Y.; Yang, P.; Li, A.; Li, R.; Li, H. Z. Characterization of HNbMoO₆, HNbWO₆ and HTiNbO₅ as Solid Acids and Their Catalytic Properties for Esterification Reaction. *Applied Catalysis A: General* **2012**, 443–444, 145–152. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.07.036>.
- (151) Fayad, G.; Boullay, P.; Clet, G. Simultaneous Monitoring of Acidity and Intercalation for Layered Transition Metal Oxides in Liquid Media. *Journal of Colloid and Interface Science* **2020**, 570, 41–51. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.02.088>.
- (152) Zhong, J.; Guo, Y.; Chen, J. Protonated and Layered Transition Metal Oxides as Solid Acids for Dehydration of Biomass-Based Fructose into 5-Hydroxymethylfurfural. *Journal of Energy Chemistry* **2017**, 26 (1), 147–154. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2016.09.010>.
- (153) Tagusagawa, C.; Takagaki, A.; Takanabe, K.; Ebitani, K.; Hayashi, S.; Domen, K. Layered and Nanosheet Tantalum Molybdate as Strong Solid Acid Catalysts. *Journal of Catalysis* **2010**, 270 (1), 206–212. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.12.019>.
- (154) Tagusagawa, C.; Takagaki, A.; Hayashi, S.; Domen, K. Evaluation of Strong Acid Properties of Layered HNbMoO₆ and Catalytic Activity for Friedel–Crafts Alkylation. *Catalysis Today* **2009**, 142 (3), 267–271. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.10.045>.

- (155) Ogawa, M.; Kuroda, K. Photofunctions of Intercalation Compounds. *Chem. Rev.* **1995**, *95* (2), 399–438. <https://doi.org/10.1021/cr00034a005>.
- (156) Sun, L.; Boo, W. J.; Browning, R. L.; Sue, H.-J.; Clearfield, A. Effect of Crystallinity on the Intercalation of Monoamine in α -Zirconium Phosphate Layer Structure. *Chem. Mater.* **2005**, *17* (23), 5606–5609. <https://doi.org/10.1021/cm051160i>.
- (157) Alberti, G.; Costantino, U.; Gupta, J. P. Crystalline Insoluble Acid Salts of Tetravalent Metals—XIX. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1974**, *36* (9), 2109–2114. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(74\)80733-5](https://doi.org/10.1016/0022-1902(74)80733-5).
- (158) Hasegawa, Y. Studies on the Ammonium Form of Crystalline Zirconium Phosphate—I. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1976**, *38* (2), 319–322. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(76\)80417-4](https://doi.org/10.1016/0022-1902(76)80417-4).
- (159) Alberti, G.; Bertrami, R.; Costantino, U.; Gupta, J. P. Crystalline Insoluble Acid Salts of Tetravalent Metals—XXVI. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1977**, *39* (6), 1057–1060. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(77\)80263-7](https://doi.org/10.1016/0022-1902(77)80263-7).
- (160) Gupta, J. P.; Manning, N. J.; Nowell, D. V. Synthesis and Ammonium Ion Exchange of α -Zirconium Phosphate Prepared from Zirconia. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1978**, *40* (1), 87–90. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(78\)80312-1](https://doi.org/10.1016/0022-1902(78)80312-1).
- (161) Alberti, G. Syntheses, Crystalline Structure, and Ion-Exchange Properties of Insoluble Acid Salts of Tetravalent Metals and Their Salt Forms. *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11* (4), 163–170. <https://doi.org/10.1021/ar50124a007>.
- (162) Kanzaki, Y.; Abe, M. The Intercalation of N-Alkylamines into Layered Transition Metal Phosphates-Solvent Effect. *BCSJ* **1991**, *64* (6), 1846–1853. <https://doi.org/10.1246/bcsj.64.1846>.
- (163) Bermúdez, R. A.; Colón, Y.; Tejada, G. A.; Colón, J. L. Intercalation and Photophysical Characterization of 1-Pyrenemethylamine in Zirconium Phosphate Layered Materials. *Langmuir* **2005**, *21* (3), 890–895. <https://doi.org/10.1021/la048783f>.
- (164) Casciola, M.; Costantino, U.; Di Croce, L.; Marmottini, F. Intercalation of α,ω -Alkyldiamines in Layered α -Zirconium Phosphate and the Inclusion Behaviour of Some of the Intercalates Obtained. *Journal of Inclusion Phenomena* **1988**, *6* (3), 291–306. <https://doi.org/10.1007/BF00682142>.
- (165) Kikkawa, S.; Koizumi, M. Organic Intercalation on Layered Compound KTiNbO_5 . *Materials Research Bulletin* **1980**, *15* (4), 533–539. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(80\)90061-6](https://doi.org/10.1016/0025-5408(80)90061-6).
- (166) The Intercalation Process of N-Alkyl Amines or Ammoniums within the Structure of KTiNbO_5 . *Journal of Colloid and Interface Science* **1989**, *132* (2), 337–351. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(89\)90249-X](https://doi.org/10.1016/0021-9797(89)90249-X).
- (167) Rebbah, H.; Borel, M. M.; Raveau, B. Intercalation of Alkylammonium Ions and Oxide Layers $[\text{TiNbO}_t]^-$. *Materials Research Bulletin* **1980**, *15* (3), 317–321. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(80\)90175-0](https://doi.org/10.1016/0025-5408(80)90175-0).
- (168) Tagaya, H.; Saito, K.; Kuwahara, T.; Kadokawa, J.; Chiba, K. Intercalation of Organic Compounds into Layered Titanoniobate KTiNbO_5 . *Catalysis Today* **1993**, *16* (3–4), 463–470. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(93\)80086-G](https://doi.org/10.1016/0920-5861(93)80086-G).
- (169) Grandin, A.; Borel, M. M.; Raveau, B. Intercalation of Primary Diamines and Amino Acid in the Layer Structure Oxide HTiNbO_5 . *Journal of Solid State Chemistry* **1985**, *60* (3), 366–375. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(85\)90288-9](https://doi.org/10.1016/0022-4596(85)90288-9).
- (170) Bhuvanesh, N. S. P.; Gopalakrishnan, J. Synthesis of Rutile-Related Oxides, LiMMoO_6 (M = Nb, Ta), and Their Proton Derivatives. Intercalation Chemistry of Novel Brønsted Acids, $\text{HMMoO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Inorg. Chem.* **1995**, *34* (14), 3760–3764. <https://doi.org/10.1021/ic00118a025>.

- (171) Bahat, V.; Gopalakrishnan, J. HNbWO₆ and HTaWO₆: Novel Layered Oxides Related to the Rutile Structure. Synthesis and Investigation of Ion-Exchange and Intercalation Behaviour. *Solid State Ionics* **1988**, No. 26, 25–32.
- (172) Shuai, M.; Mejia, A. F.; Chang, Y.-W.; Cheng, Z. Hydrothermal Synthesis of Layered α -Zirconium Phosphate Disks: Control of Aspect Ratio and Polydispersity for Nano-Architecture. *CrystEngComm* **2013**, *15* (10), 1970. <https://doi.org/10.1039/c2ce26402a>.
- (173) Morita, Y.; Furusato, S.; Takagaki, A.; Hayashi, S.; Kikuchi, R.; Oyama, S. T. Intercalation-Controlled Cyclodehydration of Sorbitol in Water over Layered-Niobium-Molybdate Solid Acid. *ChemSusChem* **2014**, *7* (3), 748–752. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300946>.
- (174) Weckhuysen, B. M. Preface: Recent Advances in the in-Situ Characterization of Heterogeneous Catalysts. **2010**, 4.
- (175) Clausen, B. In Situ Cell for Combined XRD and On-Line Catalysis Tests: Studies of Cu-Based Water Gas Shift and Methanol Catalysts. *Journal of Catalysis* **1991**, *132* (2), 524–535. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(91\)90168-4](https://doi.org/10.1016/0021-9517(91)90168-4).
- (176) Cortez, G. G.; Bañares, M. A. A Raman Spectroscopy Study of Alumina-Supported Vanadium Oxide Catalyst during Propane Oxidative Dehydrogenation with Online Activity Measurement. *Journal of Catalysis* **2002**, *209* (1), 197–201. <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3600>.
- (177) Kuba, S.; Knözinger, H. Time-Resolved *in Situ* Raman Spectroscopy of Working Catalysts: Sulfated and Tungstated Zirconia: Time-Resolved Raman Spectroscopy of Sulfated and Tungstated Zirconia Catalyst. *J. Raman Spectrosc.* **2002**, *33* (5), 325–332. <https://doi.org/10.1002/jrs.815>.
- (178) Guerrero-Pérez, M.; Bañares, M. Raman/GC Studies of Alumina-Supported Sb-V-O Catalysts and Role of the Preparation Method. *Catalysis Today* **2004**, *96* (4), 265–272. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.06.150>.
- (179) Mestl, G. In Situ Raman Spectroscopy — a Valuable Tool to Understand Operating Catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2000**, *158* (1), 45–65. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(00\)00042-X](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(00)00042-X).
- (180) Bañares, M. A.; Mestl, G. Chapter 2 Structural Characterization of Operating Catalysts by Raman Spectroscopy. In *Advances in Catalysis*; Elsevier, 2009; Vol. 52, pp 43–128. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)00002-3](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)00002-3).
- (181) Weckhuysen, B. M. Determining the Active Site in a Catalytic Process: Operando Spectroscopy Is More than a Buzzword. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5* (20), 4351. <https://doi.org/10.1039/b309650p>.
- (182) Bañares, M. A. Operando Methodology: Combination of *in Situ* Spectroscopy and Simultaneous Activity Measurements under Catalytic Reaction Conditions. *Catalysis Today* **2005**, *100* (1–2), 71–77. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.12.017>.
- (183) Thomas, J. M. Design, Synthesis, and *In Situ* Characterization of New Solid Catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38* (24), 3588–3628. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19991216\)38:24<3588::AID-ANIE3588>3.0.CO;2-4](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19991216)38:24<3588::AID-ANIE3588>3.0.CO;2-4).
- (184) Wachs, I. E. Recent Conceptual Advances in the Catalysis Science of Mixed Metal Oxide Catalytic Materials. *Catalysis Today* **2005**, *100* (1–2), 79–94. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.12.019>.
- (185) Weckhuysen, B. M. Snapshots of a Working Catalyst: Possibilities and Limitations of *in Situ* Spectroscopy in the Field of Heterogeneous Catalysis. *Chem. Commun.* **2002**, No. 2, 97–110. <https://doi.org/10.1039/b107686h>.
- (186) Guerrero-Pérez, M. O.; Bañares, M. A. Operando Raman Study of Alumina-Supported Sb–V–O Catalyst during Propane Ammoxidation to Acrylonitrile with on-Line Activity

- Measurement. *Chem. Commun.* **2002**, No. 12, 1292–1293.
<https://doi.org/10.1039/b202556f>.
- (187) A. Bañares, M.; Olga Guerrero-Pérez, M.; G. Fierro, J. L.; Garcia Cortez, G. Raman Spectroscopy during Catalytic Operations with On-Line Activity Measurement (Operando Spectroscopy): A Method for Understanding the Active Centres of Cations Supported on Porous Materials. *Journal of Materials Chemistry* **2002**, *12* (11), 3337–3342. <https://doi.org/10.1039/B204494C>.
- (188) Bañares, M. A.; Wachs, I. E. Molecular Structures of Supported Metal Oxide Catalysts under Different Environments: Molecular Structures of Supported Metal Oxide Catalysts. *J. Raman Spectrosc.* **2002**, *33* (5), 359–380. <https://doi.org/10.1002/jrs.866>.
- (189) Kellow, J.; Wolf, E. E. In-Situ IR Thermography Studies of Reaction Dynamics during CO Oxidation on Rh-SiO₂ Catalysts. *Catalysis Today* **1991**, *9* (1), 47–51. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)85006-T](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)85006-T).
- (190) Clausen, B. S.; Topsøe, H. In Situ High Pressure, High Temperature XAFS Studies of Cu-Based Catalysts during Methanol Synthesis. *Catalysis Today* **1991**, *9* (1), 189–196. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)85023-2](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)85023-2).
- (191) Shaw, E. A.; Rayment, T.; Walker, A. P.; Lambert, R. M.; Gauntlett, T.; Oldman, R. J.; Dent, A. In Situ X-Ray Diffraction and x-Ray Absorption Investigations of Methanol Synthesis Catalysts Derived from CeCu₂. *Catalysis Today* **1991**, *9* (1), 197–202. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)85024-3](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)85024-3).
- (192) Hunger, M. In Situ NMR Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis. *Catalysis Today* **2004**, *97* (1), 3–12. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.03.061>.
- (193) Zaera, F. Infrared and Molecular Beam Studies of Chemical Reactions on Solid Surfaces. *International Reviews in Physical Chemistry* **2002**, *21* (3), 433–471. <https://doi.org/10.1080/01442350210156033>.
- (194) Ryczkowski, J. IR Spectroscopy in Catalysis. *Catalysis Today* **2001**, *68* (4), 263–381. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(01\)00334-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(01)00334-0).
- (195) Eischens, R. P.; Pliskin, W. A. The Infrared Spectra of Adsorbed Molecules. In *Advances in Catalysis*; Elsevier, 1958; Vol. 10, pp 1–56. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60403-4](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60403-4).
- (196) Drochner, A.; Fehlings, M.; Krauß, K.; Vogel, H. A New DRIFTS Cell for TheIn-Situ Investigation of Heterogeneously Catalyzed Reactions. *Chem. Eng. Technol.* **2000**, *23* (4), 319–322. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4125\(200004\)23:4<319::AID-CEAT319>3.0.CO;2-4](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4125(200004)23:4<319::AID-CEAT319>3.0.CO;2-4).
- (197) Friedrich M, H. Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy of Adsorbed Molecules. *Surface Science Reports* **1983**, *3* (2–3), 107. [https://doi.org/10.1016/0167-5729\(83\)90001-8](https://doi.org/10.1016/0167-5729(83)90001-8).
- (198) Hind, A. R.; Bhargava, S. K.; McKinnon, A. At the Solid/Liquid Interface: FTIR/ATR — the Tool of Choice. *Advances in Colloid and Interface Science* **2001**, *93* (1), 91–114. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00079-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00079-8).
- (199) Bürgi, T.; Baiker, A. Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy of Solid Catalysts Functioning in the Presence of Liquid-Phase Reactants. In *Advances in Catalysis*; Elsevier, 2006; Vol. 50, pp 227–283. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(06\)50005-7](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(06)50005-7).
- (200) Vimont, A.; Thibault-Starzyk, F.; Daturi, M. Analysing and Understanding the Active Site by IR Spectroscopy. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (12), 4928. <https://doi.org/10.1039/b919543m>.
- (201) Schneider, M. S.; Grunwaldt, J.-D.; Bürgi, T.; Baiker, A. High Pressure View-Cell for Simultaneous *in Situ* Infrared Spectroscopy and Phase Behavior Monitoring of

- Multiphase Chemical Reactions. *Review of Scientific Instruments* **2003**, *74* (9), 4121–4128. <https://doi.org/10.1063/1.1597961>.
- (202) Andanson, J.-M.; Baiker, A. Exploring Catalytic Solid/Liquid Interfaces by in Situ Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (12), 4571. <https://doi.org/10.1039/b919544k>.
- (203) Lamberti, C.; Zecchina, A.; Groppo, E.; Bordiga, S. Probing the Surfaces of Heterogeneous Catalysts by in Situ IR Spectroscopy. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (12), 4951. <https://doi.org/10.1039/c0cs00117a>.
- (204) Mojet, B. L.; Ebbesen, S. D.; Lefferts, L. Light at the Interface: The Potential of Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy for Understanding Heterogeneous Catalysis in Water. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (12), 4643. <https://doi.org/10.1039/c0cs00014k>.
- (205) Zaera, F. New Advances in the Use of Infrared Absorption Spectroscopy for the Characterization of Heterogeneous Catalytic Reactions. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (22), 7624–7663. <https://doi.org/10.1039/C3CS60374A>.
- (206) Mul, G.; Hamminga, G. M.; Moulijn, J. A. Operando ATR-FTIR Analysis of Liquid-Phase Catalytic Reactions: Can Heterogeneous Catalysts Be Observed? *Vibrational Spectroscopy* **2004**, *34* (1), 109–121. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2003.07.004>.
- (207) Keresztesi, C.; Ferri, D.; Mallat, T.; Baiker, A. Unraveling the Surface Reactions during Liquid-Phase Oxidation of Benzyl Alcohol on Pd/Al₂O₃: An in Situ ATR-IR Study. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (2), 958–967. <https://doi.org/10.1021/jp0459864>.
- (208) Knozinger, H.; Mestl, G. Laser Raman Spectroscopy – a Powerful Tool for in Situ Studies of Catalytic Materials. 11.
- (209) Wachs, I. E.; Roberts, C. A. Monitoring Surface Metal Oxide Catalytic Active Sites with Raman Spectroscopy. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (12), 5002. <https://doi.org/10.1039/c0cs00145g>.
- (210) Doyle, C. A.; Vickers, T. J.; Mann, C. K.; Dorsey, J. G. Characterization of Liquid Chromatographic Stationary Phases by Raman Spectroscopy Effect of Ligand Type. *Journal of Chromatography A* **1997**, *779* (1–2), 91–112. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(97\)00404-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(97)00404-4).
- (211) Venardou, E.; Garcia-Verdugo, E.; Barlow, S. J.; Gorbaty, Y. E.; Poliakoff, M. On-Line Monitoring of the Hydrolysis of Acetonitrile in near-Critical Water Using Raman Spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy* **2004**, *35* (1–2), 103–109. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2003.12.003>.
- (212) Kervinen, K.; Korpi, H.; Gerbrand Mesu, J.; Soulimani, F.; Repo, T.; Rieger, B.; Leskelä, M.; Weckhuysen, B. M. Mechanistic Insights into the Oxidation of Veratryl Alcohol with Co(Salen) and Oxygen in Aqueous Media: An In-situ Spectroscopic Study. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005* (13), 2591–2599. <https://doi.org/10.1002/ejic.200500042>.
- (213) Knöpke, L. R.; Nemat, N.; Köckritz, A.; Brückner, A.; Bentrup, U. Reaction Monitoring of Heterogeneously Catalyzed Hydrogenation of Imines by Coupled ATR-FTIR, UV/Vis, and Raman Spectroscopy. *ChemCatChem* **2010**, *2* (3), 273–280. <https://doi.org/10.1002/cctc.200900273>.
- (214) Heck, K. N.; Janesko, B. G.; Scuseria, G. E.; Halas, N. J.; Wong, M. S. Observing Metal-Catalyzed Chemical Reactions in Situ Using Surface-Enhanced Raman Spectroscopy on Pd–Au Nanoshells. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (49), 16592–16600. <https://doi.org/10.1021/ja803556k>.
- (215) Heck, K. N.; Janesko, B. G.; Scuseria, G. E.; Halas, N. J.; Wong, M. S. Using Catalytic and Surface-Enhanced Raman Spectroscopy-Active Gold Nanoshells to Understand the

- Role of Basicity in Glycerol Oxidation. *ACS Catal.* **2013**, *3* (11), 2430–2435. <https://doi.org/10.1021/cs400643f>.
- (216) Kim, H.; Kosuda, K. M.; Van Duyne, R. P.; Stair, P. C. Resonance Raman and Surface- and Tip-Enhanced Raman Spectroscopy Methods to Study Solid Catalysts and Heterogeneous Catalytic Reactions. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (12), 4820. <https://doi.org/10.1039/c0cs00044b>.
- (217) Zhang, X.; Zhao, J.; Whitney, A. V.; Elam, J. W.; Van Duyne, R. P. Ultrastable Substrates for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: Al₂O₃ Overlayers Fabricated by Atomic Layer Deposition Yield Improved Anthrax Biomarker Detection. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (31), 10304–10309. <https://doi.org/10.1021/ja0638760>.
- (218) Woo; Hill Jr. Raman Study of Dicobalt Octacarbonyl Covalently Attached to a Phosphinated Silica. **1982**, *15* (3), 309–325. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(82\)80024-2](https://doi.org/10.1016/0304-5102(82)80024-2).
- (219) Woo, S. I.; Hill, C. G. Vibrational Spectroscopy Studies of Co₂(CO)₆(PPh₃)₂/Al₂O₃ Interacting with CO, H₂ and C₃H₆. *Journal of Molecular Catalysis* **1984**, *24* (2), 165–188. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(84\)85129-9](https://doi.org/10.1016/0304-5102(84)85129-9).
- (220) *Controlled-Atmosphere Rotating Cell for in Situ Studies of Catalysts Using Laser Raman Spectroscopy*. <https://opg.optica.org/as/abstract.cfm?uri=as-34-2-146> (accessed 2022-11-13).
- (221) Chan, S. S.; Bell, A. T. Characterization of the Preparation of PdSiO₂ and PdLa₂O₃ by Laser Raman Spectroscopy. *Journal of Catalysis* **1984**, *89* (2), 433–441. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(84\)90319-1](https://doi.org/10.1016/0021-9517(84)90319-1).
- (222) Mestl, G.; Rosynek, M. P.; Lunsford, J. H. Decomposition of Nitric Oxide over Barium Oxide Supported on Magnesium Oxide. 2. In Situ Raman Characterization of Phases Present during the Catalytic Reaction. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101* (45), 9321–9328. <https://doi.org/10.1021/jp972031v>.
- (223) Chua, Y. T.; Stair, P. C. A Novel Fluidized Bed Technique for Measuring UV Raman Spectra of Catalysts and Adsorbates. *Journal of Catalysis* **2000**, *196* (1), 66–72. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.3017>.
- (224) *Operando Raman-GC Study on the Structure–Activity Relationships in V⁵⁺/CeO₂ Catalyst for Ethane Oxidative Dehydrogenation: The Formation of CeVO₄ | The Journal of Physical Chemistry C*. https://pubs-acsc-org.inc.bib.cnrs.fr/doi/full/10.1021/jp802827t?casa_token=vaUwo-hRiqwAAAAA%3A8OtG6zir2hDtHLiOgsnaDqkzhN_6J1hG9w2Io3d-6anZmXRUpuJNrTByhHPFkItpGoNYu4_vbxj3yb9SRA (accessed 2022-11-13).
- (225) Beato, P.; Schachtl, E.; Barbera, K.; Bonino, F.; Bordiga, S. Operando Raman Spectroscopy Applying Novel Fluidized Bed Micro-Reactor Technology. *Catalysis Today* **2013**, *205*, 128–133. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.09.030>.
- (226) Maghsoumi, A.; Ravanelli, A.; Consonni, F.; Nanni, F.; Lucotti, A.; Tommasini, M.; Donazzi, A.; Maestri, M. Design and Testing of an Operando-Raman Annular Reactor for Kinetic Studies in Heterogeneous Catalysis. *Reaction Chemistry & Engineering* **2017**, *2* (6), 908–918. <https://doi.org/10.1039/C7RE00092H>.
- (227) Real-Time Raman Monitoring of Liquid-Phase Cyclohexene Epoxidation over Alumina-Supported Vanadium and Phosphorous Catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2012**, *421–422*, 164–171. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.02.014>.
- (228) Chan, H.-Y.; Nguyen, V.-H.; Wu, J. C. S.; Calvino-Casilda, V.; Bañares, M. A.; Bai, H. Real-Time Raman Monitoring during Photocatalytic Epoxidation of Cyclohexene over V-Ti/MCM-41 Catalysts. *Catalysts* **2015**, *5* (2), 518–533. <https://doi.org/10.3390/catal5020518>.

- (229) Li, X.; Jiang, Y.; Zhou, R.; Hou, Z. Layered α -Zirconium Phosphate: An Efficient Catalyst for the Synthesis of Solketal from Glycerol. *Applied Clay Science* **2019**, *174*, 120–126. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.03.034>.
- (230) Cheng, Y.; Dong (Tony) Wang, X.; Jaenicke, S.; Chuah, G.-K. Mechanochemistry-Based Synthesis of Highly Crystalline γ -Zirconium Phosphate for Selective Ion Exchange. *Inorg. Chem.* **2018**, *57* (8), 4370–4378. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b03202>.
- (231) Schaak, R. E.; Mallouk, T. E. Exfoliation of Layered Rutile and Perovskite Tungstates. *Chem. Commun.* **2002**, No. 7, 706–707. <https://doi.org/10.1039/b110220f>.
- (232) Li, J.; Pan, B.; Xu, J.; Wang, M.; Zhang, X.; Liu, L.; Ma, J.; Tong, Z. Nanotubes Formed by Exfoliation of HTaWO₆. *Chem. Lett.* **2017**, *46* (4), 597–598. <https://doi.org/10.1246/cl.161187>.
- (233) Shen, P.; Zhang, H. T.; Liu, H.; Xin, J. Y.; Fei, L. F.; Luo, X. G.; Ma, R. Z.; Zhang, S. J. Core–Shell Fe₃O₄@SiO₂@HNbMoO₆ Nanocomposites: New Magnetically Recyclable Solid Acid for Heterogeneous Catalysis. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (7), 3456–3464. <https://doi.org/10.1039/C4TA05479B>.
- (234) Bashir, A.; Ahad, S.; Malik, L. A.; Qureshi, A.; Manzoor, T.; Dar, G. N.; Pandith, A. H. Revisiting the Old and Golden Inorganic Material, Zirconium Phosphate: Synthesis, Intercalation, Surface Functionalization, and Metal Ion Uptake. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2020**. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c04957>.
- (235) Kumada, N.; Horiuchi, O.; Muto, F.; Kinomura, N. A New Layered Type Compound, HTaWO₆·nH₂O (N=0.5–1.5) Prepared from LiTaWO₆ by Ion Exchange Reaction. *Materials Research Bulletin* **1988**, *23* (2), 209–216. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(88\)90097-9](https://doi.org/10.1016/0025-5408(88)90097-9).
- (236) Clearfield, A.; Stynes, J. A. The Preparation of Crystalline Zirconium Phosphate and Some Observations on Its Ion Exchange Behaviour. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1964**, *26* (1), 117–129. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(64\)80238-4](https://doi.org/10.1016/0022-1902(64)80238-4).
- (237) Maczka, M.; Knyazev, A. V.; Kuznetsova, N. Y.; Ptak, M.; Macalik, L. Raman and IR Studies of TaWO_{5.5}, ASbWO₆ (A = K, Rb, Cs, Tl), and ASbWO₆H₂O (A = H, NH₄, Li, Na) Pyrochlore Oxides. *J. Raman Spectrosc.* **2011**, *42* (3), 529–533. <https://doi.org/10.1002/jrs.2735>.
- (238) Hu, L.-F.; Tang, Y.; He, J.; Chen, K.; Lv, W. Regioselective Toluene Nitration Catalyzed with Layered HNbMoO₆. *Russ. J. Phys. Chem.* **2017**, *91* (3), 511–516. <https://doi.org/10.1134/S0036024417030177>.
- (239) Hu, L.-F.; Li, R.; He, J.; Da, L.; Lv, W.; Hu, J. Structure and Photocatalytic Performance of Layered HNbWO₆ Nanosheet Aggregation. *J. Nanophoton* **2015**, *9* (1), 093041. <https://doi.org/10.1117/1.JNP.9.093041>.
- (240) Stanghellini, P. L.; Boccaleri, E.; Diana, E.; Alberti, G.; Vivani, R. Vibrational Study of Some Layered Structures Based on Titanium and Zirconium Phosphates. *Inorg. Chem.* **2004**, *43* (18), 5698–5703. <https://doi.org/10.1021/ic049565c>.
- (241) Chen, D.; Li, T.; Yin, L.; Hou, X.; Yu, X.; Zhang, Y.; Fan, B.; Wang, H.; Li, X.; Zhang, R.; Hou, T.; Lu, H.; Xu, H.; Sun, J.; Gao, L. A Comparative Study on Reactions of N-Alkylamines with Tungstic Acids with Various W–O Octahedral Layers: Novel Evidence for the “Dissolution–Reorganization” Mechanism. *Materials Chemistry and Physics* **2011**, *125* (3), 838–845. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.09.039>.
- (242) Kinomura, N.; Kumada, N. Intercalation of Weak Lewis Bases into HTaWO₆. NH₂O. *Solid State Ionics* **51** (1), 5.
- (243) Cao, G.; Mallouk, T. E. Shape-Selective Intercalation Reactions of Layered Zinc and Cobalt Phosphonates. *Inorg. Chem.* **1991**, *30* (7), 1434–1438. <https://doi.org/10.1021/ic00007a003>.

- (244) Dean, J. A.; Lange, N. A. *Lange's Handbook of Chemistry*, 15th ed.; McGraw-Hill: New York, NY, USA.
- (245) Chen, D.; Sugahara, Y. Tungstate-Based Inorganic–Organic Hybrid Nanobelts/Nanotubes with Lamellar Mesostructures: Synthesis, Characterization, and Formation Mechanism. *Chem. Mater.* **2007**, *19* (7), 1808–1815. <https://doi.org/10.1021/cm062039u>.
- (246) Jing, Y.; Pan, Q.; Cheng, Z.; Dong, X.; Xiang, Y. Direct Thermal Intercalation of Amine into Layered MoO₃. *Materials Science and Engineering: B* **2007**, *138* (1), 55–59. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.01.015>.
- (247) Shoal, S.; Yariv, S. The Interaction Between Roundup (Glyphosate) and Montmorillonite. Part II. Ion Exchange and Sorption Of Iso-Propylammonium by Montmorillonite. *Clays and Clay Minerals* **27**, 29–38.
- (248) García-Ponce, A. L.; Moreno-Real, L.; López, A. J. Intercalation of N-Alkylamines into Mixed Niobyl-Vanadyl Phosphate. *Journal of Solid State Chemistry* **1990**, *87* (1), 20–28. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(90\)90060-B](https://doi.org/10.1016/0022-4596(90)90060-B).
- (249) Jin, F.; Li, Y. A FTIR and TPD Examination of the Distributive Properties of Acid Sites on ZSM-5 Zeolite with Pyridine as a Probe Molecule. *Catalysis Today* **2009**, *145* (1–2), 101–107. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.06.007>.
- (250) Robinson, N.; Bräuer, P.; York, A. P. E.; D'Agostino, C. Nuclear Spin Relaxation as a Probe of Zeolite Acidity: A Combined NMR and TPD Investigation of Pyridine in HZSM-5. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23* (33), 17752–17760. <https://doi.org/10.1039/D1CP01515J>.
- (251) Busca, G. Spectroscopic Characterization of the Acid Properties of Metal Oxide Catalysts. *Catalysis Today* **1998**, *41* (1–3), 191–206. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00049-2](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00049-2).
- (252) Matsunaga, Y.; Yamazaki, H.; Yokoi, T.; Tatsumi, T.; Kondo, J. N. IR Characterization of Homogeneously Mixed Silica–Alumina Samples and Dealuminated Y Zeolites by Using Pyridine, CO, and Propene Probe Molecules. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (27), 14043–14050. <https://doi.org/10.1021/jp403242n>.
- (253) Sasaki, T.; Izumi, F.; Watanabe, M. Intercalation of Pyridine in Layered Titanates. *Chem. Mater.* **1996**, *8* (3), 777–782. <https://doi.org/10.1021/cm950463h>.
- (254) Odink, D. A.; Song, K.; Kauzlarich, S. M. Intercalation of Pyridine into the Layered SmSI Structure of YbOCl. **6**.
- (255) Kijima, T. Formation and Thermal Decomposition of Pyridine Intercalates of α - and γ -Zirconium Phosphates. *Thermochimica Acta* **1982**, *59* (1), 95–104. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(82\)87096-2](https://doi.org/10.1016/0040-6031(82)87096-2).
- (256) Lu, J.; Kosuda, K. M.; Van Duyne, R. P.; Stair, P. C. Surface Acidity and Properties of TiO₂/SiO₂ Catalysts Prepared by Atomic Layer Deposition: UV–visible Diffuse Reflectance, DRIFTS, and Visible Raman Spectroscopy Studies. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (28), 12412–12418. <https://doi.org/10.1021/jp902200c>.
- (257) Ferwerda, R.; van der Maas, J. H.; Hendra, P. J. Fourier Transform Raman Spectroscopy of Pyridine Adsorbed on Faujasites. *Vibrational Spectroscopy* **1994**, *7* (1), 37–47. [https://doi.org/10.1016/0924-2031\(94\)85039-9](https://doi.org/10.1016/0924-2031(94)85039-9).
- (258) Wang, Y.; Nikolopoulou, M.; Delahaye, E.; Leuvre, C.; Leroux, F.; Rabu, P.; Rogez, G. Microwave-Assisted Functionalization of the Aurivillius Phase Bi₂SrTa₂O₉: Diol Grafting and Amine Insertion vs. Alcohol Grafting. *Chem. Sci.* **2018**, *9* (35), 7104–7114. <https://doi.org/10.1039/C8SC01754A>.
- (259) Voytovich, V.; Kurnosenko, S.; Silyukov, O.; Rodionov, I.; Bugrov, A.; Minich, I.; Malygina, E.; Zvereva, I. Synthesis of N-Alkoxy Derivatives of Layered Perovskite-Like Niobate HCa₂Nb₃O₁₀ and Study of Their Photocatalytic Activity for Hydrogen

- Production from an Aqueous Solution of Methanol. *Catalysts* **2021**, *11* (8), 897. <https://doi.org/10.3390/catal11080897>.
- (260) Melánová, K.; Beneš, L.; Zima, V.; Svoboda, J.; Trchová, M.; Dybal, J. Intercalation of 1,2-Alkanediols into α -Zirconium Hydrogenphosphate. *J Incl Phenom Macrocycl Chem* **2007**, *58* (1), 95–101. <https://doi.org/10.1007/s10847-006-9128-8>.
- (261) Trchová, M.; Čapková, P.; Matějka, P.; Melánová, K.; Beneš, L. Study of Host–Guest Interactions in Intercalate $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ Using a Combination of Vibration Spectroscopy and Molecular Simulations. *Journal of Solid State Chemistry* **1999**, *145* (1), 1–9. <https://doi.org/10.1006/jssc.1998.8117>.
- (262) Bertrand, D.; Dufour, É. Infrared spectroscopy and its analytical applications. *Infrared spectroscopy and its analytical applications*. **2006**, No. Ed. 2.
- (263) Goehner, R. P. Background Subtract Subroutine for Spectral Data. *Anal. Chem.* **1978**, *50* (8), 1223–1225. <https://doi.org/10.1021/ac50030a055>.
- (264) Lieber, C. A.; Mahadevan-Jansen, A. Automated Method for Subtraction of Fluorescence from Biological Raman Spectra. *Appl. Spectrosc.*, *AS* **2003**, *57* (11), 1363–1367.
- (265) Vickers, T. J.; Wambles, R. E.; Mann, C. K. Curve Fitting and Linearity: Data Processing in Raman Spectroscopy. *Appl Spectrosc* **2001**, *55* (4), 389–393. <https://doi.org/10.1366/0003702011952127>.
- (266) Dorobantu Bodoc, M.; Prat, L.; Xuereb, C.; Gourdon, C.; Lasuye, T. Online Monitoring of Vinyl Chloride Polymerization in a Microreactor Using Raman Spectroscopy. *Chemical Engineering & Technology* **2012**, *35* (4), 705–712. <https://doi.org/10.1002/ceat.201100564>.
- (267) Santos, J. C.; Reis, M. M.; Machado, R. A. F.; Bolzan, A.; Sayer, C.; Giudici, R.; Araújo, P. H. H. Online Monitoring of Suspension Polymerization Reactions Using Raman Spectroscopy. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43* (23), 7282–7289. <https://doi.org/10.1021/ie034278m>.
- (268) Liubimovskii, S. O.; Novikov, V. S.; Ustynyuk, L. Yu.; Ivchenko, P. V.; Prokhorov, K. A.; Kuzmin, V. V.; Sagitova, E. A.; Godyaeva, M. M.; Gudkov, S. V.; Darvin, M. E.; Nikolaeva, G. Yu. Raman Structural Study of Ethylene Glycol and 1,3-Propylene Glycol Aqueous Solutions. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2023**, *285*, 121927. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2022.121927>.
- (269) Manzanares, C. E.; Reynolds, D.; Lewis, E. K.; Moehnke, C. J.; Mina-Camilde, N.; Salazar, M. C.; Hernandez, A. J. Matrix Isolation FT-IR, FT-Raman Spectroscopy, Conformational Ab Initio Calculations, and Vibrational Frequencies of Meso and Racemic-2,4-Pentanediol. *Journal of Molecular Structure* **2004**, *689* (3), 183–190. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2003.09.023>.
- (270) Kurbakova, A. P.; Zhuravleva, M. A.; Efimenko, I. A.; Garbusova, I. A.; Lokshin, B. V. Vibrational Spectra and Structure of 3,6-Dithiaoctane-1,8-Diol. *Vibrational Spectroscopy* **1992**, *3* (4), 277–284. [https://doi.org/10.1016/0924-2031\(92\)85004-K](https://doi.org/10.1016/0924-2031(92)85004-K).
- (271) Murto, J.; Kivinen, A.; Manninen, A.; Perttilä, M. Fluoroalcohol—XXII. Infrared, Matrix Infrared and Raman Spectra and Normal Coordinate Calculations for Hexafluoro-2,2-Propanediol and Its Deuterated Analogues. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **1975**, *31* (3), 217–232. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(75\)80014-6](https://doi.org/10.1016/0584-8539(75)80014-6).

Chapitre 5

*Développement d'une nouvelle
méthodologie d'analyse spectrale*

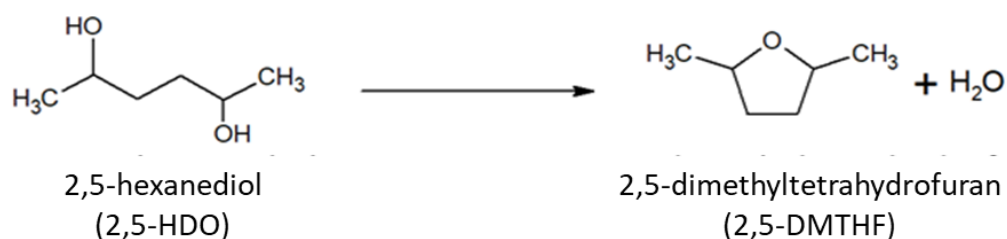
Introduction.

Le développement d'une méthode d'analyse en mode Operando d'une réaction de déshydratation passe par différents processus. Le premier processus consiste dans le choix ou la conception d'un réacteur permettant une quantification permanente de la grandeur désirée en cours de réaction. La comparaison des résultats obtenus par ce nouveau modèle développé avec ceux d'une méthode classique de référence, rend possible la vérification et l'évaluation de ces résultats. De plus, l'évaluation de la sensibilité de la méthodologie à l'égard d'un maximum de facteurs, qu'ils soient liés au procédé réactionnel ou à la méthode de caractérisation, reste un deuxième facteur important capable d'identifier la résistance et la robustesse du modèle conçu. Dans ce chapitre, l'adaptation de la spectroscopie Raman en mode Operando pour le suivi de la conversion du 2,5-HDO en 2,5-DMTHF et la caractérisation simultanée des catalyseurs employés sera démontrée.

Un autre aspect lié à l'analyse spectrale des spectres collectés sera également développé afin de pouvoir déduire le taux de conversion à chaque instant de la réaction. Pour ce faire, on comparera une méthode classique de mesure par l'air d'une bande à la méthode que nous avons développée et qui ne repose pas seulement sur l'intensité ou l'aire d'une bande mais sur l'ensemble du spectre collecté à chaque instant. Grâce à cette méthodologie on comparera l'activité des différents catalyseurs. On essaiera ensuite d'utiliser la spectroscopie Raman pour caractériser le catalyseur en cours de réaction.

1 Caractérisation par Raman Operando pour le suivi de la réaction catalytique.

La réaction du 2,5-hexanediol (2,5-HDO) par cyclodéshydratation en phase liquide, en cis et en trans-2,5-diméthyltétrahydrofurane (2,5-DMTHF), a été effectuée dans le réacteur présenté dans le chapitre 2.



Nous nous intéressons dans ce chapitre au suivi Operando de la conversion catalytique ainsi qu'à l'observation simultanée des modifications subies par l'oxyde protoné à partir des données spectrales. Les effets de température et Pression sur la cinétique de la cyclodéshydratation ont également été explorés. Il convient de noter qu'en l'absence de catalyseur, aucune conversion n'est observée.

Le suivi de la réaction doit nous permettre d'abord de caractériser le processus de conversion et d'étudier parallèlement sa sélectivité. Afin d'étudier une variation des quantités de liquide, la quantification par spectroscopie a été privilégiée.

Aucun prélèvement d'échantillon au cours de la réaction n'est alors nécessaire, la quantification du taux de conversion s'effectue uniquement sur la base des données spectrales.

La figure 73, présente les différents spectres obtenus durant la réaction de conversion à 120°C. En plus de la position des bandes Raman, d'autres informations peuvent être extraites des spectres Raman, tels que l'intensité et l'aire qui sont liés directement à la concentration des espèces chimiques. D'après la figure 73, on peut distinguer entre les bandes propres au 2,5-HDO et celles dues au 2,5-DMTHF. Une analyse de la variation des bandes Raman au cours de conversion du 2,5-HDO en 2,5-DMTHF a donc été réalisée. Les évolutions de l'aire, de la position et de l'intensité des pics les plus intenses ont été calculées à partir du logiciel LabSpec. Le calcul de ces paramètres a été après correction de la ligne de base du spectre Raman, obtenue à partir des pieds des bandes constituant le spectre concerné.

Les pics du 2,5-HDO et 2,5-DMTHF apparaissent dans les mêmes régions, mais les résultats révèlent l'apparition de trois bandes à 800, 875 et 980 cm⁻¹ après 65 min de réaction. L'intensité de ces bandes augmente au cours du temps. Cet ensemble de pics est attribué à la formation du 2,5-diméthyltetrahydrofurane.

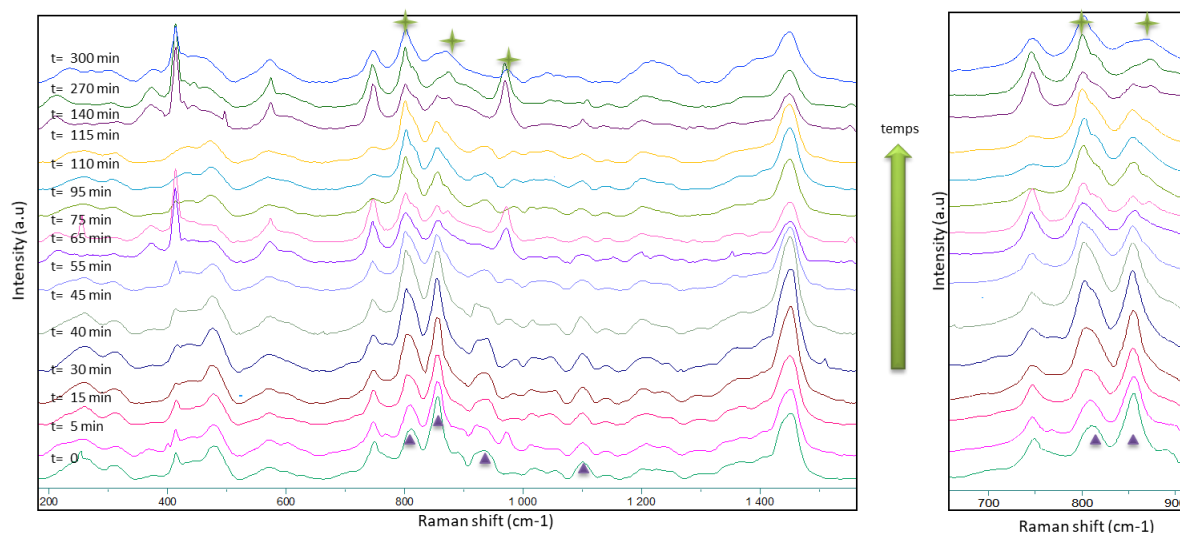


Figure 73: A) Evolution des spectres Raman du mélange réactionnel $\text{HNbMoO}_6 + 2,5\text{-hexanediol}$ lors d'un chauffage à 120°C . (B) Zoom dans la région $650\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ ★ (2,5-diméthyltétrahydrofurane), ▲ (2,5-hexanediol).

2 Méthodologie de traitement spectrale.

La présence des bandes du diol et du THF dans la région $700\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ en particulier complique l'analyse des spectres. En effet, en fonction de la résolution du spectre, du bruit et de la largeur des bandes, on observe le chevauchement des bandes caractéristiques de position très proches. De plus, l'identification des bandes peut être perturbée par des variations de la ligne de base. En spectroscopie Raman, la fluorescence issue de certains composés organiques de l'échantillon est souvent la cause principale. Dans certains cas sa grande intensité par rapport à l'intensité des raies Raman empêche l'analyse du spectre. Pour cela, la prise en compte de cette ligne de base reste une première étape nécessaire.

La figure 74 présente l'ensemble des spectres de la cartographie, qui ont été collectés au cours de la conversion du 2,5-HDO en 2,5-DMTHF. Une estimation possible de la ligne de base des spectres a été établie en passant principalement par les pieds des bandes localisés puis soustraite au signal spectroscopique. Il est alors possible d'identifier plus précisément les paramètres des bandes. Les spectres obtenus peuvent être considérés comme une somme du signal contenant les bandes, la ligne de base et le bruit.

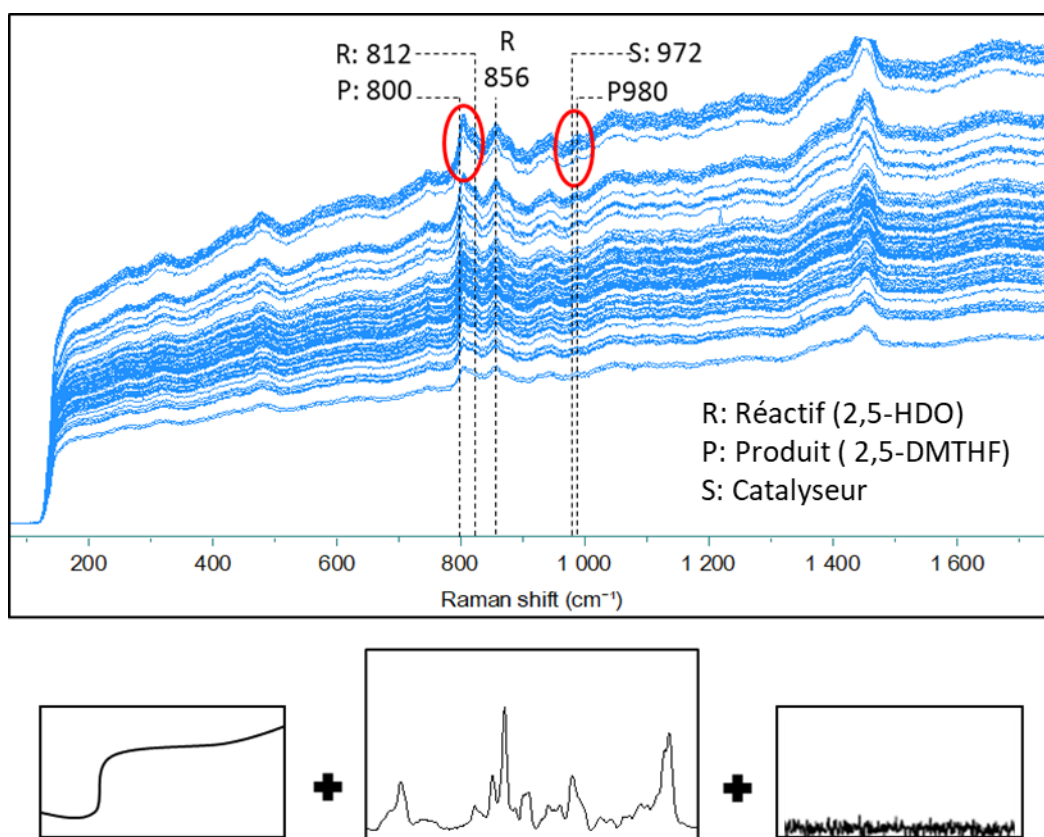


Figure 74: Cartographie de la conversion catalytique du 2,5-HDO

Plusieurs méthodes numériques ont été proposées pour la suppression complète de la ligne de base. L'application d'une dérivée première ou secondaire est considérée comme étant la méthode la plus simple²⁶². Or, dans le cas de la plupart de nos spectres Raman un bruit trop élevé est toujours présent accompagné d'une ligne de base non linéaire, ce qui ne permet pas l'application de cette méthode à nos spectres. Pour cela nous avons procédé à l'estimation de la ligne de base par un ajustement polynomial²⁶³⁻²⁶⁵. L'ensemble des spectres collectés durant cette thèse seront prétraités de la même façon. Néanmoins, l'utilisation de cette méthodologie comporte le risque du sur-ajustement en utilisant un ordre polynomial élevé, pour cela cette méthode d'analyse doit être utilisée avec précaution, dans notre cas, le traitement a été effectué selon un degré polynomial d'ordre 3. La figure 75, illustre ce traitement. Une vérification par comparaison des spectres avant et après traitement est obligatoire afin d'éviter tout changement du signal brut comme la diminution artificielle de l'intensité des bandes.

Après traitement de la ligne de base et suppression des parasites (spikes), les méthodes de quantification du taux de conversion sont reportées dans les paragraphes suivants.

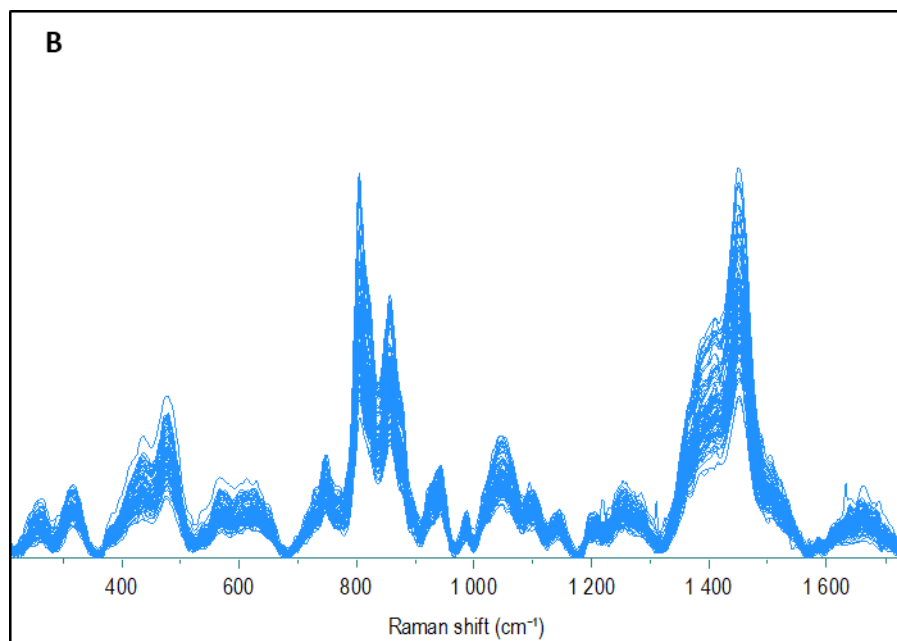
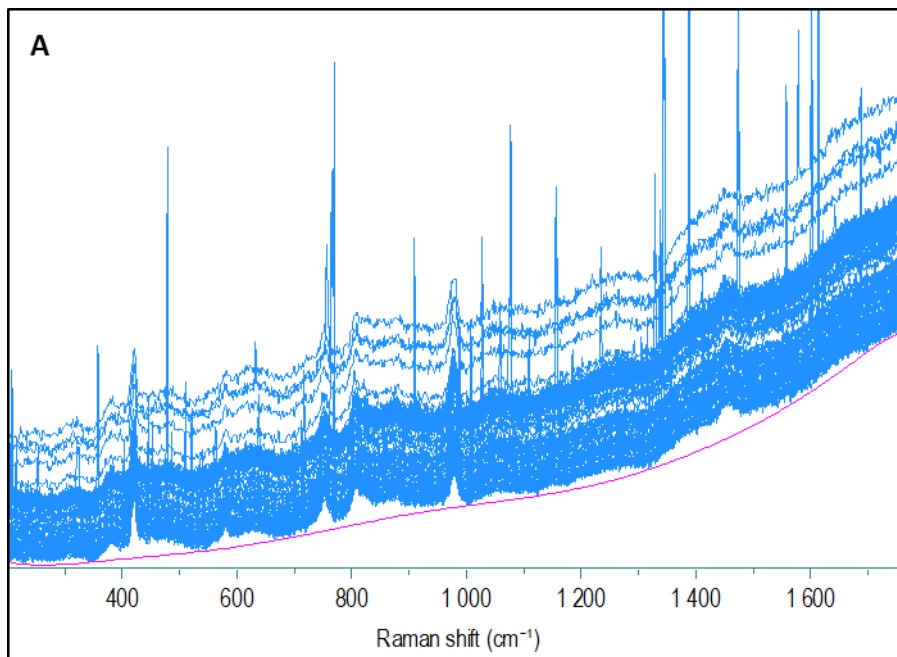


Figure 75: Illustration du processus d'ajustement polynomial modifié effectué sur une cartographie, A avant traitement, B après traitement.

2.1 La méthode de rapport d'aire et d'intensité.

Plusieurs études²⁶⁶⁻²⁶⁸ ont utilisé la spectroscopie Raman pour l'estimation du taux de conversion en se basant soit sur les aires soit sur les intensités des bandes. Cette méthode est basée sur le fait que la quantité d'une espèce chimique est proportionnelle à l'intensité ou à l'aire d'une ou plusieurs bandes spécifiques. Pour cela, avant la quantification de la conversion catalytique du 2,5-hexanediol en 2,5-DMTHF, nous avons tout d'abord identifié les bandes propres au réactif (2,5-HDO) et au produit (2,5-DMTHF) afin d'étudier leur évolution séparément au cours de la réaction et de manière similaire. En effet le choix des bandes a été effectué d'une part pour leur intensité élevée et d'autre part pour leur emplacement et la distinction facile de l'une par rapport à l'autre.

Après identification des bandes de référence, l'intégration de ces bandes est réalisée à l'aide du logiciel Labspec, dans le but de déterminer l'aire exacte associée à chaque bande. Pour cela, le choix des bornes d'intégration reste une étape dominante influençant l'exploitation des résultats quantitatifs. En effet ces bornes doivent contenir uniquement la bande associée au composé désiré sans la présence d'autres bandes.

Les bandes à 856 et 1106 cm^{-1} peuvent être attribuées sans ambiguïté au 2,5-HDO. Ces bandes se définissent par une diminution progressive de leur aire/intensité au cours de la réaction, jusqu'à disparition totale pour les conversions totales. La position de ces deux bandes est stable tout au long du processus de conversion. La figure 76 illustre la variation relative d'aire et intensité normalisée à la valeur initiale de la bande.

La faible intensité de la bande à 1106 cm^{-1} induit cependant une large dispersion des mesures, ce qui est un peu atténué dans le cas des mesures d'aires.

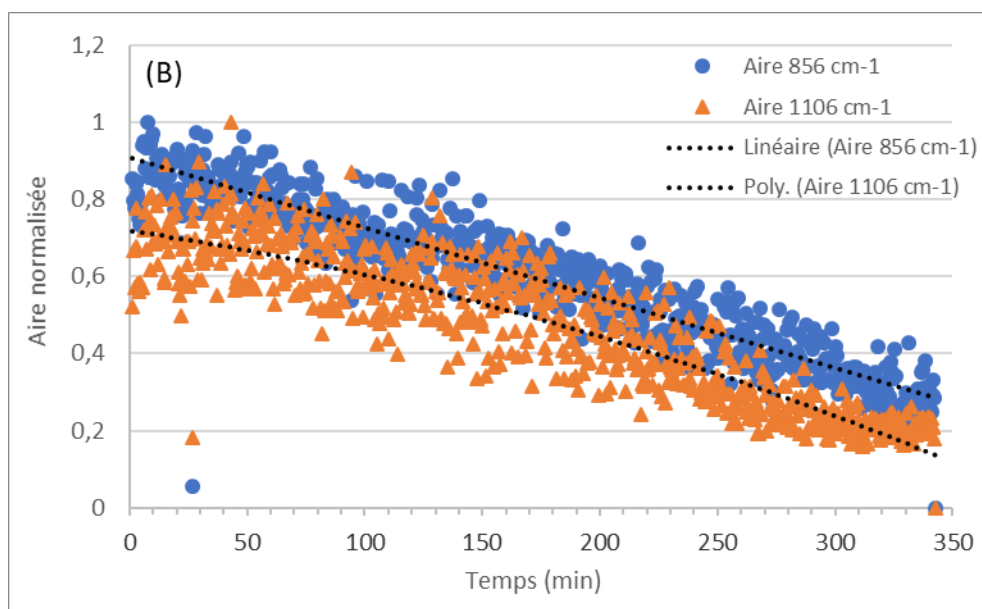
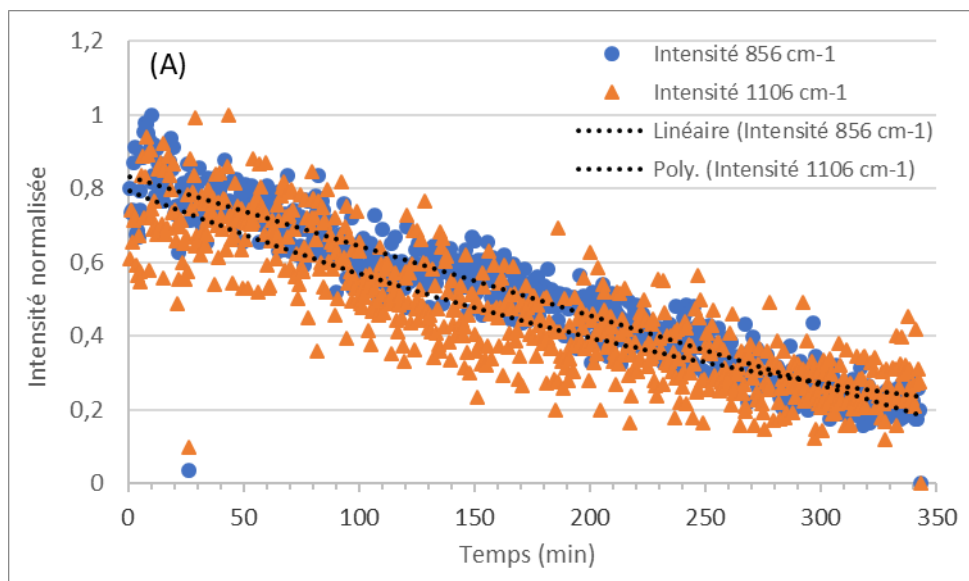


Figure 76: Evolution de l'intensité (A) et de l'aire (B) normalisée des bandes Raman du 2,5-HDO.

Le second groupe correspond aux bandes propres au 2,5-DMTHF. Contrairement au 2,5-HDO, ces bandes montrent par une évolution croissante, l'aire initiale étant nulle. Ces bandes se situent vers 800 et 880 cm^{-1} (Figure 77).

Comme pour le 2,5-HDO, les positions des bandes n'ont pas été modifiées au cours de la réaction. Dans ce cas, on a normalisé par rapport à l'aire la plus élevée obtenue vers la fin de la réaction.

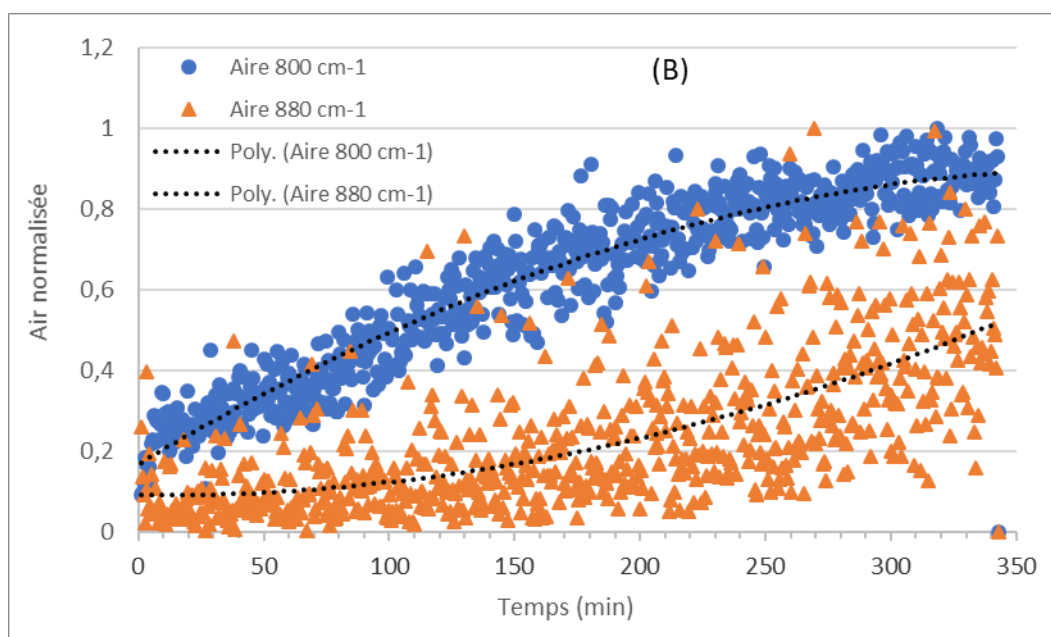
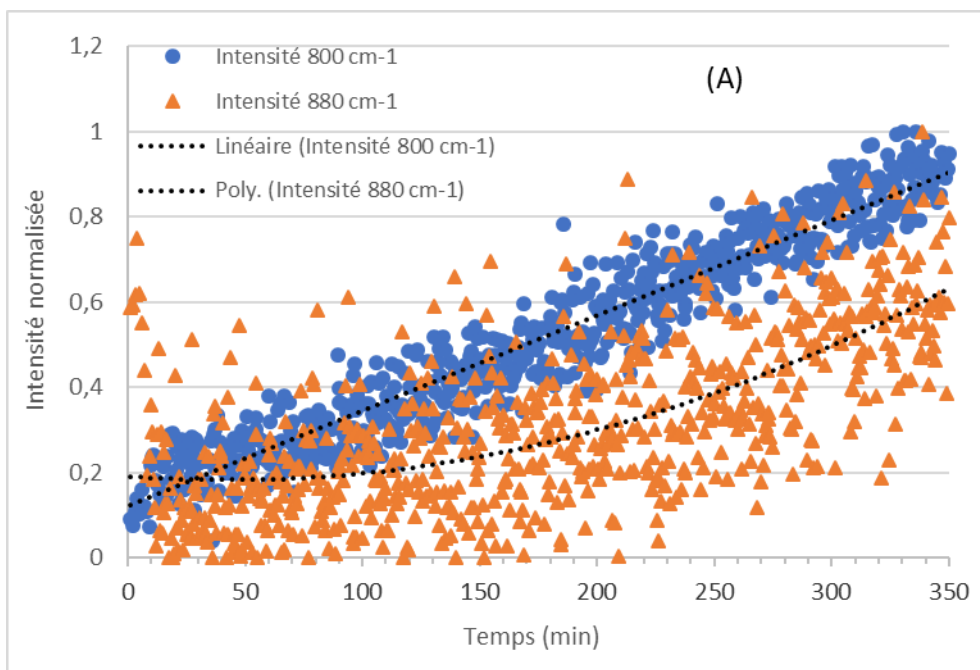


Figure 77: Evolution de l'intensité (A) et de l'aire (B) normalisée des bandes Raman du 2,5-DMTHF.

La dispersion des mesures de la bande à 880 cm⁻¹ est extrêmement importante. L'évolution de la courbe apparaît même peu vraisemblable compte tenu de la différence de tendance avec l'aire à 800 cm⁻¹.

Les variations liées au spectromètre ou surtout à l'évolution de l'échantillon durant la réaction peuvent induire des variations globales d'un spectre à l'autre.

Afin de s'affranchir de ces variations, il est souvent prudent de raisonner sur des valeurs relatives, semi-quantitatives. Nous avons donc étudié la variation des rapports entre la réaction et le produit par calcul des rapports d'intensité ou d'aire des bandes 800/854 cm^{-1} et des bandes 880/1106 cm^{-1} .

Le ratio (R) se calcule de la manière suivante :

$$R = \frac{\text{Intensité ou Aire (bande à } 800 \text{ cm}^{-1}\text{)}}{\text{Intensité ou Aire (bande à } 856 \text{ cm}^{-1}\text{)}}$$

Les profils de conversion du 2,5-HDO en fonction du temps pour le catalyseur HTaMoO₆, déterminé par calcul du rapport d'intensité ou d'aire, sont présentés dans les figures 78 et 79.

Les rapports d'intensité ou d'aire augmentent faiblement lorsqu'on augmente la température de réaction de 25°C à 120°C, puis au-delà de 50 min à 120°C, la conversion réaugmente. Cela indique que la majeure partie du réactif a été consommée à 120°C. Les deux évolutions sont comparables. Néanmoins les bandes à 880 et 1106 cm^{-1} sont plus difficiles à mesurer et montrent une plus grande dispersion des valeurs.

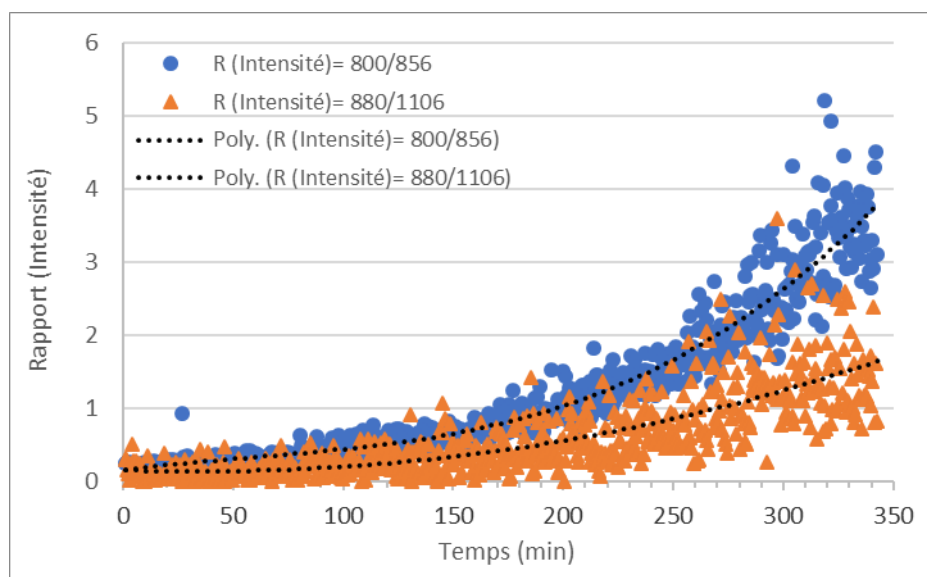


Figure 78: courbe de conversion du 2,5-hexanediol en fonction du temps quantifiée par calcul du rapport d'intensité.

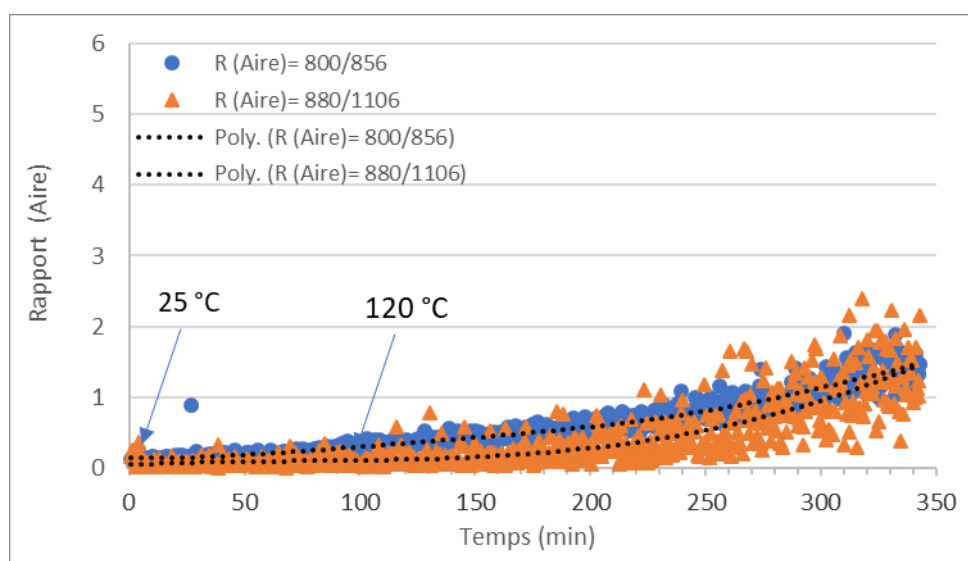


Figure 79: courbe de conversion du 2,5-hexanediol en fonction du temps quantifiée par calcul du rapport d'aire

Cette méthodologie présente clairement un certain nombre d'inconvénients, liés aux variations ponctuelles, à la dispersion des mesures et surtout à une évaluation uniquement semi-quantitative du rapport de 2 grandeurs liées qui évoluent en sens inverse.

2.2 La méthode de combinaison linéaire.

L'objectif principal de cette partie est de parvenir à une quantification plus rigoureuse des espèces chimiques présentes. Pour cela, nous avons raisonnablement supposé que chaque spectre collecté à un instant (t), représente une combinaison linéaire de plusieurs composés purs à différents rapports de composition. En pratique dans notre cas le nombre de composés chimiques visibles sur les spectres se limite au réactif (2,5-HDO), produit (2,5-DMTHF) voire au catalyseur (oxyde lamellaire). Par conséquent, nous avons testé une méthode basée sur une combinaison linéaire des spectres Raman de ces 3 composés purs constituant le mélange réactionnel. La quantification des espèces s'effectue après reconstruction du spectre collecté à chaque instant de la réaction en calculant la contribution des spectres de référence à l'aide du logiciel LabSpec. Dans cette méthode, les spectres de référence ont été prétraités de la même façon que les spectres du mélange réactionnel avant d'être enregistrés dans le logiciel LabSpec.

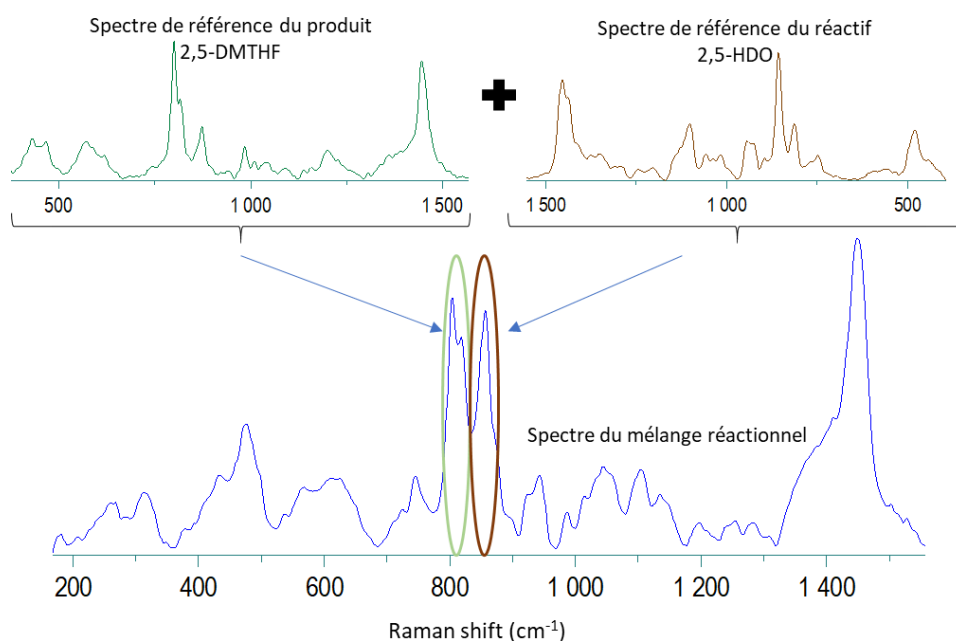


Figure 80: spectre Raman de référence du réactif (2,5-HDO), du produit (2,5-DMTHF) et du mélange réactionnel.

Pour déterminer la fiabilité de cette méthode, un test a été réalisé sur un ensemble de mélanges connus à différents taux de 2,5-hexanediol pur et 2,5-dimethyltetrahydrofurane

pur. Cette méthode a montré qu'on pouvait retrouver les pourcentages de chaque constituant par analyse des combinaisons linéaires sans dépasser les 5% d'erreur.

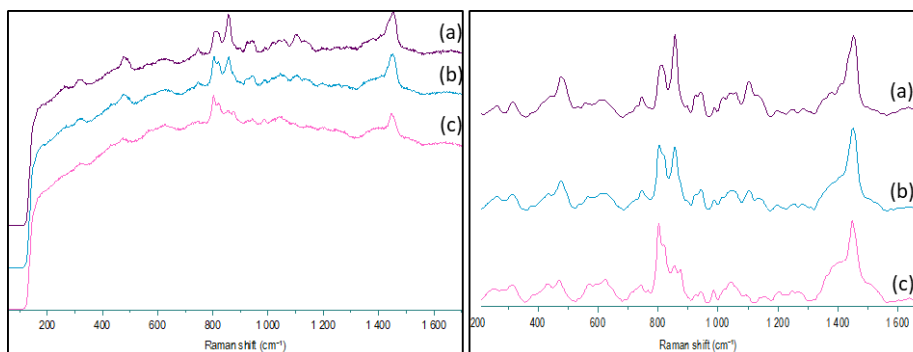


Figure 81: Spectres des mélange préparés à différentes proportions molaires : 80% (2,5-HDO) + 20% (2,5-DMTHF) (a), 55% (2,5-HDO) + 45% (2,5-DMTHF) (b) et 20% (2,5-HDO) + 80% (2,5-DMTHF) (c) avant et après traitement.

Tableau 15: Comparaison des proportions molaires du 2,5-HDO et 2,5-DMTHF dans le mélange réalisé et après modélisation des spectres.

Expérimentale	
% 2,5 hexanediol	% 2,5 dimethyl THF
80	20
55	45
20	80

Modélisation des spectres	
% 2,5 hexanediol	% 2,5 dimethyl THF
77,93	23,50
58,82	44,78
24,68	75,41

Le même processus a été appliqué à la réaction avec HTaMoO₆, le traitement des spectres Raman suivi d'une quantification spectrale a permis de déterminer le pourcentage de chaque produit dans le mélange à chaque instant de réaction et ensuite de tracer la courbe de conversion.

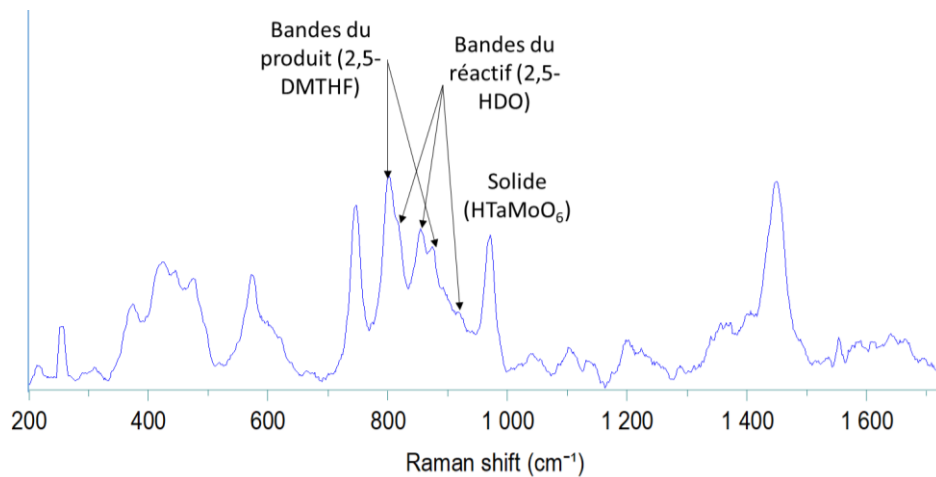


Figure 82: Spectre du mélange réactionnel à un instant (t) du $HTaMoO_6$ avec 2,5-HDO.

Après analyse des résultats obtenus par cette méthode, les courbes de la figure 83, présentent une évolution régulière avec une dispersion limitée. Dans ce cas les valeurs ne dépendent pas du pic choisi ou des bandes choisies pour les calculs mais elle utilise le spectre dans son ensemble. Cette méthode a donc été utilisée préférentiellement.

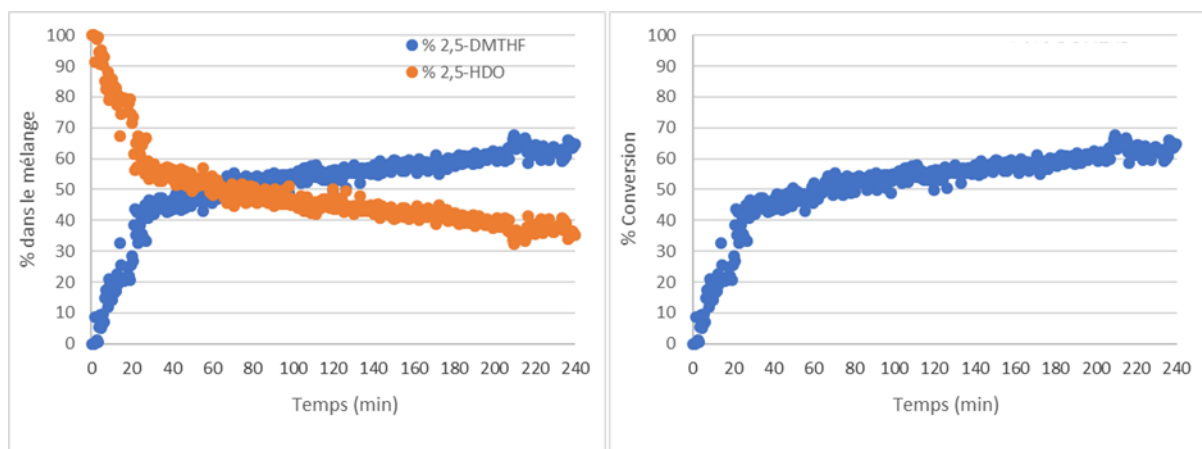


Figure 83: Proportion de réactif et produit (gauche) et conversion du 2,5-hexanediol par le $HTaMoO_6$ en fonction du temps (droite)

Le % de conversion du 2,5-HDO se calcule de la manière suivante.

$$\% \text{ Conversion} = \frac{\% \text{ de contribution du Pic (2,5-HDO)}}{\% \text{ Pic (2,5-HDO)} + \% \text{ Pic (2,5DMTHF)}}$$

$$\% \text{ 2,5-DMTHF} = 1 - \% \text{ de 2,5-HDO}$$

3 Activité des différents catalyseurs.

Comme présenté dans le chapitre de bibliographie, plusieurs paramètres expérimentaux peuvent influencer la concentration du produit formé lors de la conversion des diols en phase aqueuse. Dans le but d'évaluer leur influence, les performances catalytiques du HNbMoO_6 sont étudiées tout d'abord en fonction de plusieurs paramètres suivants.

- Système ouvert : sous pression atmosphérique.
- Système fermé : sous pression d'azote.
- Température de réaction.
- Temps de réaction.

3.1 Influence de la pression sur la réaction.

La figure 84 présente la conversion du 2,5-HDO obtenue en présence du catalyseur HTaMoO_6 en fonction du temps, lors d'un test catalytique effectué avec 55 mg de catalyseur, à 120°C. Deux pressions sont comparées ici pour vérifier dans un premier temps l'effet du réacteur sur le processus catalytique et la reproductibilité des résultats obtenus. La conversion du 2,5-HDO augmente avec le temps de réaction dans les deux cas. Néanmoins dans le cas de conversion sous pression d'azote le taux de conversion augmente de façon régulière avec beaucoup moins de dispersion, le taux de conversion est également légèrement plus élevé que celui en système ouvert. Ces différences peuvent s'expliquer par l'évaporation rapide du produit au cours de la conversion dans le cas d'un système ouvert à une température au-dessus de 90°C. Le DMTHF a en effet une température d'ébullition d'environ 91°C. Pour une quantification correcte du taux de conversion totale du 2,5-HDO, il est important que le réactif et le produit restent en solution tout au long de la réaction à l'état liquide. Pour cela à une température maximale de 140°C, la pression totale dans l'autoclave est ajustée avec 6 bar d'azote.

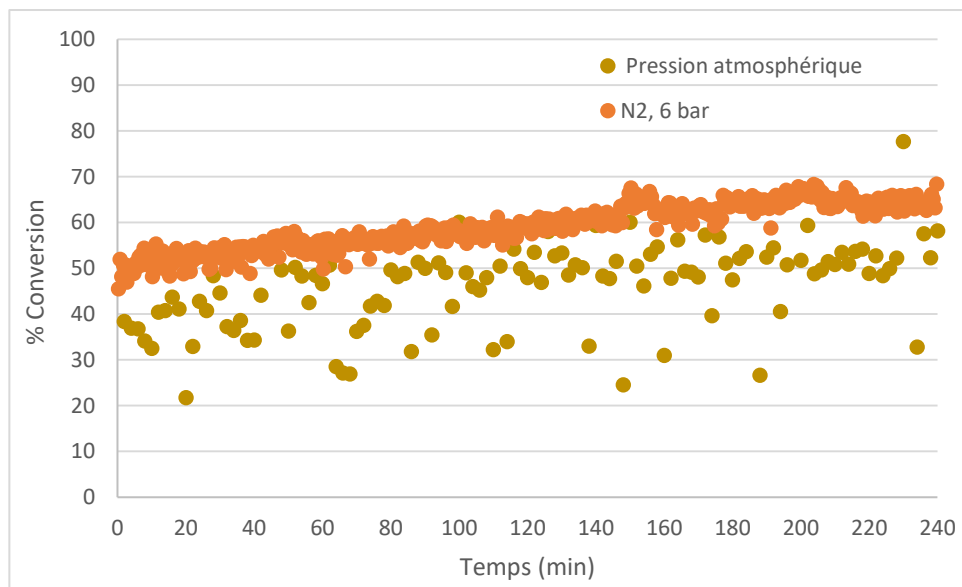


Figure 84: courbes de conversion catalytique à différentes pressions.

On a ainsi observé que l'écart entre les différentes mesures du taux de conversion s'est réduit avec l'augmentation de la pression et l'utilisation d'un système fermé. De plus sous pression, aucune désactivation n'a été observé après 4 heures de test à 120°C. Ceci nous confirme l'importance d'étudier l'ensemble des tests catalytique dans des systèmes fermés. Pour la suite de l'étude nous allons donc utiliser le système fermé permettant un meilleur suivi Operando du taux de conversion, notamment à des faibles et forts taux de conversion.

3.2 Conversion catalytique du 2,5-HDO avec Nb₂O₅.

Nb₂O₅ est un solide acide couramment utilisé pour des réactions modérément exigeantes. Nb₂O₅ a donc été dans notre réaction. L'influence de son taux d'hydratation a ainsi été étudiée. Pour cela un échantillon a été calciné sous air avec une montée en température de 5°/min à jusqu'à 350°C pendant 3h. Les catalyseurs ont été testés dans les conditions opératoires expliquées dans le chapitre 2.

Les résultats présentés en figure 85, illustrent l'évolution de la conversion du 2,5-HDO en fonction du temps pour le Nb₂O₅ calciné, ou non calciné à une température de réaction de 120°C à 170°C.

Pour l'échantillon non calciné (hydraté) le taux de conversion après 6h de réaction à 120°C reste inférieur à 5%. Ce résultat est très surprenant puisque le $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ possède principalement des sites de Lewis ($\text{Nb}=\text{O}$) et des sites acides de Brønsted à l'état hydraté. La calcination de ce dernier à 350°C va provoquer la désorption d'eau présents sur le solide acide et la suppression totale des sites de Brønsted. Cependant, après calcination aucune augmentation du taux de conversion n'a été observée après 6h de réaction, les conditions de calcination du solide n'ont donc pas un impact significatif sur les performances du catalyseur. A 170°C, l'activité augmente mais la conversion atteint difficilement 25% après 6h de réaction.

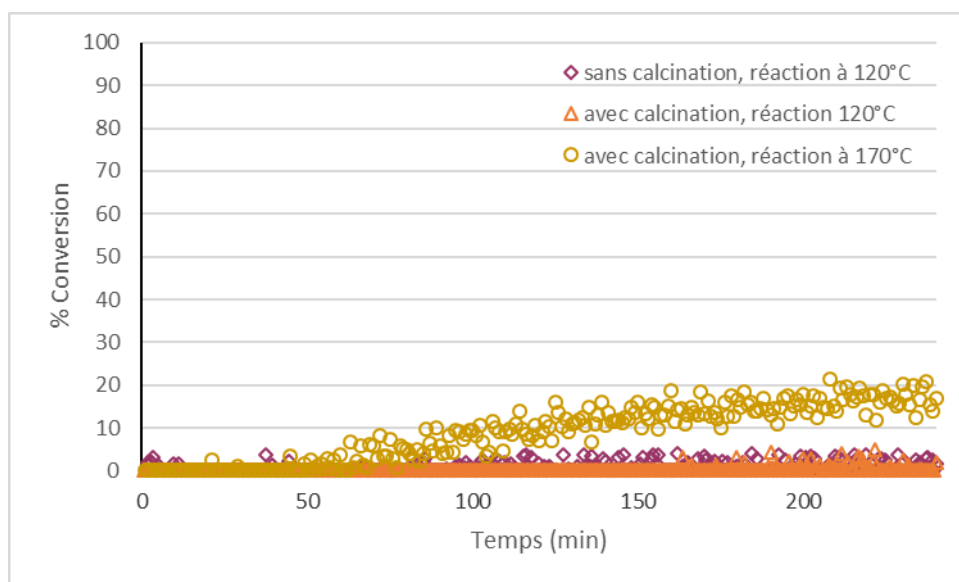


Figure 85: Conversion du 2,5-hexanediol par le Nb_2O_5 .

Nb_2O_5 n'est donc pas un catalyseur efficace pour cette réaction. Ces résultats confirment ceux obtenus par G. Fayad.⁶⁴ qui avait testé Nb_2O_5 uniquement après activation à 250°C.

3.3 Conversion catalytique du 2,5-HDO avec les oxydes lamellaires à base de niobium.

3.3.1 Conversion

Les oxydes lamellaires acides font partie des catalyseurs solides peu utilisés en catalyse hétérogène mais ils sont actifs pour cette réaction.

Au cours de notre étude nous avons testé l'influence de la nature de certains métaux sur la réaction de déshydratation du 2,5-HDO par les oxydes lamellaires. Nous avons choisi d'étudier quatre matériaux, qui présentent des pouvoirs d'intercalation et d'acidité différentes comme a été présenté dans le chapitre 4. Ces oxydes ont été testés dans des conditions opératoires identiques.

La première série d'étude a été consacrée aux niobates (HNbMoO_6 et le HNbWO_6), Ces oxydes ont été étudiés à 120°C pendant 2h de réaction. Les résultats de conversion catalytique sont présentés dans la figure 86.

Entre les deux oxydes, on observe une nette différence de conversion, lorsqu'on passe du molybdène au tungstène. En effet, celle-ci passe de 30 à 80%. La sélectivité en 2,5-DMTHF est 100% pour les 2 solides. La différence de rendement peut être due à la différence d'acidité entre les 2 oxydes, mais il se peut aussi que leur pouvoir d'intercalation soit également au moins en partie responsable des différences de performance observées.

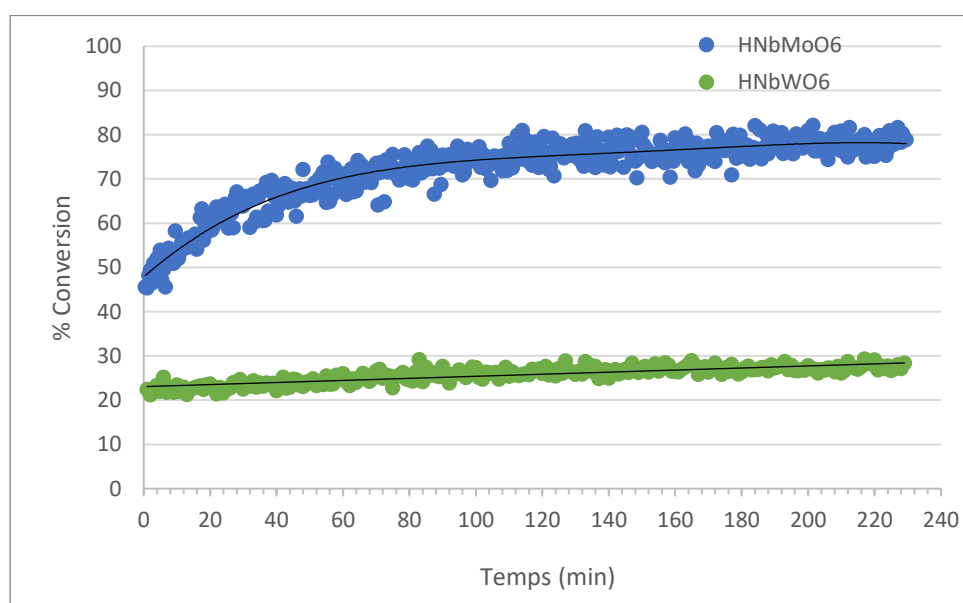


Figure 86: Conversion du 2,5-hexanediol par le HNbMoO_6 et HNbWO_6

Les mesures de conversion par les spectres Raman ont été comparés aux taux de conversion mesurés en fin de réaction par chromatographie en phase gaz (figure 87). Les résultats des deux méthodes analytiques présentent un profil proche, avec le HNbMoO_6 qui présente l'activité catalytique la plus élevée, tableau 16. La méthode spectroscopique a également l'avantage de permettre la mesure de la conversion à chaque instant de la réaction sans nécessité de prélèvement. Néanmoins, on observe une différence d'évolution

notamment pour le HNbMoO_6 qui peut être due au temps de refroidissement additionnel de réacteur avant l'analyse du mélange réactionnel par chromatographie. Le même processus a été appliqué dans le cas du HTaMoO_6 (figure 87), des résultats très proches ont été obtenus entre la chromatographie et le Raman.

Des différences chromatographiques similaires en été obtenus dans le cas du HNbMoO_6 et le HNbWO_6 pour la conversion du 2,5-HDO à 120°C ¹⁰. La conversion catalytique la plus élevée a été présentée par le HNbMoO_6 (95%) après 1h de réaction, tandis que pour le HNbWO_6 une faible conversion a été démontrée qui était inférieure à 25%. Ces résultats semblent confirmer le rôle acidifiant des métaux et le pouvoir de ces oxydes lamellaires à intercaler le 2,5-HDO au cours le processus de conversion.

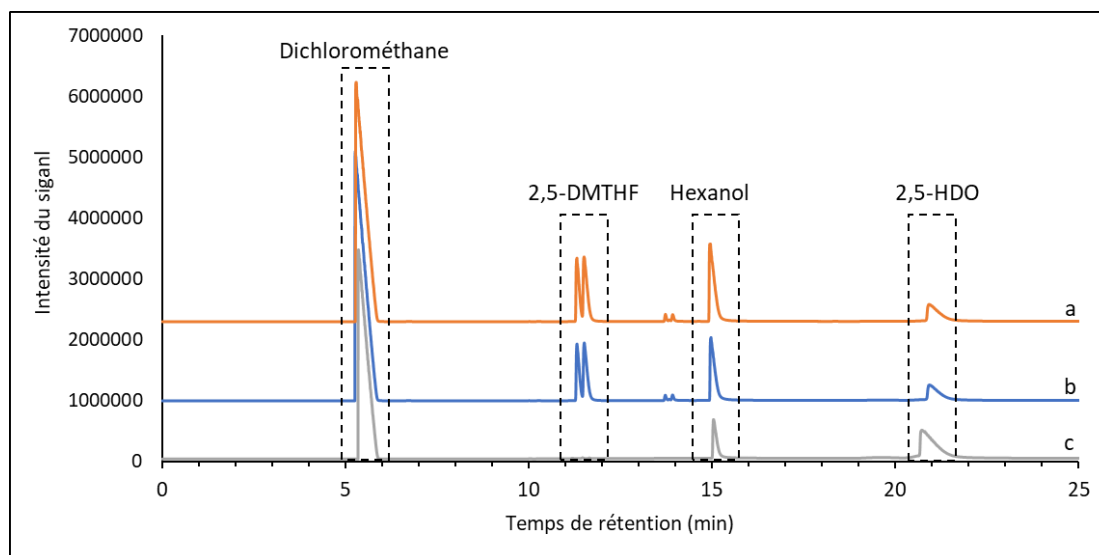


Figure 87: chromatogrammes issus de l'analyse du mélange après réaction du 2,5-HDO avec le HNbMoO_6 (a), HTaMoO_6 (b) et Nb_2O_5 (c).

Tableau 16: Comparaison des résultats d'analyse du taux de conversion final entre la chromatographie et la spectroscopie Raman

Catalyseur	Conversion	
	Chromatographie	Raman
HNbMoO ₆	87%	80%
HTaMoO ₆	68%	65%
Nb ₂ O ₅	0%	0%

3.3.2 Effet de la température.

En plus de l'influence du réacteur ou de la composition du catalyseur sur les propriétés catalytiques, un autre facteur lié notamment aux conditions réactionnelles, la température, peut aussi affecter de manière très significative la conversion catalytique du 2,5-HDO en fonction du temps.

Afin d'étudier l'effet de la température sur la déshydratation du 2,5-HDO, les tests catalytiques ont été réalisés à différentes températures (80, 100, 120 et 140°C) en présence du catalyseur HNbMoO₆, les résultats sont présentés dans la figure 88.

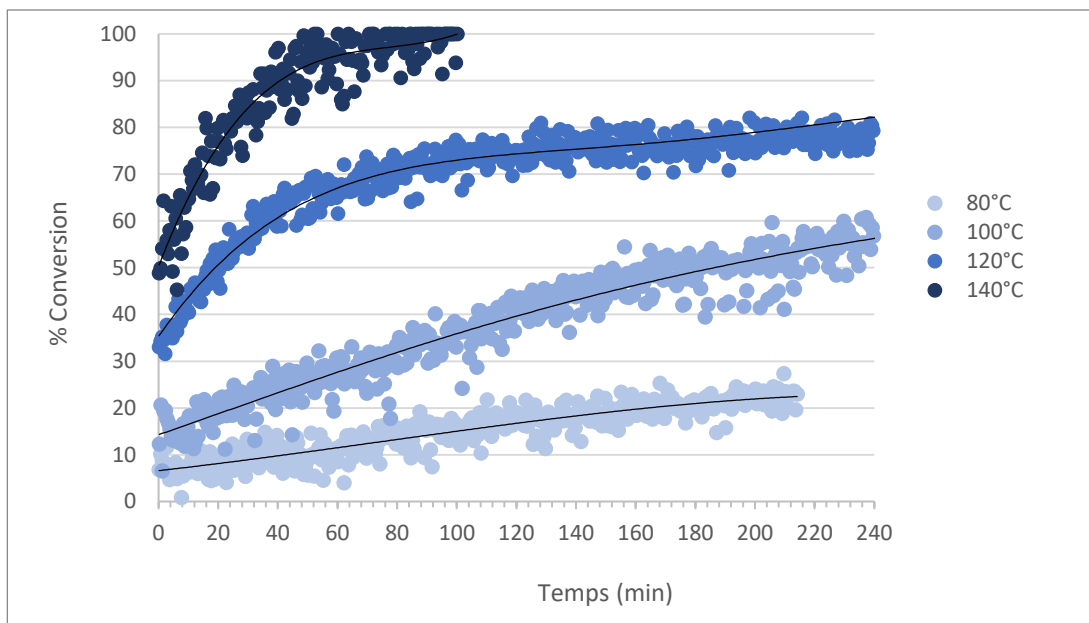


Figure 88. Conversion du 2,5-HDO par le HNbMoO_6 à différentes températures.

Comme le montre la figure 88, l'augmentation de la température de 80°C à 140°C en présence du HNbMoO_6 , améliore significativement l'activité catalytique. En effet, elle génère une augmentation de la conversion de 20% à 100% sans impact sur la sélectivité de la réaction. Les courbes de conversion à 140°C et 120°C présentent une tendance logarithmique, le taux de conversion a fortement augmenté jusqu'à 50 min pour atteindre les 100% à 140°C, tandis qu'à 120°C la courbe continue d'augmenter après 50 min de réaction, jusqu'à une stabilisation vers 75%. Cela indique que la majeure partie de la matière de départ a été consommée au cours des premières étapes de la réaction. En revanche, concernant les tests catalytiques à 80 et 100°C, la vitesse initiale de conversion du 2,5-HDO est plus faible avec une évolution relativement linéaire, pour atteindre un taux de conversion total de 20 et 55 % en fin de réaction. Ces résultats montrent clairement que l'augmentation de la température, favorise la formation du produit par déshydratation dès le début de la réaction.

3.4 Conversion catalytique du 2,5-HDO avec les oxydes lamellaires à base de tantale.

3.4.1 Activité

Dans l'objectif d'étudier l'effet de la nature des métaux des oxydes lamellaires sur la réaction catalytique de déshydratation du 2,5-HDO, les oxydes lamellaires à base de tantalate ont été testés dans le système fermé sous pression. Dans un premier temps nous avons comparé le pouvoir catalytique du HTaMoO₆ et le HTaWO₆. La figure 89 regroupe les résultats obtenus.

Nous avons étudié la réaction dans des conditions similaires à celles utilisées pour le HNbMoO₆ et HNbWO₆ (figure 89). On observe, une grande différence de conversion entre le HTaMoO₆ et le HTaWO₆. En effet, lorsque la température atteint 120°C, le taux de conversion dans le cas de HTaMoO₆ est initialement de 50%. La courbe de conversion augmente ensuite linéairement pour atteindre 65% après 4h de réaction. En revanche, avec HTaWO₆, la conversion est plus faible, 20% au maximum.

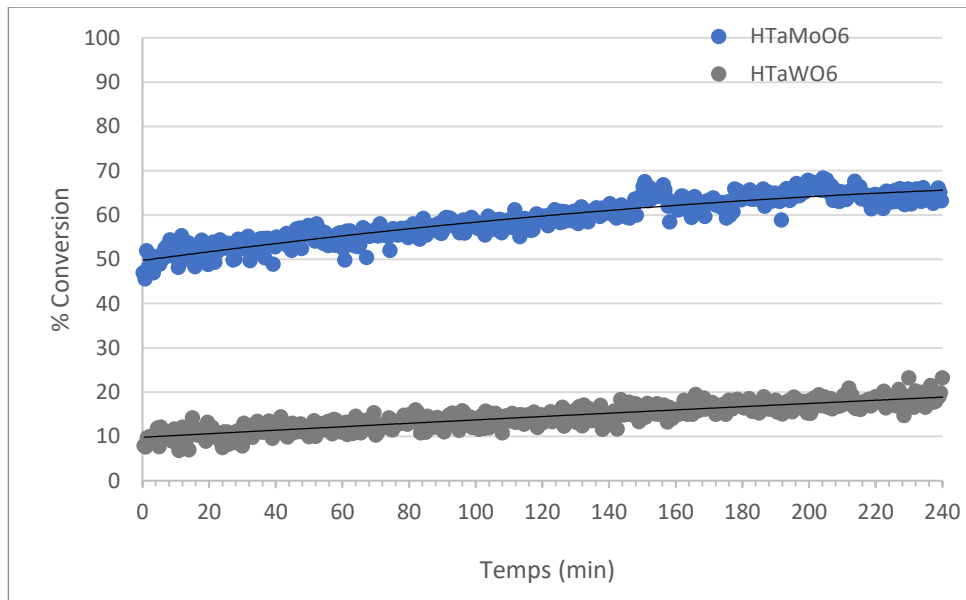


Figure 89: Conversion du 2.5-hexanediol par le HTaMoO₆ et HTaWO₆

3.4.2 Effet de température.

Comme pour HNbMoO₆ (paragraphe 3.3.2), des tests catalytiques ont été réalisés à quatre températures différentes entre 80 et 140°C avec HTaMoO₆.

La figure 90 montre que la conversion du 2,5-HDO augmente rapidement à 120 et 140°C, pour atteindre une conversion de 65 et 100% après 240 et 160 minutes, respectivement. Cependant à des températures plus basses, la conversion augmente faiblement pour atteindre 40 et 20 % à 100 et 80°C, respectivement.

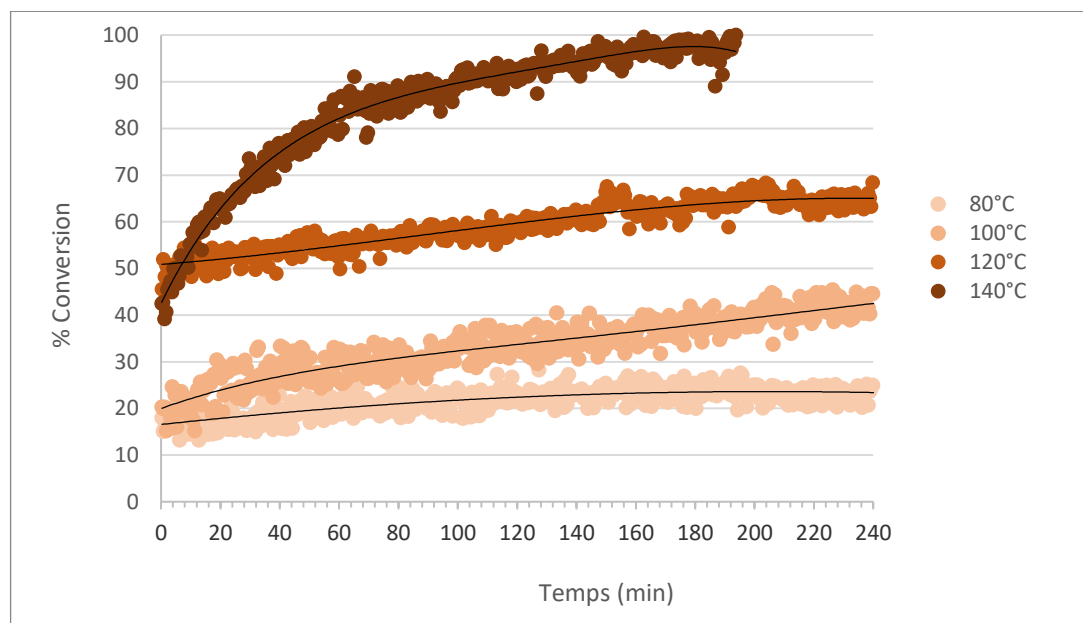


Figure 90: Conversion du 2,5-HDO par le HTaMoO₆ à différentes températures

3.5 Conversion catalytique du 2,5-HDO avec les oxydes lamellaires à base de phosphate de zirconium.

Les phosphates de zirconium ont également été testés pour la déshydratation du 2,5-HDO à 120°C durant 4h de conversion. La figure 91 regroupe les résultats obtenus, pour des conditions opératoires similaires à celles utilisés pour les phases à base de tantale et niobium. Une faible conversion est observée dans le cas des deux phases de phosphate de zirconium α -ZrP et γ -ZrP. En effet, une augmentation similaire a été obtenue pour les deux solides avec une légère différence après 165 min de conversion. Le taux de conversion est évalué à 10% après 4h de réaction. Ce résultat indique clairement la faible activité catalytique des phases de phosphate de zirconium en comparaison avec les phases à base de (Nb) et (Ta).

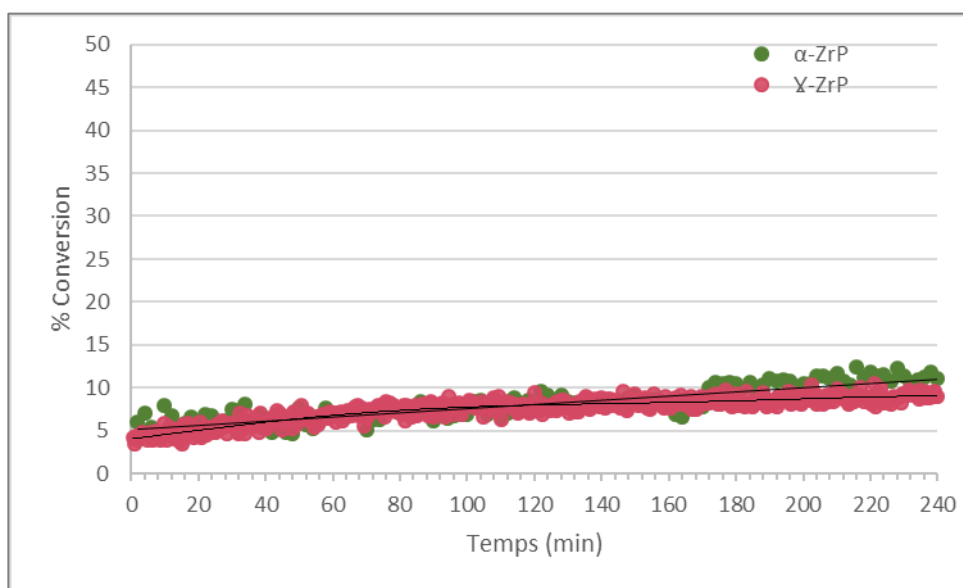


Figure 91: Conversion du 2,5-HDO par le α -ZrP et Y-ZrP à différentes températures.

3.6 Comparaison des catalyseurs.

La figure 92 compare l'activité des différents catalyseurs utilisés.

Les oxydes lamellaires à base de molybdène (HNbMoO_6 et HTaMoO_6) présentent une activité catalytique supérieure à celle des autres oxydes lamellaires.

Comparé aux conversions (75%) et (65%) et la sélectivité (100%) élevées de HNbMoO_6 et HTaMoO_6 , le HNbWO_6 et le HTaWO_6 ne montrent qu'une faible conversion à environ 28 et 20 % après 4h de réaction (figure 92). Avec les deux phases de phosphate de zirconium, la conversion est encore plus faible que celle observé pour le HTaWO_6 et le HNbWO_6 , moins de 10% pour le Y-ZrP. Avec le Nb_2O_5 , aucune réaction n'a été observée, la conversion restant à moins de 5% après plus de 4h de réaction à 120°C.

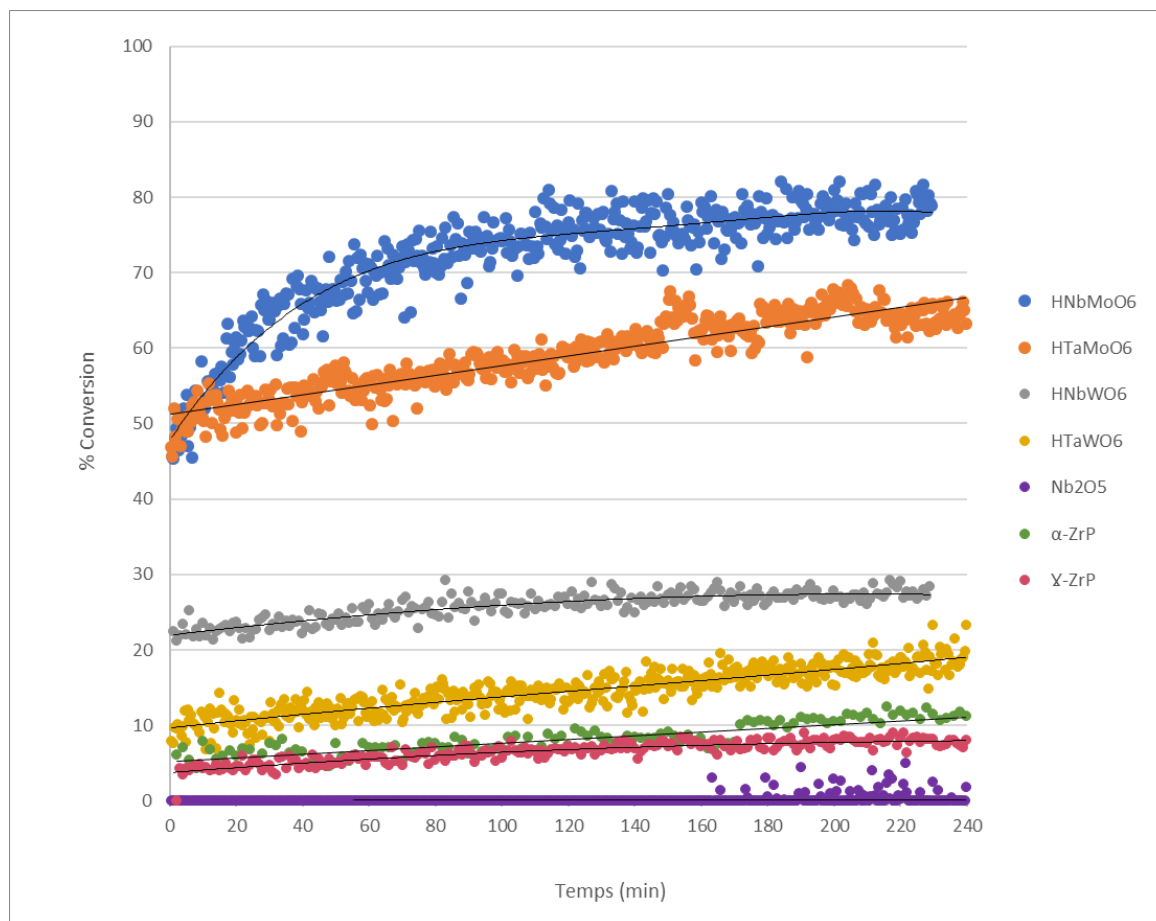


Figure 92: Comparaison entre les catalyseurs pour la conversion du 2,5-HDO à 120°C.

Le Tableau 17 compare les solides lamellaires les plus actifs, $HM_1M_2O_6$. Les rapports de conversion entre les solides montrent que la présence de molybdène a un impact majeur sur l'activité, environ trois fois plus important que celle du tungstène. De même la présence de niobium a aussi un impact plus important sur l'activité que celle du tantale, même si la différence entre les deux est plus modérée. Ces différences ne peuvent être expliquées par la surface de chaque solide (chapitre 3), les 2 tantalates notamment montrant une même surface spécifique, supérieure à celle de $HNbWO_6$. Inversement, la surface trois fois plus élevée des phosphates est insuffisante pour montrer une activité notable.

Tableau 17: Comparaison à environ 220 min des conversions des catalyseurs $HM_1M_2O_6$: $HNbMoO_6$, $HNbWO_6$, $HTaMoO_6$, $HTaWO_6$

Conversion selon les métaux M_1 et M_2	Mo	W	Mo/W
Nb	78	28	2,8
Ta	65	19	3,4
Nb/Ta	1,2	1,5	

4 Spectroscopie Raman des catalyseurs actifs en cours de réaction

Comme décrit dans les paragraphes précédents, les spectres Raman ont d'abord été utilisés afin d'évaluer les performances catalytiques et la conversion pour chacun des solides. Au-delà de cette première analyse des spectres basée sur la présence des pics non perturbés du 2,5-hexanediol et du 2,5-dimethyltetrahydrofurane, les spectres enregistrés en cours de réaction montrent parfois également d'autres perturbations moins systématiques pour les espèces organiques ou les matériaux. On examinera ici l'évolution des catalyseurs les plus actifs, les solides $HM_1M_2O_6$ à base de niobates ou tantalates.

4.1 Analyse des bandes de réactif perturbées.

L'intercalation des alcools et notamment celle du 2,5-HDO développée au chapitre 4 montre que durant cette étape déjà, on peut observer le développement de certaines bandes comme celle attribuée à la liaison C-O.

Ces bandes de perturbation vont ainsi se superposer aux bandes des espèces attendues : réactif, produit et solide non perturbés. Ces bandes perturbées vont ainsi apparaître lors du traitement de reconstitution des spectres par combinaison linéaire des spectres de référence, par l'apparition d'un résidu qui peut être analysé en tant que tel.

La Figure 93 montre les résidus spectraux obtenus après traitement des spectres et élimination optimisée des spectres non perturbés des réactif, produit et solide.

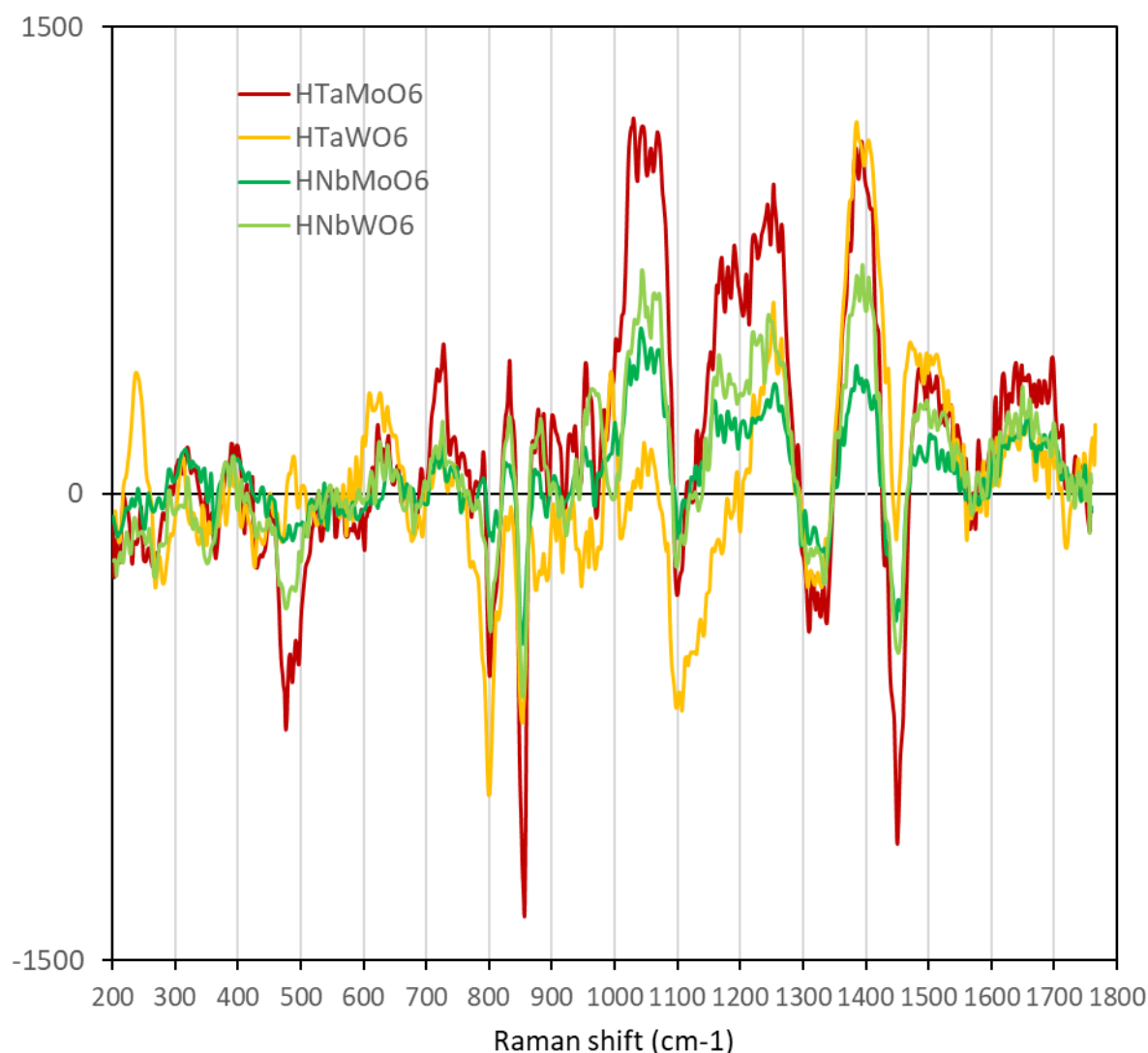


Figure 93: Résidus représentatifs obtenus après soustraction des spectres de HDO, DMTHF et solide non perturbés.

Hormis le HTaWO₆ qui se démarque un peu avec des bandes plus faibles à 1060 et 1180 cm⁻¹, les trois autres solides montrent sensiblement le même spectre. On observe ainsi sur l'ensemble de ces solides, l'apparition de bandes vers 630, 1060, 1180, 1250 cm⁻¹. Le massif à 1460 cm⁻¹ est perturbé et la bande initiale diminue au profit de deux nouveaux épaulements principalement à 1395 mais aussi à 1500 cm⁻¹.

A partir de travaux précédents sur d'autres diols^{259,269-271} et du spectre du 2,5-HDO, les bandes à 630, et 1060 cm⁻¹ peuvent probablement être attribuées respectivement à $\delta(\text{CCO})$ et

$\nu(\text{CO})$. Ces bandes sont décalées et augmentées par rapport à celles du diol. Les bandes à 1180 et 1250 cm^{-1} pourraient être dues à $\delta(\text{C-OH})$. Ces bandes pas ou peu visibles dans le spectre du diol se trouveraient mises en évidence par la modification de la molécule et de sa géométrie en cours de réaction. Le massif à 1460 cm^{-1} est attribué aux déformations $\delta(\text{CH}_3)$. L'élargissement avec l'apparition de deux bandes des deux côtés peut indiquer un changement de géométrie de la molécule lors de son interaction avec les solides.

4.2 Analyse des solides en cours de réaction

Si les bandes du liquide restent visibles durant toutes les expériences, il est apparu que ce n'était pas toujours le cas pour le solide. Dans un certain nombre d'expériences, les bandes du solide disparaissent en cours de réaction. Pour l'analyse de la réaction en effet, il est préférable de maintenir l'agitation dans le réacteur. Ces conditions ont cependant l'inconvénient de favoriser la dispersion du solide dans le liquide ou a minima son éloignement de la sonde. Toutes les expériences décrites ci-dessus ne peuvent donc pas être utilisées pour la caractérisation du solide. De même, il est aussi possible que les pics du solide ne soient pas détectés ponctuellement au cours d'une expérience,

Les Figure 94 à Figure 97 reportent l'évolution des spectres durant la réaction sur les différents solides $\text{HM}_1\text{M}_2\text{O}_6$.

Dans chacun des cas, l'évolution des solides apparaît limitée, les bandes évoluant très peu. Cependant ces spectres sont également compliqués par la présence du réactif et du produit liquides. Les spectres nécessitent donc d'être traités et observés de façon plus approfondie.

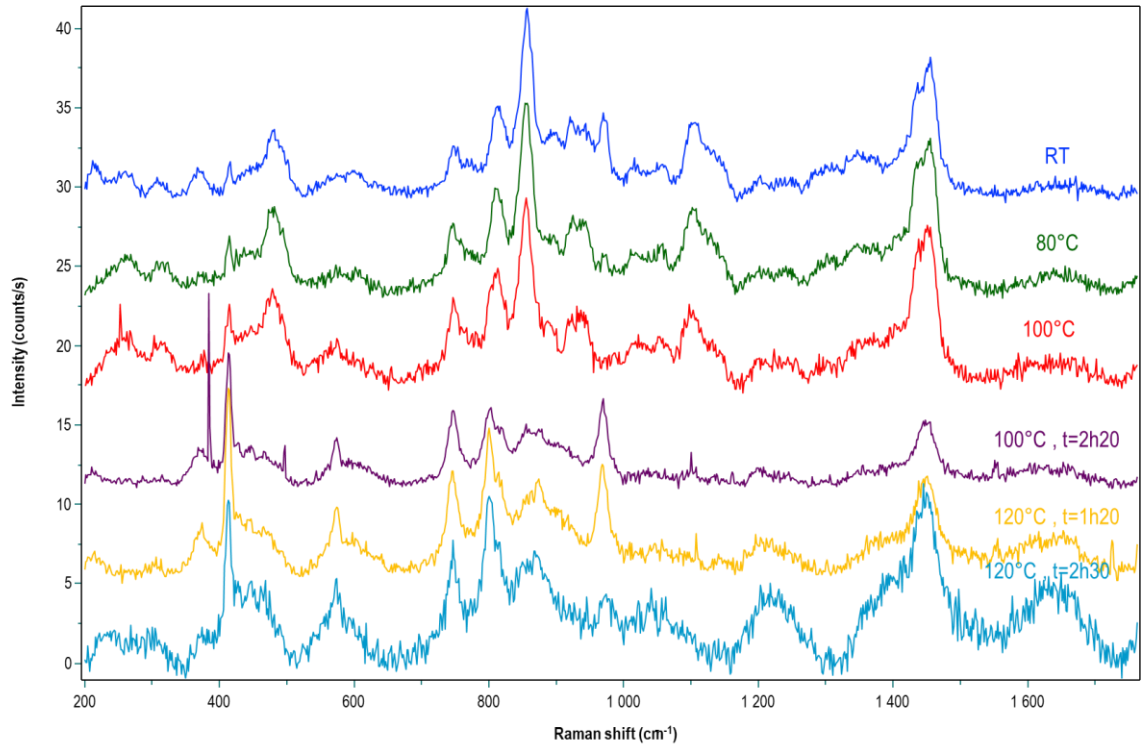


Figure 94: Spectres Raman pendant la réaction de l'hexanediol sur HNbMo₆

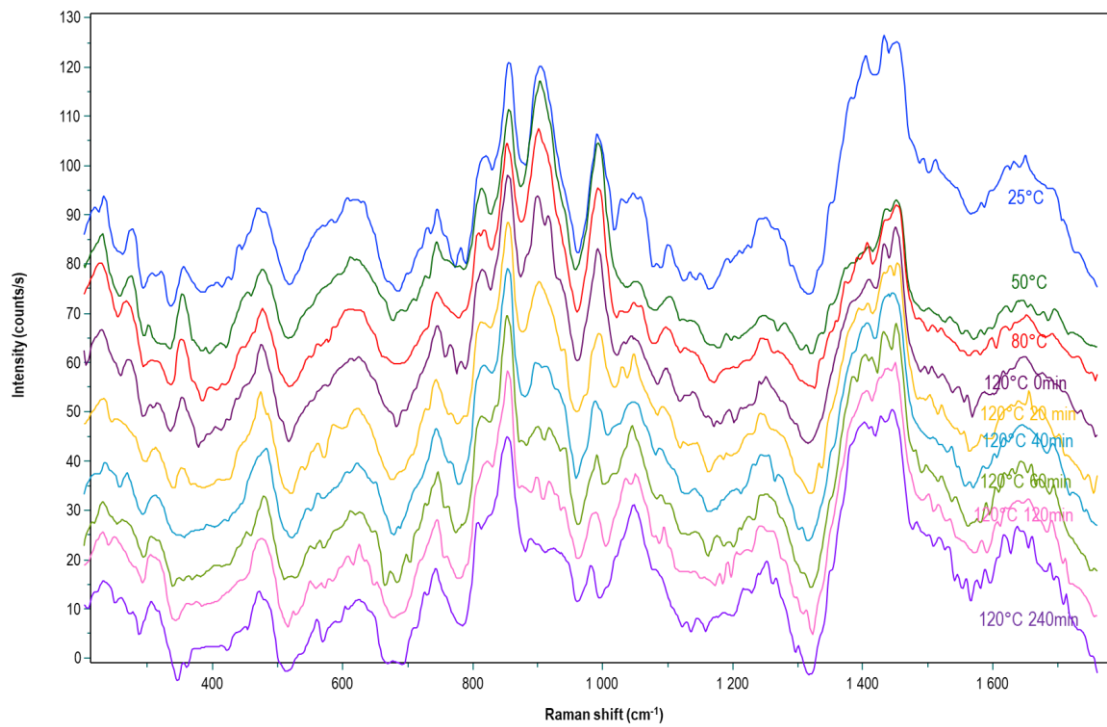


Figure 95: Spectres Raman pendant la réaction de l'hexanediol sur HNbWO₆

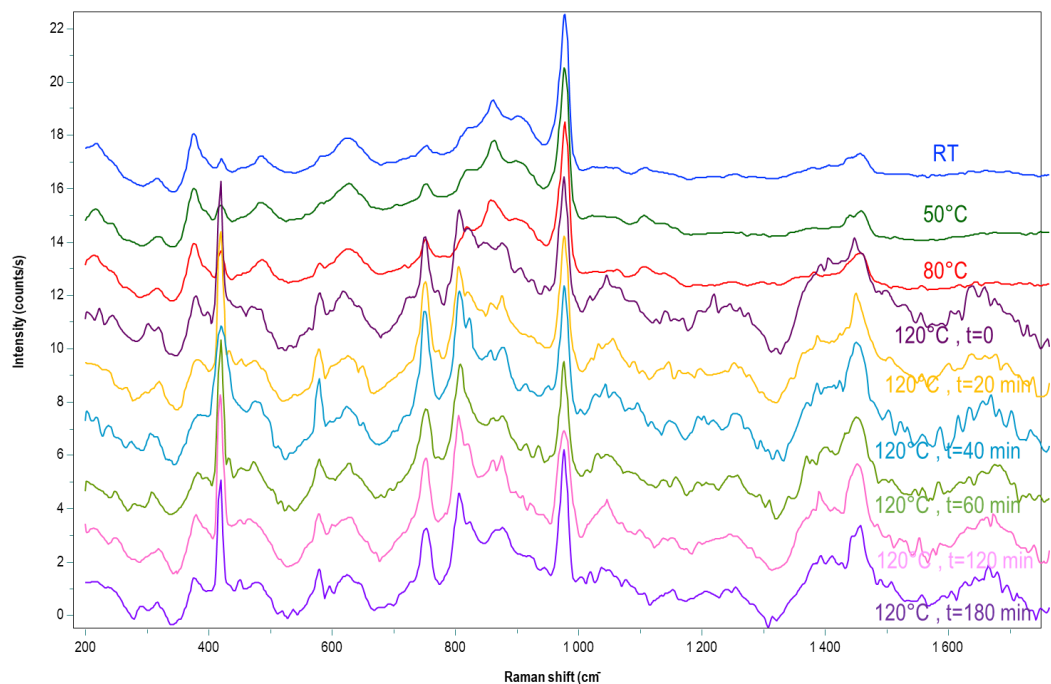


Figure 96: Spectres Raman pendant la réaction de l'hexanediol sur HTaMo₆

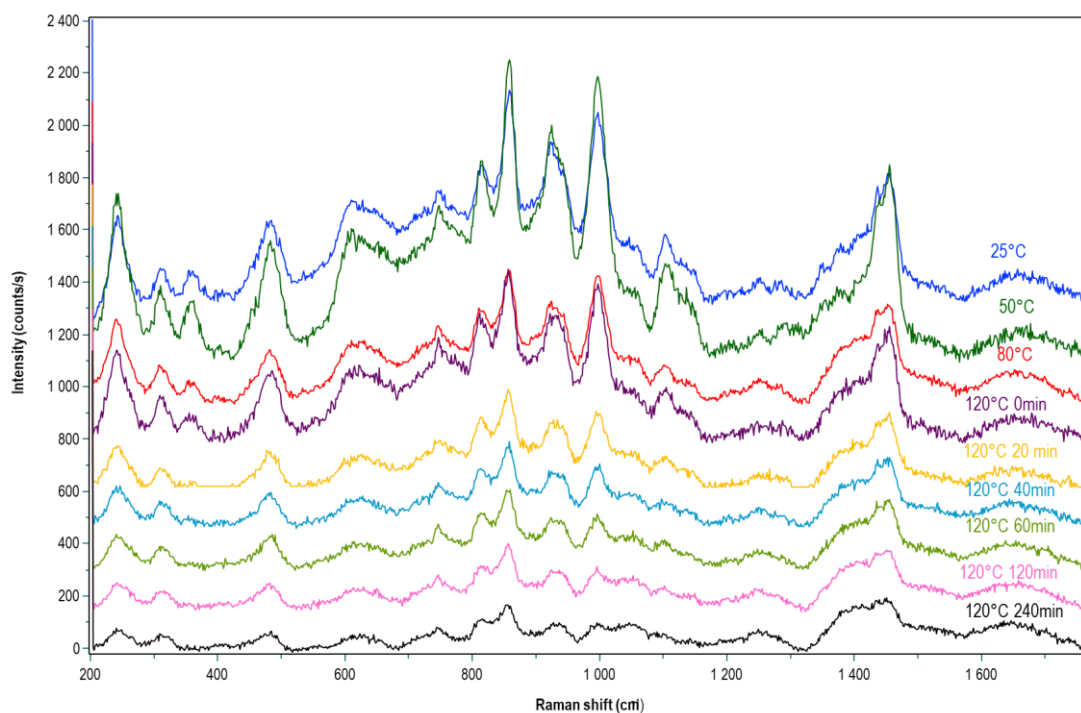


Figure 97: Spectres Raman pendant la réaction de l'hexanediol sur HTaWO₆

Les spectres ont donc été traités pour quelques expériences représentatives pour lesquels le solide reste visible. Après un pré-traitement (bruit, ligne de base) avec le logiciel Labspec,

les spectres ont été transférés en Python et traités à l'aide d'un logiciel développé au LCS, Spectrochempy.

Dans un premier temps, les contributions du diol, du DMTHF, ainsi que celle éventuelle des pics de la sonde, ont été soustraites. Les pics du solide sont présentés dans les Figure 98 et Figure 99 pour HNbMoO_6 et HTaMoO_6 . En considérant l'ensemble des spectres, on observe des modifications dues à un élargissement ponctuel des bandes ou à un léger déplacement mais elles n'apparaissent pas forcément très clairement. Les modifications aux pics du solide peuvent être causées par l'adsorption des réactifs et produits. Néanmoins, ces transformations ne concernent qu'une faible partie du solide en surface. Or la zone analysée dans nos conditions peut impliquer alternativement, le solide en profondeur surtout, le liquide loin du solide et uniquement dans quelques cas, l'interface solide-liquide. Il est donc peu probable qu'un nombre important de spectres soit enregistré dans ces conditions optimales.

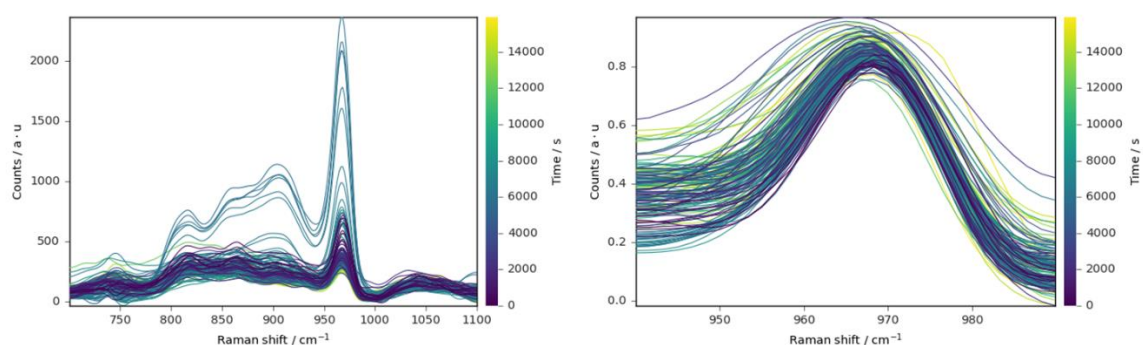


Figure 98: Spectres Raman en cours de réaction sur HNbMoO_6 après soustraction des pics non perturbés du diol et du DMTHF.

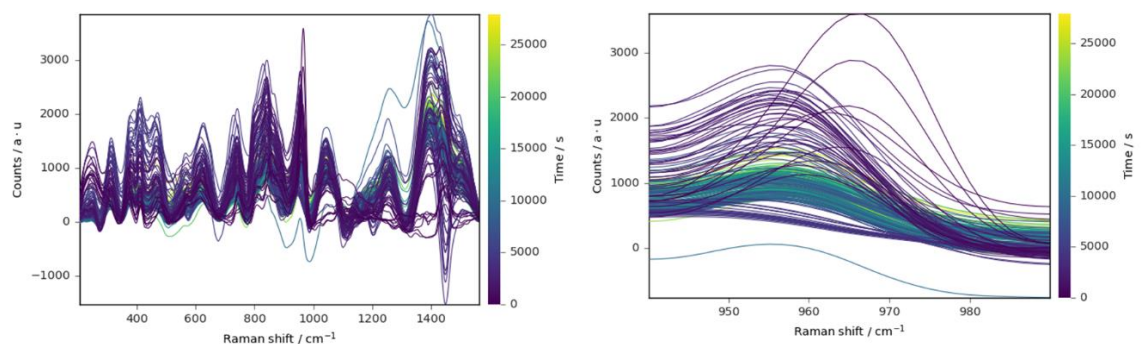


Figure 99: Spectres Raman en cours de réaction sur HTaMoO_6 après soustraction des pics non perturbés du diol et du DMTHF.

Afin de mettre en évidence des modifications ponctuelles dans chaque série, on a d'abord soustrait les spectres de référence du diol, du DMTHF et du solide non perturbé. Puis on a

soustrait à chaque spectre N un spectre précédent. Les soustractions ont été effectuées soit par soustraction du spectre N-1, N-2 ou N-3. Les résultats sont comparables dans tous les cas. La soustraction avec le spectre N-2 a été privilégiée pour que les spectres de différence se distinguent suffisamment du bruit en limitant l'écart du moment d'acquisition. Pour faciliter la visualisation, les pics négatifs (diminution ponctuelle entre deux spectres) et les pics positifs (augmentation ponctuelle entre deux spectres) ont été regroupés de la même façon sur les figures. L'ensemble de ces traitements doit permettre de faire ressortir des petites variations dans les spectres en évitant qu'elles ne soient masquées par les pics principaux des réactif, produit ou catalyseur.

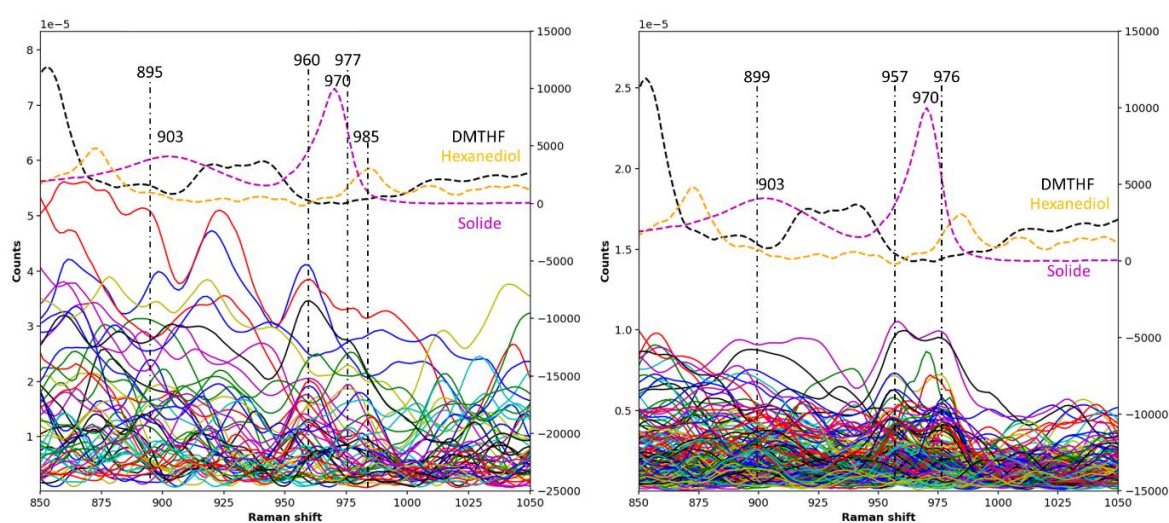


Figure 100: Différences spectres à spectre obtenues pendant la réaction avec HNbMo_6 sur deux expériences représentatives différentes. Les spectres en pointillés reportent les spectres de référence du solide, de l'hexanediol et du DMTHF pour comparaison.

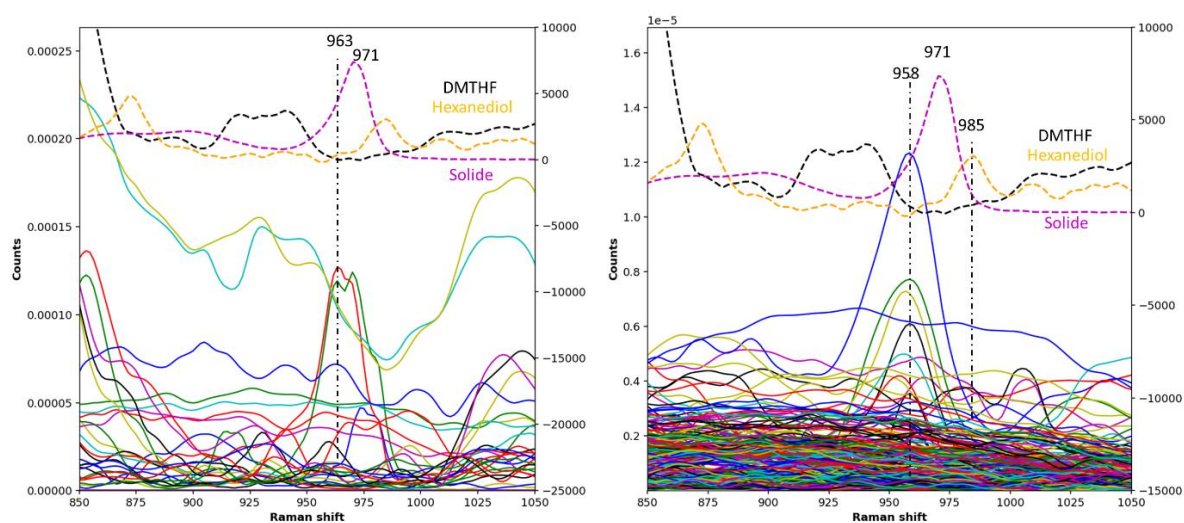


Figure 101: Différences spectres à spectre obtenues pendant la réaction avec HTaMo_6 sur deux expériences représentatives différentes. Les spectres en pointillés reportent les spectres de référence du solide, de l'hexanediol et du DMTHF pour comparaison.

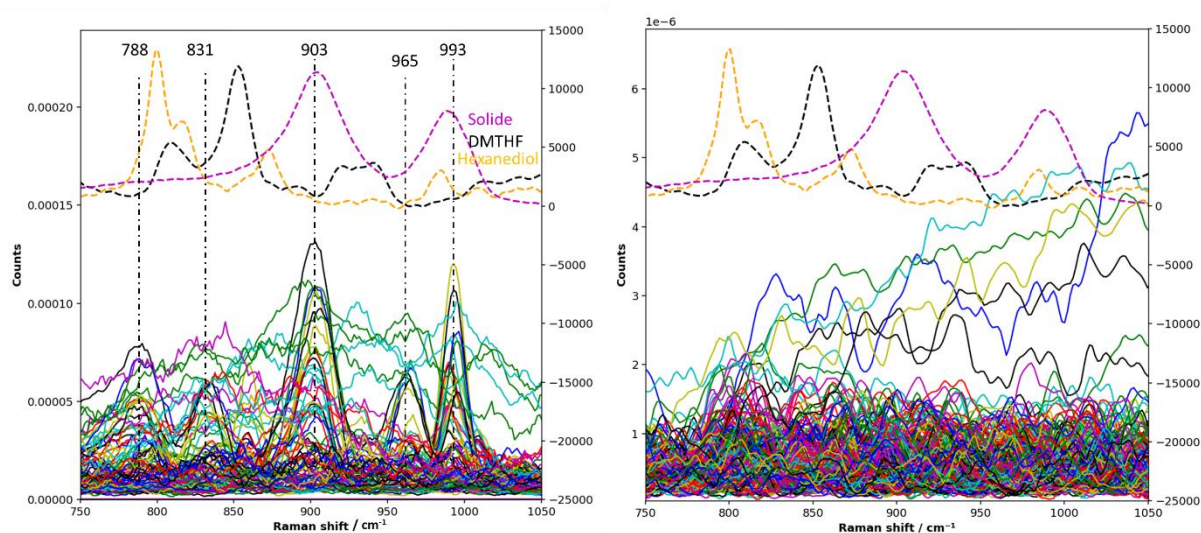


Figure 102 : Différences spectres à spectre obtenues pendant la réaction avec HNbWO_6 sur deux expériences représentatives différentes. Les spectres en pointillés reportent les spectres de référence du solide, de l'hexanediol et du DMTHF pour comparaison.

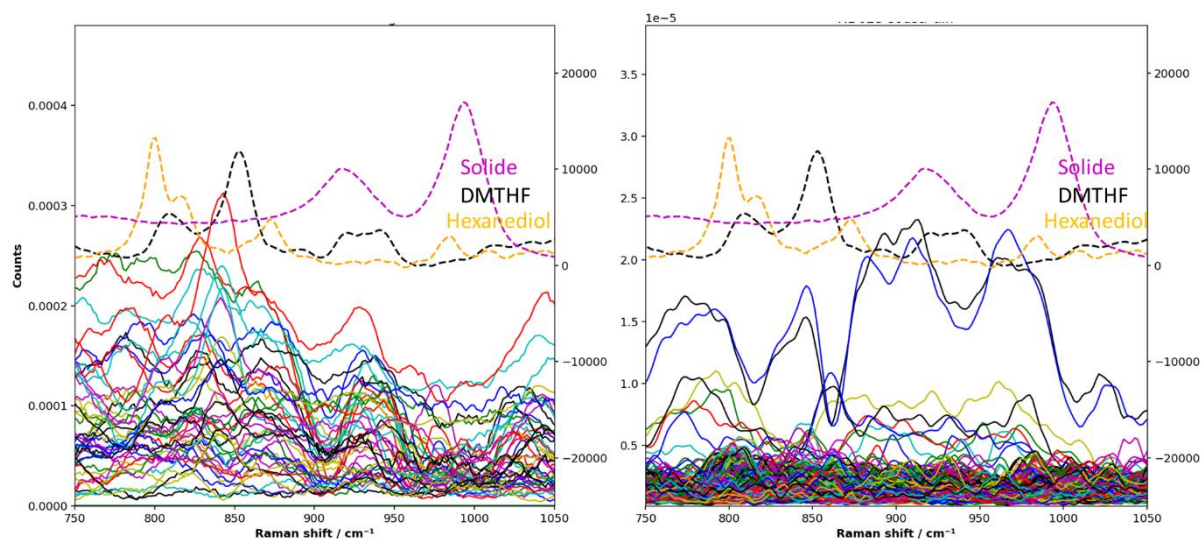


Figure 103: Différences spectres à spectre obtenues pendant la réaction avec HTaWO_6 sur deux expériences représentatives différentes. Les spectres en pointillés reportent les spectres de référence du solide, de l'hexanediol et du DMTHF pour comparaison.

Les Figure 100 à Figure 103 présentent les séries traitées ainsi par différence spectre à spectre. Dans tous les cas on observe des spectres résultat de très faible intensité qui se distinguent souvent difficilement du bruit. Ils ne se prêtent donc qu'à une analyse globalisée des résultats. Les pics éventuellement observés peuvent concerner les liquides adsorbés ou la surface de l'adsorbant. Une différence semble cependant apparaître entre les différents solides.

Pour HNbMoO_6 (Figure 100) et HTaMoO_6 (Figure 101), on peut distinguer principalement des pics qui apparaissent de façon répétée sur plusieurs spectres. Ces pics se trouvent décalés par rapport à ceux du solide d'environ 10 cm^{-1} . Dans le cas du HNbMoO_6 , le pic s'élargit aussi à plus haut déplacement Raman. Parallèlement, on ne peut pas exclure que certains pics soient également dus aux perturbations du diol ou THF. Cependant il est difficile de les identifier sur les figures car ils sont perdus dans le bruit ou n'apparaissent que de façon sporadique. Inversement dans le cas de HNbWO_6 (Figure 102) et HTaWO_6 (Figure 103), les pics parfois observés ne semblent pas coïncider avec ceux du solide, ou alors du solide non perturbé. Les pics détectés sont proches de ceux du réactif et produit et se répartissent de façon complexe, voire aléatoire autour des bandes des liquides de référence. Compte tenu du traitement des données effectué pour l'analyse, cela pourrait indiquer que les sites des solides à base de tungstène ont été faiblement en interaction avec les liquides organiques alors que les solides à base de molybdène ont montré sensiblement la même tendance avec en particulier un déplacement de la bande $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ vers les bas nombres d'onde.

5 Comparaison des catalyseurs $\text{HM}_1\text{M}_2\text{O}_6$.

Le Tableau 18 compare les données structurales et d'adsorption obtenues sur les niobates et tantalates. Selon les molécules en présence les tendances évoluent différemment.

Après adsorption d'octylamine, toutes les phases voient leur distance interlamellaire augmenter de façon importante, supérieure à 10 \AA . Cependant, les 2 phases au tantale montrent une expansion interlamellaire plus faible que pour les 2 niobates. Dans le même temps on observe une plus grande quantité d'octylamine chimisorbée pour les niobates que pour les tantalates. Néanmoins, cette quantité mesurée avec l'octylamine très basique n'apparaît pas représentative de l'acidité des solides. En effet, la quantité d'octylamine adsorbée la plus importante est obtenue pour l' α -ZrP ($0,74 \text{ mol/mol}$, chapitre 4) ce qui n'est pas en accord avec les autres mesures. Cette quantité plus importante est plutôt associée à un empilement différent des molécules, l'angle par rapport aux plans lamellaires passant de 30 - 40° pour les tantalates à 60 - 70° pour les niobates. Ces dernières phases ont donc une plus grande facilité à insérer des molécules dans l'espace interlamellaire. L'adsorption d'octanol

de longueur de chaîne comparable à l'octylamine confirme ces résultats et semble indiquer un empilement comparable des molécules entre les couches. Dans ce cas, même si l'expansion est globalement un peu plus faible, on observe aussi que les phases au niobium montrent une expansion plus importante que celle au tantale.

Tableau 18 : Variations de distance interlamellaire par rapport au solide initial (Δd , DRX) ou quantité désorbée (Δn , ATG) mesurées suite à l'adsorption de bases ou alcools sur les catalyseurs (cf. chapitre 4).

Molécule adsorbée	Octylamine		Pyridine		Octanol	2,5-HDO		
	Δd (Å)	Δn (mol/mol)	Δd (Å)	Δn (mol/mol)		Δd (Å)	Δd (Å)	
Température d'analyse	RT	>150°C	RT	>150°C	RT	RT	80°C	100°C
HTaWO ₆	12,2	0,37	3,5**	0,37	7,7	2,1	2,4	2,6
HTaMoO ₆	11,0	0,38	4,1**	0,34	11,8	2,2	2,7	3,5
HNbWO ₆ *	17,9	0,59	3,7**	0,38	13,3	0,1	nd	0,0
HNbMoO ₆ *	15,5	0,52	4,3**	0,34	14,1	2,1	2,3	5,8

* Ref. 9

** A partir du solide déshydraté

L'adsorption de pyridine procède différemment. Les quantités désorbées au-dessus de 150°C sont très proches entre les solides (y compris pour les ZrP, 0,36 et 0,32 mol/mol pour α -ZrP et γ -ZrP respectivement), comparables aux quantités d'octylamine sur les tantalates. Parallèlement, on observe que le plus fort impact structural concerne les phases au molybdène. Pour ces solides, la pyridine permet une expansion plus importante que les tungstates. Il est intéressant de noter que le classement des variations de distance (Δd) entre ces 4 solides suit le classement des activités catalytiques : HNbMoO₆ > HTaMoO₆ > HNbWO₆ > HTaWO₆, même si les variations ne sont pas proportionnelles aux écarts d'activité.

L'adsorption d'hexanediol à température ambiante a un impact modéré sur les différents solides, environ 2 Å d'expansion (Pour HNbWO₆ mesuré par G. Fayad¹⁰, l'adsorption paraît défailante à toutes les températures). La distance interlamellaire augmente avec la température. Finalement à 100°C, on observe un classement de même type que celui de la

pyridine $\text{HNbMoO}_6 > \text{HTaMoO}_6 > \text{HTaWO}_6$. Ces deux molécules ont des propriétés chimiques et géométriques différentes, néanmoins à cette température en conditions de réaction, l'hexanediol commence à se transformer en diméthyl-tetrahydrofurane, et on peut faire l'hypothèse que l'alcool commence à prendre une géométrie relativement plane et cyclique comme la pyridine lorsque les groupements OH se rapprochent avant déshydratation et pourrait jouer le même rôle.

Le Tableau 19 reprend ces données en suivant le déplacement des bandes Raman lors de l'adsorption.

Tableau 19 : Variation de position $\Delta\nu$ (cm^{-1}) des bandes Raman $\nu(\text{M}=\text{O})$ après adsorption des bases ou alcools sur les catalyseurs.

Température d'analyse	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	Octyl-amine	Pyridine		Octanol	2,5-HDO			
		RT	RT	$\nu(\text{CCN})$	RT	RT	80°C	100°C	Réaction
HTaWO_6	W=O	-21	-18	1017	0	0	0	0	nd
	Ta=O	-10	0		0	0	0	0	
HTaMoO_6	Mo=O	-10	-7	1010	0	0	3	3	~ -10
	Ta=O	-14	0		0	0	-16	-16	
HNbWO_6 *	W=O	-18	-10	1020	~0	~0	nd	nd	0
	Nb=O	-12	0						
HNbMoO_6 *	Mo=O	-8	-6	1012	~0	~0	+8,+28	+8,+28	~ -11, +6
	Nb=O	-12	0						

* Ref. 9 et ce travail

Les bases octylamine et pyridine interagissent fortement avec les solides, entraînant un déplacement important des bandes $\nu(\text{M}=\text{O})$ vers les bas nombres d'onde. Ces déplacements sont plus importants dans le cas des catalyseurs au tungstène. Dans le même temps, la bande $\nu(\text{CCN})$ de la pyridine est déplacée à plus haut nombre d'onde sur les catalyseurs au tungstène. Ces déplacements indiquent une acidité et une interaction plus fortes des bases avec ces catalyseurs comparativement aux molybdates.

L'adsorption des alcools à température ambiante est plus faible, elle n'induit pas de modifications notables des bandes des solides. Les différences apparaissent après traitement

à plus haute température, mais seuls les solides au molybdène sont affectés par la présence des alcools. En conditions standard d'intercalation on observe pour les deux phases au molybdène, un décalage vers les hauts nombres d'onde, plus important sur HNbMoO_6 le catalyseur le plus actif. Inversement en conditions de réaction, les Figure 100 et Figure 101 ci-dessus indiquent la présence d'une bande décalée vers les bas nombres d'onde sur les deux solides et un épaulement à plus haut déplacement Raman dans le cas du HNbMoO_6 . Dans ces conditions, il est possible que l'interaction simple du solide avec l'alcool vers les nombres d'onde plus élevés soit en concurrence avec le déplacement global de la bande vers les bas nombres d'onde induit par la présence d'eau pendant la réaction et de disparition de l'alcool au profit du DMTHF. En extrayant le solide à différents moments de la réaction et en présence d'eau, Fayad et al.⁶⁴ ont également observé le déplacement de la bande $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ vers les bas nombres d'onde.

Les résultats ci-dessus ne semble pas indiquer d'impact majeur de l'acidité des solides comparés pour la réaction, les sites des molybdates étant suffisants pour la réaction. La flexibilité de la structure semble avoir une importance plus grande.

Ainsi, les solides à base de niobium apparaissent plus souples et capables d'accommoder les molécules linéaires intercalées avec un élargissement notable des plans lamellaires. Cependant, les molécules de géométrie plus compacte comme la pyridine ou le précurseur du DMTHF obtenu à partir du diol prennent une orientation différente selon les solides, avec une inclinaison plus marquée (une variation plus importante des distances interlamellaires) sur les phases au molybdène. Les molybdates sont par ailleurs les seuls à montrer une interaction avec les alcools, alors que les tungstates sont inchangés. L'interaction des molybdates avec les alcools peut permettre aux molécules d'adopter une configuration plus écartée des plans lamellaires qui facilitera la diffusion et l'activité catalytique.

6 Conclusion.

Dans ce chapitre, on s'est intéressé au suivi operando de la conversion catalytique, ainsi qu'à l'observation simultanée des modifications subies par l'oxyde protoné à partir des

données spectrales. Pour cela, une nouvelle méthodologie d'analyse en mode operando a été développée et évaluée en étudiant la cyclisation du 2,5-hexanediol en 2,5-diméthyltétrahydrofurane en phase liquide. Cette méthodologie d'analyse s'est avérée capable de discriminer entre les différents catalyseurs acides solides, notamment entre les phases à base de Nb/Mo, Nb/W et celles à base de Ta/Mo et Ta/W.

Deux méthodes de quantification du taux de conversion ont été analysées et comparées. La première méthode est basée sur le rapport d'aire et d'intensité d'une ou plusieurs bandes spécifiques relatives à la présence du réactif et du produit. Cependant, cette méthodologie a présenté clairement un certain nombre d'inconvénients, liés aux variations ponctuelles, à la dispersion des mesures et à une évaluation uniquement semi-quantitative du rapport de 2 grandeurs liées qui évoluent en sens inverse. Une deuxième méthode plus rigoureuse a été utilisée afin d'identifier plus précisément le taux de conversion à chaque instant de réaction. Cette méthode est basée sur la reconstruction du spectre collecté à chaque instant de la réaction en calculant la contribution des spectres de référence à l'aide du logiciel LabSpec. Après analyse des résultats obtenus, il s'est avéré que les courbes des différents solides présentent une évolution régulière avec une dispersion limitée des mesures. Cette méthode a donc été utilisée préférentiellement. Les mesures de conversion par les spectres Raman ont été comparées aux taux de conversion mesurés en fin de réaction par chromatographie en phase gaz. Les résultats des deux méthodes analytiques présentent un profil proche, ce qui nous confirme la pertinence de la méthodologie d'analyse spectrale utilisé.

Dans le but d'évaluer également l'influence des paramètres expérimentaux sur la concentration du produit formé lors de la conversion des diols en phase aqueuse, le HNbMoO_6 a été dans un premier temps testé sous pression atmosphérique, sous pression d'azote et à différentes températures de réaction. Nous avons constaté une nette diminution des écarts entre les mesures du taux de conversion entre un système fermé (sous pression d'azote) et un système ouvert (sous pression atmosphérique). Un système fermé est donc nécessaire pour un meilleur suivi Operando de la conversion. L'augmentation de température améliore significativement l'activité catalytique du HNbMoO_6 . En effet, elle induit une augmentation de la conversion de 20% à 100% après une augmentation de la température de 80°C à 140°C.

Après comparaison de l'ensemble des oxydes lamellaires à base de (Nb) et (Ta) ainsi que des phosphates de zirconium, nous avons constaté que les oxydes lamellaires HNbMoO_6 et

le HTaMoO₆ présentait une activité catalytique supérieure à celle des autres oxydes lamellaires, et notamment des tungstates HTaWO₆ et le HNbWO₆. Pour les deux phases de phosphate de zirconium, le taux de conversion est encore plus faible que celui observé pour HTaWO₆ et HNbWO₆ (moins de 10% pour le Y-ZrP) et aucune réaction n'a été observée pour Nb₂O₅.

Les modifications des spectres du solide apparaissent souvent très peu spectaculaires au cours de la réaction. On a donc également essayé dans ce chapitre d'établir des méthodologies pour suivre l'évolution des catalyseurs en solution et des espèces adsorbées par traitement adapté avec Python-Spectrochempy. Sur les niobates et tantalates, on observe des espèces indiquant une modification de la géométrie du HDO. Sur les catalyseurs les plus actifs, HNbMoO₆ et HTaMoO₆, différents changements spectraux apparaissent en plus sur les solides par un élargissement ou à un déplacement des pics. Ces changements n'ont pas été détectés sur les phases au tungstène, beaucoup moins actifs ce qui peut indiquer une plus grande difficulté pour le HDO de s'intercaler entre les feuillets.

7 Références

- (1) Zhou, H.; Smith, D. W. Advanced Technologies in Water and Wastewater Treatment. *Can. J. Civ. Eng.* **2001**, *28* (S1), 49–66. <https://doi.org/10.1139/100-091>.
- (2) Auge, J.; Scherrmann, M.-C. *Chimie verte: Concepts et applications*; EDP Sciences, 2017.
- (3) Lam, M. K.; Lee, K. T.; Mohamed, A. R. Homogeneous, Heterogeneous and Enzymatic Catalysis for Transesterification of High Free Fatty Acid Oil (Waste Cooking Oil) to Biodiesel: A Review. *Biotechnology Advances* **2010**, *28* (4), 500–518. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.03.002>.
- (4) Chouhan, A. P. S.; Sarma, A. K. Modern Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production: A Comprehensive Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2011**, *15* (9), 4378–4399. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.112>.
- (5) Guan, W.; Tsang, C.-W.; Lin, C. S. K.; Len, C.; Hu, H.; Liang, C. A Review on High Catalytic Efficiency of Solid Acid Catalysts for Lignin Valorization. *Bioresource Technology* **2020**, *298*, 122432. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122432>.
- (6) Makshina, E. V.; Dusselier, M.; Janssens, W.; Degève, J.; Jacobs, P. A.; Sels, B. F. Review of Old Chemistry and New Catalytic Advances in the On-Purpose Synthesis of Butadiene. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (22), 7917–7953. <https://doi.org/10.1039/C4CS00105B>.
- (7) Mansir, N.; Taufiq-Yap, Y. H.; Rashid, U.; Lokman, I. M. Investigation of Heterogeneous Solid Acid Catalyst Performance on Low Grade Feedstocks for Biodiesel Production: A Review. *Energy Conversion and Management* **2017**, *141*, 171–182. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.07.037>.
- (8) Onda, A.; Ochi, T.; Yanagisawa, K. Selective Hydrolysis of Cellulose into Glucose over Solid Acid Catalysts. *Green Chem.* **2008**, *10* (10), 1033. <https://doi.org/10.1039/b808471h>.
- (9) Tagusagawa, C.; Takagaki, A.; Hayashi, S.; Domen, K. Characterization of HNbWO₆ and HTaWO₆ Metal Oxide Nanosheet Aggregates As Solid Acid Catalysts. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (18), 7831–7837. <https://doi.org/10.1021/jp900525a>.
- (10) Fayad, G. Characterization of Lamellar or Nanostructured Materials Based on Transition Metal Oxides for Liquid Phase Catalysis. These de doctorat, Normandie, 2018. <https://www.theses.fr/2018NORMC253> (accessed 2022-11-23).
- (11) Wang, T.; Ide, M. S.; Nolan, M. R.; Davis, R. J.; Shanks, B. H. Renewable Production of Nylon-6,6 Monomers from Biomass-Derived 5-Hydroxymethylfurfural (HMF). *energy environ focus* **2016**, *5* (1), 13–17. <https://doi.org/10.1166/eef.2016.1190>.
- (12) Carai, M. A. M.; Colombo, G.; Reali, R.; Serra, S.; Mocci, I.; Castelli, M. P.; Cignarella, G.; Gessa, G. L. Central Effects of 1,4-Butanediol Are Mediated by GABAB Receptors via Its Conversion into γ -Hydroxybutyric Acid. *European Journal of Pharmacology* **2002**, *7*.
- (13) Mears, D. E.; A.D, E.; Kirk-Othmer. *Encyclopedia of Chemical Technology*. **2014**.
- (14) Fisher, W. D.; VanPeppen, J. F.; Kirk-Othmer. *Encyclopedia of Chemical Technology*. **2000**.
- (15) Werle, P.; Morawietz, M.; Lundmark, S.; Sørensen, K.; Karvinen, E.; Lehtonen, J. Alcohols, Polyhydric. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; John Wiley & Sons, Ltd, 2008. https://doi.org/10.1002/14356007.a01_305.pub2.
- (16) Baur, K. G.; Fischer, R.; Pinkos, R.; Stein, F.; Rust, H.; Breitscheidel, B. Process for Preparing 1,6 Hexanediol with a Level of Purity over 99%. US6008418A, December 28, 1999. <https://patents.google.com/patent/US6008418A/en> (accessed 2022-11-20).

- (17) Van de Vyver, S.; Román-Leshkov, Y. Emerging Catalytic Processes for the Production of Adipic Acid. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3* (6), 1465–1479. <https://doi.org/10.1039/C3CY20728E>.
- (18) He, J.; Burt, S. P.; Ball, M.; Zhao, D.; Hermans, I.; Dumesic, J. A.; Huber, G. W. Synthesis of 1,6-Hexanediol from Cellulose Derived Tetrahydrofuran-Dimethanol with Pt-WO_x/TiO₂ Catalysts. *ACS Catal.* **2018**, *8* (2), 1427–1439. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03593>.
- (19) Buntara, T.; Noel, S.; Phua, P. H.; Melián-Cabrera, I.; de Vries, J. G.; Heeres, H. J. Caprolactam from Renewable Resources: Catalytic Conversion of 5-Hydroxymethylfurfural into Caprolactone. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (31), 7083–7087. <https://doi.org/10.1002/anie.201102156>.
- (20) Jiayue, H.; Kefeng, H.; George W, H. New Catalytic Strategies for α,ω -Diols Production from Lignocellulosic Biomass. *Faraday Discussions* **2017**, *202*, 247–267. <https://doi.org/10.1039/C7FD00036G>.
- (21) Koso, S.; Furikado, I.; Shima, A.; Miyazawa, T.; Kunimori, K.; Tomishige, K. Chemoselective Hydrogenolysis of Tetrahydrofurfuryl Alcohol to 1,5-Pentanediol. *Chem. Commun.* **2009**, No. 15, 2035. <https://doi.org/10.1039/b822942b>.
- (22) Koso, S.; Ueda, N.; Shinmi, Y.; Okumura, K.; Kizuka, T.; Tomishige, K. Promoting Effect of Mo on the Hydrogenolysis of Tetrahydrofurfuryl Alcohol to 1,5-Pentanediol over Rh/SiO₂. *Journal of Catalysis* **2009**, *267* (1), 89–92. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.07.010>.
- (23) Wang, Z.; Pholjaroen, B.; Li, M.; Dong, W.; Li, N.; Wang, A.; Wang, X.; Cong, Y.; Zhang, T. Chemoselective Hydrogenolysis of Tetrahydrofurfuryl Alcohol to 1,5-Pentanediol over Ir-MoO_x/SiO₂ Catalyst. *Journal of Energy Chemistry* **2014**, *23* (4), 427–434. [https://doi.org/10.1016/S2095-4956\(14\)60168-6](https://doi.org/10.1016/S2095-4956(14)60168-6).
- (24) Spargo, P. Industrial Organic Chemistry, Completely Revised 4th Ed By K. Weissermel and H.-J. Arpe. Wiley-VCH: Weinheim. 2003. 491 Pp. £119. ISBN 3-527-30578-5. *Org. Process Res. Dev.* **2003**, *7* (6), 1084–1084. <https://doi.org/10.1021/op0341364>.
- (25) Sun, J.; Wang, Y. Recent Advances in Catalytic Conversion of Ethanol to Chemicals. *ACS Catal.* **2014**, *4* (4), 1078–1090. <https://doi.org/10.1021/cs4011343>.
- (26) Lanzafame, P.; Centi, G.; Perathoner, S. Catalysis for Biomass and CO₂ Use through Solar Energy: Opening New Scenarios for a Sustainable and Low-Carbon Chemical Production. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (22), 7562–7580. <https://doi.org/10.1039/C3CS60396B>.
- (27) Ezeji, T. C.; Qureshi, N.; Blaschek, H. P. Acetone Butanol Ethanol (ABE) Production from Concentrated Substrate: Reduction in Substrate Inhibition by Fed-Batch Technique and Product Inhibition by Gas Stripping. *Applied Microbiology and Biotechnology* **2004**, *63* (6), 653–658. <https://doi.org/10.1007/s00253-003-1400-x>.
- (28) Wellman, V. E. U.S. Pat. 217,428,0 A, 1938.
- (29) Ichikawa, N.; Sato, S.; Takahashi, R.; Sodesawa, T. Catalytic Reaction of 1,3-Butanediol over Solid Acids. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, *256* (1–2), 106–112. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.04.057>.
- (30) Zheng, Q.; Wales, M. D.; Heidlage, M. G.; Rezac, M.; Wang, H.; Bossmann, S. H.; Hohn, K. L. Conversion of 2,3-Butanediol to Butenes over Bifunctional Catalysts in a Single Reactor. *Journal of Catalysis* **2015**, *330*, 222–237. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.07.004>.
- (31) Jing, F.; Katryniok, B.; Araque, M.; Wojcieszak, R.; Capron, M.; Paul, S.; Daturi, M.; Clacens, J.-M.; De Campo, F.; Liebens, A.; Dumeignil, F.; Pera-Titus, M. Direct

- Dehydration of 1,3-Butanediol into Butadiene over Aluminosilicate Catalysts. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6* (15), 5830–5840. <https://doi.org/10.1039/C5CY02211H>.
- (32) Ph.D, M. S. *Szycher's Handbook of Polyurethanes, First Edition*; CRC Press, 1999.
- (33) Liu, X.; Fabos, V.; Taylor, S.; Knight, D. W.; Whiston, K.; Hutchings, G. J. One-Step Production of 1,3-Butadiene from 2,3-Butanediol Dehydration. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22* (35), 12290–12294. <https://doi.org/10.1002/chem.201602390>.
- (34) Vaidya, S. H.; Bhandari, V. M.; Chaudhari, R. V. Reaction Kinetics Studies on Catalytic Dehydration of 1,4-Butanediol Using Cation Exchange Resin. *Applied Catalysis A: General* **2003**, *242* (2), 321–328. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00528-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00528-8).
- (35) Aghaziarati, M.; Kazemeini, M.; Soltanieh, M.; Sahebdehfar, S. Evaluation of Zeolites in Production of Tetrahydrofuran from 1,4-Butanediol: Performance Tests and Kinetic Investigations. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46* (3), 726–733. <https://doi.org/10.1021/ie061062m>.
- (36) Hunter, S. E.; Ehrenberger, C. E.; Savage, P. E. Kinetics and Mechanism of Tetrahydrofuran Synthesis via 1,4-Butanediol Dehydration in High-Temperature Water. *J. Org. Chem.* **2006**, *71* (16), 6229–6239. <https://doi.org/10.1021/jo061017o>.
- (37) Richter, T.; Vogel, H. The Dehydration of 1,4-Butanediol to Tetrahydrofuran in Supercritical Water. *Chem. Eng. Technol.* **2001**, *24* (4), 340–343. [https://doi.org/10.1002/1521-4125\(200104\)24:4<340::AID-CEAT340>3.0.CO;2-O](https://doi.org/10.1002/1521-4125(200104)24:4<340::AID-CEAT340>3.0.CO;2-O).
- (38) Sato, S.; Takahashi, R.; Sodesawa, T.; Honda, N.; Shimizu, H. Selective Dehydration of Diols to Allylic Alcohols Catalyzed by Ceria. *Catalysis Communications* **2003**, *4* (2), 77–81. [https://doi.org/10.1016/S1566-7367\(02\)00260-1](https://doi.org/10.1016/S1566-7367(02)00260-1).
- (39) Gotoh, H.; Yamada, Y.; Sato, S. Dehydration of 1,3-Butanediol over Rare Earth Oxides. *Applied Catalysis A: General* **2010**, *377* (1–2), 92–98. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.01.025>.
- (40) Kobune, M.; Sato, S.; Takahashi, R. Surface-Structure Sensitivity of CeO₂ for Several Catalytic Reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2008**, *279* (1), 10–19. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.09.027>.
- (41) Igarashi, A.; Ichikawa, N.; Sato, S.; Takahashi, R.; Sodesawa, T. Dehydration of Butanediols over CeO₂ Catalysts with Different Particle Sizes. *Applied Catalysis A: General* **2006**, *300* (1), 50–57. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.10.054>.
- (42) Sato, S.; Takahashi, R.; Sodesawa, T.; Honda, N. Dehydration of Diols Catalyzed by CeO₂. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2004**, *221* (1–2), 177–183. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2004.07.004>.
- (43) Igarashi, A.; Ichikawa, N.; Sato, S.; Takahashi, R.; Sodesawa, T. Erratum to “Dehydration of Butanediols over CeO₂ Catalysts with Different Particle Sizes” [Appl. Catal. A: Gen. 300 (2006) 50–57]. *Applied Catalysis A: General* **2006**, *314* (1), 134. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.08.007>.
- (44) Segawa, M.; Sato, S.; Kobune, M.; Sodesawa, T.; Kojima, T.; Nishiyama, S.; Ishizawa, N. Vapor-Phase Catalytic Reactions of Alcohols over Bixbyite Indium Oxide. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2009**, *310* (1–2), 166–173. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2009.06.015>.
- (45) Yamamoto, N.; Sato, S.; Takahashi, R.; Inui, K. Synthesis of 3-Buten-1-ol from 1,4-Butanediol over ZrO₂ Catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, *243* (1), 52–59. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.08.017>.
- (46) Igarashi, A.; Sato, S.; Takahashi, R.; Sodesawa, T.; Kobune, M. Dehydration of 1,4-Butanediol over Lanthanide Oxides. *Catalysis Communications* **2007**, *8* (5), 807–810. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2006.09.003>.

- (47) Sato, S.; Takahashi, R.; Kobune, M.; Inoue, H.; Izawa, Y.; Ohno, H.; Takahashi, K. Dehydration of 1,4-Butanediol over Rare Earth Oxides. *Applied Catalysis A: General* **2009**, *356* (1), 64–71. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.12.017>.
- (48) Gupta, J. P.; Manning, N. J.; Nowell, D. V. SYNTHESIS AND AMMONIUM ION EXCHANGE OF A-ZIRCONIUM PHOSPHATE PREPARED FROM ZIRCONIA. 4.
- (49) Yamamoto, N.; Sato, S.; Takahashi, R.; Inui, K. Synthesis of Homoallyl Alcohol from 1,4-Butanediol over ZrO₂ Catalyst. *Catalysis Communications* **2005**, *6* (7), 480–484. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2005.04.011>.
- (50) Inoue, H.; Sato, S.; Takahashi, R.; Izawa, Y.; Ohno, H.; Takahashi, K. Dehydration of 1,4-Butanediol over Supported Rare Earth Oxide Catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2009**, *352* (1–2), 66–73. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.09.039>.
- (51) Zhang, Q.; Zhang, Y.; Li, H.; Gao, C.; Zhao, Y. Heterogeneous CaO-ZrO₂ Acid-Base Bifunctional Catalysts for Vapor-Phase Selective Dehydration of 1,4-Butanediol to 3-Buten-1-ol. *Applied Catalysis A: General* **2013**, *466*, 233–239. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.06.020>.
- (52) Zhang, Q.; Zhang, Y.; Li, H.; Zhao, Y.; Ma, M.; Yu, Y. Vapor-Phase Selective Dehydration of 1,4-Butanediol to 3-Buten-1-ol over ZrO₂ Catalysts Modified with Alkaline Earth Metal Oxides. *Chinese Journal of Catalysis* **2013**, *34* (6), 1159–1166. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(12\)60525-7](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(12)60525-7).
- (53) Sonnenschein, M. F. Polyurethanes; 2014; pp 10–104.
- (54) Murahashi, S.; Naota, T.; Ito, K.; Maeda, Y.; Taki, H. Ruthenium-Catalyzed Oxidative Transformation of Alcohols and Aldehydes to Esters and Lactones. *J. Org. Chem.* **1987**, *52* (19), 4319–4327. <https://doi.org/10.1021/jo00228a032>.
- (55) Hayashi, T.; Inagaki, T.; Itayama, N.; Baba, H. Selective Oxidation of Alcohol over Supported Gold Catalysts: Methyl Glycolate Formation from Ethylene Glycol and Methanol. *Catalysis Today* **2006**, *117* (1–3), 210–213. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.06.045>.
- (56) Wang, F.; Xiao, Q.; Han, P.; Sarina, S.; Zhu, H. Highly Efficient Self-Esterification of Aliphatic Alcohols Using Supported Gold Nanoparticles under Mild Conditions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2016**, *423*, 61–69. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.06.010>.
- (57) Yang, W.; Sen, A. One-Step Catalytic Transformation of Carbohydrates and Cellulosic Biomass to 2,5-Dimethyltetrahydrofuran for Liquid Fuels. *ChemSusChem* **2010**, *3* (5), 597–603. <https://doi.org/10.1002/cssc.200900285>.
- (58) Grochowski, M. R.; Yang, W.; Sen, A. Mechanistic Study of a One-Step Catalytic Conversion of Fructose to 2,5-Dimethyltetrahydrofuran. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18* (39), 12363–12371. <https://doi.org/10.1002/chem.201201522>.
- (59) Jackson, M. A.; Appell, M.; Blackburn, J. A. Hydrodeoxygenation of Fructose to 2,5-Dimethyltetrahydrofuran Using a Sulfur Poisoned Pt/C Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54* (28), 7059–7066. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b00766>.
- (60) Luo, J.; Arroyo-Ramírez, L.; Wei, J.; Yun, H.; Murray, C. B.; Gorte, R. J. Comparison of HMF Hydrodeoxygenation over Different Metal Catalysts in a Continuous Flow Reactor. *Applied Catalysis A: General* **2015**, *508*, 86–93. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.10.009>.
- (61) Kim, M. J.; Lee, I. S.; Jeong, N.; Choi, Y. K. Lipase-Catalyzed Transesterification as a Route to Each Stereoisomer of 2,5-Hexanediol and 3-Hexyne-2,5-Diol. Synthesis of (2R,5R)-2,5-Dimethyltetrahydrofuran. *J. Org. Chem.* **1993**, *58* (23), 6483–6485. <https://doi.org/10.1021/jo00075a056>.

- (62) Takagaki, A.; Tagusagawa, C.; Domen, K. Glucose Production from Saccharides Using Layered Transition Metal Oxide and Exfoliated Nanosheets as a Water-Tolerant Solid Acid Catalyst. *Chem. Commun.* **2008**, No. 42, 5363. <https://doi.org/10.1039/b810346a>.
- (63) Takagaki, A.; Furusato, S.; Kikuchi, R.; Oyama, S. T. Efficient Epimerization of Aldoses Using Layered Niobium Molybdates. *ChemSusChem* **2015**, 8 (22), 3769–3772. <https://doi.org/10.1002/cssc.201501093>.
- (64) Zaarour, M.; Fayad, G.; Boullay, P.; Clet, G. Accessibility in Liquid Media: Cyclodehydration of Hexane-2,5-Diol for the Evaluation of Layered Catalysts. *Adv Materials Inter* **2022**, 9 (2), 2101692. <https://doi.org/10.1002/admi.202101692>.
- (65) Gupta, P.; Paul, S. Solid Acids: Green Alternatives for Acid Catalysis. *Catalysis Today* **2014**, 236, 153–170. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.04.010>.
- (66) Lercher, J. A.; Jentys, A.; Brait, A. Catalytic Test Reactions for Probing the Acidity and Basicity of Zeolites. In *Acidity and Basicity; Molecular Sieves*; Springer: Berlin, Heidelberg, 2008; pp 153–212. https://doi.org/10.1007/3829_2007_017.
- (67) Davis, M. E. Zeolite-Based Catalysts for Chemicals Synthesis. *Microporous and Mesoporous Materials* **1998**, 21 (4), 173–182. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00007-9](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00007-9).
- (68) Corma, A. Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions. *Chem. Rev.* **1995**, 95 (3), 559–614. <https://doi.org/10.1021/cr00035a006>.
- (69) De Vos, D. E.; Ernst, S.; Perego, C.; O'Connor, C. T.; Stöcker, M. Standard Reaction of the International Zeolite Association for Acidity Characterization: Ethylbenzene Disproportionation over LaNaY. *Microporous and Mesoporous Materials* **2002**, 56 (2), 185–192. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(02\)00484-5](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(02)00484-5).
- (70) Berteau, P.; Delmon, B.; Dallons, J.-L.; Van Gysel, A. Acid-Base Properties of Silica-Aluminas: Use of 1-Butanol Dehydration as a Test Reaction. *Applied Catalysis* **1991**, 70 (1), 307–323. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)84173-1](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)84173-1).
- (71) Berteau, P.; Ceckiewicz, S.; Delmon, B. Role of the Acid-Base Properties of Aluminas, Modified γ -Alumina, and Silica-Alumina in 1-Butanol Dehydration. *Applied Catalysis* **1987**, 31 (2), 361–383. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)80702-2](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)80702-2).
- (72) Ai, M. The Oxidation Activity and Acid-Base Properties of SnO₂-Based Binary Catalysts: I. The SnO₂–V₂O₅ System. *Journal of Catalysis* **1975**, 40 (3), 318–326. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(75\)90262-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(75)90262-6).
- (73) Martin, D.; Duprez, D. Evaluation of the Acid-Base Surface Properties of Several Oxides and Supported Metal Catalysts by Means of Model Reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1997**, 118 (1), 113–128. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(96\)00371-8](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(96)00371-8).
- (74) Gervasini, A.; Auroux, A. Acidity and Basicity of Metal Oxide Surfaces II. Determination by Catalytic Decomposition of Isopropanol. *Journal of Catalysis* **1991**, 131 (1), 190–198. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(91\)90335-2](https://doi.org/10.1016/0021-9517(91)90335-2).
- (75) Bezouhanova, C. P.; Al-Zihari, M. A. Cyclohexanol Conversion as a Test of the Acid-Base Properties of Metal Oxide Catalysts. *Catal Lett* **1991**, 11 (2), 245–248. <https://doi.org/10.1007/BF00764091>.
- (76) Ai, S.; Qin, Y.; Hong, Y.; Liu, L.; Yu, W. Removal of C₃–C₄ Diols in Ethylene Glycol via Selective Dehydration Reactions over Beta Zeolite with Acidity Tailored. *Journal of Catalysis* **2022**, 413, 870–879. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2022.07.034>.
- (77) Zhang, W.; Yu, D.; Ji, X.; Huang, H. Efficient Dehydration of Bio-Based 2,3-Butanediol to Butanone over Boric Acid Modified HZSM-5 Zeolites. *Green Chem.* **2012**, 14 (12), 3441. <https://doi.org/10.1039/c2gc36324k>.

- (78) Shabaker, J. W.; Huber, G. W.; Davda, R. R.; Cortright, R. D.; Dumesic, J. A. Aqueous-Phase Reforming of Ethylene Glycol Over Supported Platinum Catalysts. *Catalysis Letters* **2003**, *88* (1), 1–8. <https://doi.org/10.1023/A:1023538917186>.
- (79) Miao, C. X.; Gao, Z. Preparation and Properties of Ultrafine SO₄²⁻/ZrO₂ Superacid Catalysts. *Materials Chemistry and Physics* **1997**, *50* (1), 15–19. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(97\)80177-0](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(97)80177-0).
- (80) Duan, H.; Sun, D.; Yamada, Y.; Sato, S. Dehydration of 2,3-Butanediol into 3-Buten-2-ol Catalyzed by ZrO₂. *Catalysis Communications* **2014**, *48*, 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2014.01.018>.
- (81) Duan, H.; Yamada, Y.; Sato, S. Future Prospect of the Production of 1,3-Butadiene from Butanediols. *Chem. Lett.* **2016**, *45* (9), 1036–1047. <https://doi.org/10.1246/cl.160595>.
- (82) Murayama, T.; Chen, J.; Hirata, J.; Matsumoto, K.; Ueda, W. Hydrothermal Synthesis of Octahedra-Based Layered Niobium Oxide and Its Catalytic Activity as a Solid Acid. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4* (12), 4250–4257. <https://doi.org/10.1039/C4CY00713A>.
- (83) Nowak, I.; Ziolk, M. Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. *Chem. Rev.* **1999**, *99* (12), 3603–3624. <https://doi.org/10.1021/cr9800208>.
- (84) Luisa Marin, M.; Hallett-Tapley, G. L.; Impellizzeri, S.; Fasciani, C.; Simoncelli, S.; Netto-Ferreira, J. C.; Scaiano, J. C. Synthesis, Acid Properties and Catalysis by Niobium Oxide Nanostructured Materials. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4* (9), 3044–3052. <https://doi.org/10.1039/C4CY00238E>.
- (85) Kryslaine M. A, S.; Elise M, A.; Giada, I.; Luiz E. P, B.; Carsten, S.; Marco A, F. The Role of Brønsted and Water-Tolerant Lewis Acid Sites in the Cascade Aqueous-Phase Reaction of Triose to Lactic Acid. *ChemCatChem* **2019**, *11* (13), 3054–3063. <https://doi.org/10.1002/cctc.201900519>.
- (86) Iizuka, T.; Ogasawara, K.; Tanabe, K. Acidic and Catalytic Properties of Niobium Pentaoxide. *BCSJ* **1983**, *56* (10), 2927–2931. <https://doi.org/10.1246/bcsj.56.2927>.
- (87) Canxiong, G.; Zaihu, Q. Acidic and Catalytic Properties of Niobic Acid Crystallized at Low Temperature. *Catalysis Today* **1993**, *16* (3–4), 379–385. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(93\)80077-E](https://doi.org/10.1016/0920-5861(93)80077-E).
- (88) Pereira, C. C. M.; Lachter, E. R. Alkylation of Toluene and Anisole with 1-Octen-3-ol over Niobium Catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2004**, *266* (1), 67–72. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.01.027>.
- (89) Kozo, T. Niobic Acid as an Unusual Acidic Solid Material. *Materials Chemistry and Physics* **1987**, *17* (1–2), 217–225. <https://doi.org/1987>.
- (90) Carniti, P.; Gervasini, A.; Marzo, M. Absence of Expected Side-Reactions in the Dehydration Reaction of Fructose to HMF in Water over Niobic Acid Catalyst. *Catalysis Communications* **2011**, *12* (12), 1122–1126. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.03.025>.
- (91) Brayner, R.; Bozon-Verduraz, F. Niobium Pentoxide Prepared by Soft Chemical Routes: Morphology, Structure, Defects and Quantum Size Effect. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5* (7), 1457–1466. <https://doi.org/10.1039/b210055j>.
- (92) Ouqour, A.; Coudurier, G.; C. Vadrine, J. Acid–Base Properties of Metallic Oxide Catalysts Studied by Conversion of Propan-2-ol. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1993**, *89* (16), 3151–3155. <https://doi.org/10.1039/FT9938903151>.
- (93) Lebarbier, V.; Houalla, M.; Onfroy, T. New Insights into the Development of Brønsted Acidity of Niobic Acid. *Catalysis Today* **2012**, *192* (1), 123–129. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.02.061>.

- (94) Cheng, G.-L.; Wang, L.-Y.; Jiang, C.-J. Kinetic Modeling of Butane-2,3-Diol Dehydration over $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{NH}_2\text{O}$. *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism* **2019**, *44* (1), 18–28. <https://doi.org/10.1177/1468678319825686>.
- (95) Rodenas, E. Surface and Catalytic Properties of $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. 11.
- (96) Tao, L.-Z.; Chai, S.-H.; Zuo, Y.; Zheng, W.-T.; Liang, Y.; Xu, B.-Q. Sustainable Production of Acrolein: Acidic Binary Metal Oxide Catalysts for Gas-Phase Dehydration of Glycerol. *Catalysis Today* **2010**, *158* (3–4), 310–316. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.03.073>.
- (97) Dabbagh, H. A.; Zamani, M. Catalytic Conversion of Alcohols over Alumina–Zirconia Mixed Oxides: Reactivity and Selectivity. *Applied Catalysis A: General* **2011**, *404* (1–2), 141–148. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.07.024>.
- (98) Li, K.-T.; Chen, K.-W. Cyclodehydration of 1,4-Butanediol over Zr-Al Catalysts: Effect of Reaction Medium. *Materials* **2019**, *12* (13), 2092. <https://doi.org/10.3390/ma12132092>.
- (99) Sato, F.; Okazaki, H.; Sato, S. Dehydration of 1,5-Pentanediol over Rare Earth Oxides. *Applied Catalysis A: General* **2012**, *419–420*, 41–48. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.01.005>.
- (100) Antunes, B. M.; Rodrigues, A. E.; Lin, Z.; Portugal, I.; Silva, C. M. Alkenes Oligomerization with Resin Catalysts. *Fuel Processing Technology* **2015**, *138*, 86–99. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.04.031>.
- (101) Das, B.; Thirupathi, P.; Mahender, I.; Reddy, V. S.; Rao, Y. K. Amberlyst-15: An Efficient Reusable Heterogeneous Catalyst for the Synthesis of 1,8-Dioxo-Octahydroxanthenes and 1,8-Dioxo-Decahydroacridines. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, *247* (1–2), 233–239. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.11.048>.
- (102) De, S.; Dutta, S.; Saha, B. Critical Design of Heterogeneous Catalysts for Biomass Valorization: Current Thrust and Emerging Prospects. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6* (20), 7364–7385. <https://doi.org/10.1039/C6CY01370H>.
- (103) Mittal, A.; Black, S. K.; Vinzant, T. B.; O'Brien, M.; Tucker, M. P.; Johnson, D. K. Production of Furfural from Process-Relevant Biomass-Derived Pentoses in a Biphasic Reaction System. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2017**, *5* (7), 5694–5701. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00215>.
- (104) Liu, F.; Huang, K.; Zheng, A.; Xiao, F.-S.; Dai, S. Hydrophobic Solid Acids and Their Catalytic Applications in Green and Sustainable Chemistry. *ACS Catal.* **2018**, *8* (1), 372–391. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03369>.
- (105) Cheng, S. From Layer Compounds to Catalytic Materials. *Catalysis Today* **1999**, *49* (1–3), 303–312. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00437-4](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00437-4).
- (106) Centi, G.; Perathoner, S. Catalysis by Layered Materials: A Review. *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, *107* (1–2), 3–15. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.03.011>.
- (107) Liu, H.; Guo, H.; Li, B.; Guo, X. Intercalating Behavior of Ti(IV) Polycations in Protonated Layered KNb_3O_8 and Photocatalytic Performance of the TiO_2 -Pillared Layered HNb_3O_8 . *J Aust Ceram Soc* **2020**, *56* (4), 1187–1196. <https://doi.org/10.1007/s41779-020-00466-0>.
- (108) Thomas, C. I.; Karppinen, M. Intercalation of Primary Alcohols into Layered Titanoniobates. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (15), 9132–9138. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01135>.
- (109) Nicolosi, V.; Chhowalla, M.; Kanatzidis, M. G.; Strano, M. S.; Coleman, J. N. Liquid Exfoliation of Layered Materials. *Science* **2013**, *340* (6139), 1226419–1226419. <https://doi.org/10.1126/science.1226419>.

- (110) Ali, Z.; Khan, I.; Rahman, M.; Ahmad, R.; Ahmad, I. Electronic Structure of the LiAA'O6 (A = Nb, Ta, and A' = W, Mo) Ceramics by Modified Becke-Johnson Potential. *Optical Materials* **2016**, *58*, 466–475. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.06.035>.
- (111) Zhang, F.; Xiang, X.; Li, F.; Duan, X. Layered Double Hydroxides as Catalytic Materials: Recent Development. *Catal Surv Asia* **2008**, *12* (4), 253–265. <https://doi.org/10.1007/s10563-008-9061-5>.
- (112) Cavani, F.; Trifirò, F.; Vaccari, A. Hydrotalcite-Type Anionic Clays: Preparation, Properties and Applications. *Catalysis Today* **1991**, *11* (2), 173–301. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80068-K](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80068-K).
- (113) Yan, K.; Wu, G.; Jin, W. Recent Advances in the Synthesis of Layered, Double-Hydroxide-Based Materials and Their Applications in Hydrogen and Oxygen Evolution. *Energy Technol.* **2016**, *4* (3), 354–368. <https://doi.org/10.1002/ente.201500343>.
- (114) Bravo-Suárez, J. J.; Páez-Mozo, E. A.; Oyama, S. T. Review of the Synthesis of Layered Double Hydroxides: A Thermodynamic Approach. *Quím. Nova* **2004**, *27* (4). <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000400015>.
- (115) Goh, K.-H.; Lim, T.-T.; Dong, Z. Application of Layered Double Hydroxides for Removal of Oxyanions: A Review. *Water Research* **2008**, *42* (6–7), 1343–1368. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.10.043>.
- (116) Fan, G.; Li, F.; Evans, D. G.; Duan, X. Catalytic Applications of Layered Double Hydroxides: Recent Advances and Perspectives. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (20), 7040–7066. <https://doi.org/10.1039/C4CS00160E>.
- (117) Omwoma, S.; Chen, W.; Tsunashima, R.; Song, Y.-F. Recent Advances on Polyoxometalates Intercalated Layered Double Hydroxides: From Synthetic Approaches to Functional Material Applications. *Coordination Chemistry Reviews* **2014**, *258–259*, 58–71. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2013.08.039>.
- (118) Newman, S. P.; Jones, W. Synthesis, Characterization and Applications of Layered Double Hydroxides Containing Organic Guests. *New J. Chem.* **1998**, *22* (2), 105–115. <https://doi.org/10.1039/a708319j>.
- (119) Frost, R. L.; Weier, M. L.; Clissold, M. E.; Williams, P. A. Infrared Spectroscopic Study of Natural Hydrotalcites Carboydite and Hydrohonessite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2003**, *59* (14), 3313–3319. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(03\)00160-4](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(03)00160-4).
- (120) Mohapatra, L.; Parida, K. A Review on the Recent Progress, Challenges and Perspective of Layered Double Hydroxides as Promising Photocatalysts. *Journal of Materials Chemistry A* **2016**, *4* (28), 10744–10766. <https://doi.org/10.1039/C6TA01668E>.
- (121) Mohapatra, L.; Parida, K. M. A Review on Recent Progress, Challenges and Perspective of Layered Double Hydroxides as Promising Photocatalysts. 74.
- (122) Khan, A. I.; O'Hare, D. Intercalation Chemistry of Layered Double Hydroxides: Recent Developments and Applications. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12* (11), 3191–3198. <https://doi.org/10.1039/B204076J>.
- (123) Chen, J.; Zhong, J.; Guo, Y.; Chen, L. Ruthenium Complex Immobilized on Poly(4-Vinylpyridine)-Functionalized Carbon-Nanotube for Selective Aerobic Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Diformylfuran. *RSC Adv.* **2015**, *5* (8), 5933–5940. <https://doi.org/10.1039/C4RA14592E>.
- (124) Davis, S. E.; Ide, M. S.; Davis, R. J. Selective Oxidation of Alcohols and Aldehydes over Supported Metal Nanoparticles. *Green Chem.* **2013**, *15* (1), 17–45. <https://doi.org/10.1039/C2GC36441G>.

- (125) Halliday, G. A.; Young, R. J.; Grushin, V. V. One-Pot, Two-Step, Practical Catalytic Synthesis of 2,5-Diformylfuran from Fructose. *Org. Lett.* **2003**, *5* (11), 2003–2005. <https://doi.org/10.1021/ol034572a>.
- (126) Takagaki, A.; Takahashi, M.; Nishimura, S.; Ebitani, K. One-Pot Synthesis of 2,5-Diformylfuran from Carbohydrate Derivatives by Sulfonated Resin and Hydrotalcite-Supported Ruthenium Catalysts. *ACS Catal.* **2011**, *1* (11), 1562–1565. <https://doi.org/10.1021/cs200456t>.
- (127) Yan, K.; Chen, A. Efficient Hydrogenation of Biomass-Derived Furfural and Levulinic Acid on the Facilely Synthesized Noble-Metal-Free Cu–Cr Catalyst. *Energy* **2013**, *58*, 357–363. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.05.035>.
- (128) Yan, K.; Liao, J.; Wu, X.; Xie, X. A Noble-Metal Free Cu-Catalyst Derived from Hydrotalcite for Highly Efficient Hydrogenation of Biomass-Derived Furfural and Levulinic Acid. *RSC Adv.* **2013**, *3* (12), 3853. <https://doi.org/10.1039/c3ra22158j>.
- (129) Yan, K.; Chen, A. Selective Hydrogenation of Furfural and Levulinic Acid to Biofuels on the Ecofriendly Cu–Fe Catalyst. *Fuel* **2014**, *115*, 101–108. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.06.042>.
- (130) Brunet, E.; Alonso, M.; Cerro, C.; Juanes, O.; Rodríguez-Ubis, J.-C.; Kaifer, Á. E. A Luminescence and Electrochemical Study of Photoinduced Electron Transfer within the Layers of Zirconium Phosphate. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17* (10), 1603–1610. <https://doi.org/10.1002/adfm.200700048>.
- (131) Zhang, Q.; Du, X.; Ma, X.; Hao, X.; Guan, G.; Wang, Z.; Xue, C.; Zhang, Z.; Zuo, Z. Facile Preparation of Electroactive Amorphous α -ZrP/PANI Hybrid Film for Potential-Triggered Adsorption of Pb²⁺ Ions. *Journal of Hazardous Materials* **2015**, *289*, 91–100. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.02.039>.
- (132) Hasegawa, Y.; Kizaki, S.; Amekura, H. The Ion Exchange Property towards Hexaamminecobalt(III) and the Characterization of the Complex Cation Form of α -Zirconium Phosphate. *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1983**, No. 56, 734–737.
- (133) Sinko, J. Challenges of Chromate Inhibitor Pigments Replacement in Organic Coatings. *Progress in Organic Coatings* **2001**, *42* (3–4), 267–282. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(01\)00202-8](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(01)00202-8).
- (134) Hinton, B. R. W.; Wilson, L. The Corrosion Inhibition of Zinc with Cerous Chloride. *Corrosion Science* **1989**, *29* (8), 967–985. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(89\)90087-5](https://doi.org/10.1016/0010-938X(89)90087-5).
- (135) de Lima-Neto, P.; de Araújo, A. P.; Araújo, W. S.; Correia, A. N. Study of the Anticorrosive Behaviour of Epoxy Binders Containing Non-Toxic Inorganic Corrosion Inhibitor Pigments. *Progress in Organic Coatings* **2008**, *62* (3), 344–350. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.01.012>.
- (136) Aghzzaf, A. A.; Rhouta, B.; Rocca, E.; Khalil, A.; Steinmetz, J. Corrosion Inhibition of Zinc by Calcium Exchanged Beidellite Clay Mineral: A New Smart Corrosion Inhibitor. *Corrosion Science* **2014**, *80*, 46–52. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.10.037>.
- (137) Li, S.; Zhao, C.; Gou, H.; Li, Y. Advanced Anticorrosion Coatings Prepared from Polybenzoxazine/ α -Zirconium Phosphate Nanocomposites. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2018**, 2661–2675. <https://doi.org/10.20964/2018.03.76>.
- (138) Sun, L.; Boo, W. J.; Sue, H.-J.; Clearfield, A. Preparation of α -Zirconium Phosphate Nanoplatelets with Wide Variations in Aspect Ratios. *New J. Chem.* **2007**, *31* (1), 39–43. <https://doi.org/10.1039/B604054C>.
- (139) Auerbach, S. M.; Carrado, K. a; Dutta, P. K. Handbook of Layered Materials; 2004.
- (140) Zhu, C.; Liu, Q.; Li, D.; Wang, H.; Zhang, C.; Cui, C.; Chen, L.; Cai, C.; Ma, L. Selective Hydrodeoxygenation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Dimethylfuran over

- Ni Supported on Zirconium Phosphate Catalysts. *ACS Omega* **2018**, *3* (7), 7407–7417. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00609>.
- (141) Liu, B.; Ba, C.; Jin, M.; Zhang, Z. Effective Conversion of Carbohydrates into Biofuel Precursor 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) over Cr-Incorporated Mesoporous Zirconium Phosphate. *Industrial Crops and Products* **2015**, *76*, 781–786. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.07.036>.
- (142) Zhou, Y.; Huang, R.; Ding, F.; Brittain, A. D.; Liu, J.; Zhang, M.; Xiao, M.; Meng, Y.; Sun, L. Sulfonic Acid-Functionalized α -Zirconium Phosphate Single-Layer Nanosheets as a Strong Solid Acid for Heterogeneous Catalysis Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (10), 7417–7425. <https://doi.org/10.1021/am5008408>.
- (143) Takagaki, A.; Sugisawa, M.; Lu, D.; Kondo, J. N.; Hara, M.; Domen, K.; Hayashi, S. Exfoliated Nanosheets as a New Strong Solid Acid Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (18), 5479–5485. <https://doi.org/10.1021/ja034085q>.
- (144) Dias, A.; Lima, S.; Carriazo, D.; Rives, V.; Pillinger, M.; Valente, A. Exfoliated Titanate, Niobate and Titanoniobate Nanosheets as Solid Acid Catalysts for the Liquid-Phase Dehydration of d-Xylose into Furfural. *Journal of Catalysis* **2006**, *244* (2), 230–237. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.09.010>.
- (145) He, J.; Hu, L.; Li, D.; Zhu, Y.; Xu, L.; Liu, X.; Li, Q. Structures and Brønsted Acidity Features for Titanoniobates with Different Laminate Composition. *Journal of Solid State Chemistry* **2019**, *275*, 49–55. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.04.002>.
- (146) Blasse, G.; Grabmaier, B. C. A General Introduction to Luminescent Materials. In *Luminescent Materials*; Blasse, G., Grabmaier, B. C., Eds.; Springer: Berlin, Heidelberg, 1994; pp 1–9. https://doi.org/10.1007/978-3-642-79017-1_1.
- (147) Catti, M.; Cazzanelli, E.; M Mari, C.; Mariotto, G. Trirutile Phases of HTaWO₆.XH₂O. *J. Solid State Chem* **1993**, *107*, 108–116.
- (148) Tagusagawa, C.; Takagaki, A.; Hayashi, S.; Domen, K. Efficient Utilization of Nanospace of Layered Transition Metal Oxide HNbMoO₆ as a Strong, Water-Tolerant Solid Acid Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (23), 7230–7231. <https://doi.org/10.1021/ja802478d>.
- (149) Tagusagawa, C.; Takagaki, A.; Takanabe, K.; Ebitani, K.; Hayashi, S.; Domen, K. Effects of Transition-Metal Composition of Protonated, Layered Nonstoichiometric Oxides H_{1-x}Nb_{1-x}Mo_{1+x}O₆ on Heterogeneous Acid Catalysis. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (40), 17421–17427. <https://doi.org/10.1021/jp906628k>.
- (150) He, J.; Li, Q. J.; Tang, Y.; Yang, P.; Li, A.; Li, R.; Li, H. Z. Characterization of HNbMoO₆, HNbWO₆ and HTiNbO₅ as Solid Acids and Their Catalytic Properties for Esterification Reaction. *Applied Catalysis A: General* **2012**, *443–444*, 145–152. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.07.036>.
- (151) Fayad, G.; Boullay, P.; Clet, G. Simultaneous Monitoring of Acidity and Intercalation for Layered Transition Metal Oxides in Liquid Media. *Journal of Colloid and Interface Science* **2020**, *570*, 41–51. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.02.088>.
- (152) Zhong, J.; Guo, Y.; Chen, J. Protonated and Layered Transition Metal Oxides as Solid Acids for Dehydration of Biomass-Based Fructose into 5-Hydroxymethylfurfural. *Journal of Energy Chemistry* **2017**, *26* (1), 147–154. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2016.09.010>.
- (153) Tagusagawa, C.; Takagaki, A.; Takanabe, K.; Ebitani, K.; Hayashi, S.; Domen, K. Layered and Nanosheet Tantalum Molybdate as Strong Solid Acid Catalysts. *Journal of Catalysis* **2010**, *270* (1), 206–212. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.12.019>.
- (154) Tagusagawa, C.; Takagaki, A.; Hayashi, S.; Domen, K. Evaluation of Strong Acid Properties of Layered HNbMoO₆ and Catalytic Activity for Friedel–Crafts Alkylation. *Catalysis Today* **2009**, *142* (3), 267–271. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.10.045>.

- (155) Ogawa, M.; Kuroda, K. Photofunctions of Intercalation Compounds. *Chem. Rev.* **1995**, *95* (2), 399–438. <https://doi.org/10.1021/cr00034a005>.
- (156) Sun, L.; Boo, W. J.; Browning, R. L.; Sue, H.-J.; Clearfield, A. Effect of Crystallinity on the Intercalation of Monoamine in α -Zirconium Phosphate Layer Structure. *Chem. Mater.* **2005**, *17* (23), 5606–5609. <https://doi.org/10.1021/cm051160i>.
- (157) Alberti, G.; Costantino, U.; Gupta, J. P. Crystalline Insoluble Acid Salts of Tetravalent Metals—XIX. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1974**, *36* (9), 2109–2114. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(74\)80733-5](https://doi.org/10.1016/0022-1902(74)80733-5).
- (158) Hasegawa, Y. Studies on the Ammonium Form of Crystalline Zirconium Phosphate—I. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1976**, *38* (2), 319–322. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(76\)80417-4](https://doi.org/10.1016/0022-1902(76)80417-4).
- (159) Alberti, G.; Bertrami, R.; Costantino, U.; Gupta, J. P. Crystalline Insoluble Acid Salts of Tetravalent Metals—XXVI. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1977**, *39* (6), 1057–1060. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(77\)80263-7](https://doi.org/10.1016/0022-1902(77)80263-7).
- (160) Gupta, J. P.; Manning, N. J.; Nowell, D. V. Synthesis and Ammonium Ion Exchange of α -Zirconium Phosphate Prepared from Zirconia. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1978**, *40* (1), 87–90. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(78\)80312-1](https://doi.org/10.1016/0022-1902(78)80312-1).
- (161) Alberti, G. Syntheses, Crystalline Structure, and Ion-Exchange Properties of Insoluble Acid Salts of Tetravalent Metals and Their Salt Forms. *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11* (4), 163–170. <https://doi.org/10.1021/ar50124a007>.
- (162) Kanzaki, Y.; Abe, M. The Intercalation of N-Alkylamines into Layered Transition Metal Phosphates-Solvent Effect. *BCSJ* **1991**, *64* (6), 1846–1853. <https://doi.org/10.1246/bcsj.64.1846>.
- (163) Bermúdez, R. A.; Colón, Y.; Tejada, G. A.; Colón, J. L. Intercalation and Photophysical Characterization of 1-Pyrenemethylamine in Zirconium Phosphate Layered Materials. *Langmuir* **2005**, *21* (3), 890–895. <https://doi.org/10.1021/la048783f>.
- (164) Casciola, M.; Costantino, U.; Di Croce, L.; Marmottini, F. Intercalation of α,ω -Alkyldiamines in Layered α -Zirconium Phosphate and the Inclusion Behaviour of Some of the Intercalates Obtained. *Journal of Inclusion Phenomena* **1988**, *6* (3), 291–306. <https://doi.org/10.1007/BF00682142>.
- (165) Kikkawa, S.; Koizumi, M. Organic Intercalation on Layered Compound KTiNbO₅. *Materials Research Bulletin* **1980**, *15* (4), 533–539. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(80\)90061-6](https://doi.org/10.1016/0025-5408(80)90061-6).
- (166) The Intercalation Process of N-Alkyl Amines or Ammoniums within the Structure of KTiNbO₅. *Journal of Colloid and Interface Science* **1989**, *132* (2), 337–351. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(89\)90249-X](https://doi.org/10.1016/0021-9797(89)90249-X).
- (167) Rebbah, H.; Borel, M. M.; Raveau, B. Intercalation of Alkylammonium Ions and Oxide Layers [TiNbO₄]⁻. *Materials Research Bulletin* **1980**, *15* (3), 317–321. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(80\)90175-0](https://doi.org/10.1016/0025-5408(80)90175-0).
- (168) Tagaya, H.; Saito, K.; Kuwahara, T.; Kadokawa, J.; Chiba, K. Intercalation of Organic Compounds into Layered Titanoniobate KTiNbO₅. *Catalysis Today* **1993**, *16* (3–4), 463–470. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(93\)80086-G](https://doi.org/10.1016/0920-5861(93)80086-G).
- (169) Grandin, A.; Borel, M. M.; Raveau, B. Intercalation of Primary Diamines and Amino Acid in the Layer Structure Oxide HTiNbO₅. *Journal of Solid State Chemistry* **1985**, *60* (3), 366–375. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(85\)90288-9](https://doi.org/10.1016/0022-4596(85)90288-9).
- (170) Bhuvanesh, N. S. P.; Gopalakrishnan, J. Synthesis of Rutile-Related Oxides, LiMMoO₆ (M = Nb, Ta), and Their Proton Derivatives. Intercalation Chemistry of Novel Brønsted Acids, HMMoO₆·nH₂O. *Inorg. Chem.* **1995**, *34* (14), 3760–3764. <https://doi.org/10.1021/ic00118a025>.

- (171) Bahat, V.; Gopalakrishnan, J. HNbWO₆ and HTaWO₆: Novel Layered Oxides Related to the Rutile Structure. Synthesis and Investigation of Ion-Exchange and Intercalation Behaviour. *Solid State Ionics* **1988**, No. 26, 25–32.
- (172) Shuai, M.; Mejia, A. F.; Chang, Y.-W.; Cheng, Z. Hydrothermal Synthesis of Layered α -Zirconium Phosphate Disks: Control of Aspect Ratio and Polydispersity for Nano-Architecture. *CrystEngComm* **2013**, *15* (10), 1970. <https://doi.org/10.1039/c2ce26402a>.
- (173) Morita, Y.; Furusato, S.; Takagaki, A.; Hayashi, S.; Kikuchi, R.; Oyama, S. T. Intercalation-Controlled Cyclodehydration of Sorbitol in Water over Layered-Niobium-Molybdate Solid Acid. *ChemSusChem* **2014**, *7* (3), 748–752. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300946>.
- (174) Weckhuysen, B. M. Preface: Recent Advances in the in-Situ Characterization of Heterogeneous Catalysts. **2010**, 4.
- (175) Clausen, B. In Situ Cell for Combined XRD and On-Line Catalysis Tests: Studies of Cu-Based Water Gas Shift and Methanol Catalysts. *Journal of Catalysis* **1991**, *132* (2), 524–535. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(91\)90168-4](https://doi.org/10.1016/0021-9517(91)90168-4).
- (176) Cortez, G. G.; Bañares, M. A. A Raman Spectroscopy Study of Alumina-Supported Vanadium Oxide Catalyst during Propane Oxidative Dehydrogenation with Online Activity Measurement. *Journal of Catalysis* **2002**, *209* (1), 197–201. <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3600>.
- (177) Kuba, S.; Knözinger, H. Time-Resolved *in Situ* Raman Spectroscopy of Working Catalysts: Sulfated and Tungstated Zirconia: Time-Resolved Raman Spectroscopy of Sulfated and Tungstated Zirconia Catalyst. *J. Raman Spectrosc.* **2002**, *33* (5), 325–332. <https://doi.org/10.1002/jrs.815>.
- (178) Guerrero-Pérez, M.; Bañares, M. Raman/GC Studies of Alumina-Supported Sb-V-O Catalysts and Role of the Preparation Method. *Catalysis Today* **2004**, *96* (4), 265–272. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.06.150>.
- (179) Mestl, G. In Situ Raman Spectroscopy — a Valuable Tool to Understand Operating Catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2000**, *158* (1), 45–65. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(00\)00042-X](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(00)00042-X).
- (180) Bañares, M. A.; Mestl, G. Chapter 2 Structural Characterization of Operating Catalysts by Raman Spectroscopy. In *Advances in Catalysis*; Elsevier, 2009; Vol. 52, pp 43–128. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)00002-3](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)00002-3).
- (181) Weckhuysen, B. M. Determining the Active Site in a Catalytic Process: Operando Spectroscopy Is More than a Buzzword. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5* (20), 4351. <https://doi.org/10.1039/b309650p>.
- (182) Bañares, M. A. Operando Methodology: Combination of *in Situ* Spectroscopy and Simultaneous Activity Measurements under Catalytic Reaction Conditions. *Catalysis Today* **2005**, *100* (1–2), 71–77. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.12.017>.
- (183) Thomas, J. M. Design, Synthesis, and *In Situ* Characterization of New Solid Catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38* (24), 3588–3628. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19991216\)38:24<3588::AID-ANIE3588>3.0.CO;2-4](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19991216)38:24<3588::AID-ANIE3588>3.0.CO;2-4).
- (184) Wachs, I. E. Recent Conceptual Advances in the Catalysis Science of Mixed Metal Oxide Catalytic Materials. *Catalysis Today* **2005**, *100* (1–2), 79–94. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.12.019>.
- (185) Weckhuysen, B. M. Snapshots of a Working Catalyst: Possibilities and Limitations of *in Situ* Spectroscopy in the Field of Heterogeneous Catalysis. *Chem. Commun.* **2002**, No. 2, 97–110. <https://doi.org/10.1039/b107686h>.
- (186) Guerrero-Pérez, M. O.; Bañares, M. A. Operando Raman Study of Alumina-Supported Sb–V–O Catalyst during Propane Ammoxidation to Acrylonitrile with on-Line Activity

- Measurement. *Chem. Commun.* **2002**, No. 12, 1292–1293.
<https://doi.org/10.1039/b202556f>.
- (187) A. Bañares, M.; Olga Guerrero-Pérez, M.; G. Fierro, J. L.; Garcia Cortez, G. Raman Spectroscopy during Catalytic Operations with On-Line Activity Measurement (Operando Spectroscopy): A Method for Understanding the Active Centres of Cations Supported on Porous Materials. *Journal of Materials Chemistry* **2002**, *12* (11), 3337–3342. <https://doi.org/10.1039/B204494C>.
- (188) Bañares, M. A.; Wachs, I. E. Molecular Structures of Supported Metal Oxide Catalysts under Different Environments: Molecular Structures of Supported Metal Oxide Catalysts. *J. Raman Spectrosc.* **2002**, *33* (5), 359–380. <https://doi.org/10.1002/jrs.866>.
- (189) Kellow, J.; Wolf, E. E. In-Situ IR Thermography Studies of Reaction Dynamics during CO Oxidation on Rh-SiO₂ Catalysts. *Catalysis Today* **1991**, *9* (1), 47–51. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)85006-T](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)85006-T).
- (190) Clausen, B. S.; Topsøe, H. In Situ High Pressure, High Temperature XAFS Studies of Cu-Based Catalysts during Methanol Synthesis. *Catalysis Today* **1991**, *9* (1), 189–196. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)85023-2](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)85023-2).
- (191) Shaw, E. A.; Rayment, T.; Walker, A. P.; Lambert, R. M.; Gauntlett, T.; Oldman, R. J.; Dent, A. In Situ X-Ray Diffraction and x-Ray Absorption Investigations of Methanol Synthesis Catalysts Derived from CeCu₂. *Catalysis Today* **1991**, *9* (1), 197–202. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)85024-3](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)85024-3).
- (192) Hunger, M. In Situ NMR Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis. *Catalysis Today* **2004**, *97* (1), 3–12. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.03.061>.
- (193) Zaera, F. Infrared and Molecular Beam Studies of Chemical Reactions on Solid Surfaces. *International Reviews in Physical Chemistry* **2002**, *21* (3), 433–471. <https://doi.org/10.1080/01442350210156033>.
- (194) Ryczkowski, J. IR Spectroscopy in Catalysis. *Catalysis Today* **2001**, *68* (4), 263–381. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(01\)00334-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(01)00334-0).
- (195) Eischens, R. P.; Pliskin, W. A. The Infrared Spectra of Adsorbed Molecules. In *Advances in Catalysis*; Elsevier, 1958; Vol. 10, pp 1–56. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60403-4](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60403-4).
- (196) Drochner, A.; Fehlings, M.; Krauß, K.; Vogel, H. A New DRIFTS Cell for TheIn-Situ Investigation of Heterogeneously Catalyzed Reactions. *Chem. Eng. Technol.* **2000**, *23* (4), 319–322. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4125\(200004\)23:4<319::AID-CEAT319>3.0.CO;2-4](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4125(200004)23:4<319::AID-CEAT319>3.0.CO;2-4).
- (197) Friedrich M, H. Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy of Adsorbed Molecules. *Surface Science Reports* **1983**, *3* (2–3), 107. [https://doi.org/10.1016/0167-5729\(83\)90001-8](https://doi.org/10.1016/0167-5729(83)90001-8).
- (198) Hind, A. R.; Bhargava, S. K.; McKinnon, A. At the Solid/Liquid Interface: FTIR/ATR — the Tool of Choice. *Advances in Colloid and Interface Science* **2001**, *93* (1), 91–114. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00079-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00079-8).
- (199) Bürgi, T.; Baiker, A. Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy of Solid Catalysts Functioning in the Presence of Liquid-Phase Reactants. In *Advances in Catalysis*; Elsevier, 2006; Vol. 50, pp 227–283. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(06\)50005-7](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(06)50005-7).
- (200) Vimont, A.; Thibault-Starzyk, F.; Daturi, M. Analysing and Understanding the Active Site by IR Spectroscopy. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (12), 4928. <https://doi.org/10.1039/b919543m>.
- (201) Schneider, M. S.; Grunwaldt, J.-D.; Bürgi, T.; Baiker, A. High Pressure View-Cell for Simultaneous *in Situ* Infrared Spectroscopy and Phase Behavior Monitoring of

- Multiphase Chemical Reactions. *Review of Scientific Instruments* **2003**, *74* (9), 4121–4128. <https://doi.org/10.1063/1.1597961>.
- (202) Andanson, J.-M.; Baiker, A. Exploring Catalytic Solid/Liquid Interfaces by in Situ Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (12), 4571. <https://doi.org/10.1039/b919544k>.
- (203) Lamberti, C.; Zecchina, A.; Groppo, E.; Bordiga, S. Probing the Surfaces of Heterogeneous Catalysts by in Situ IR Spectroscopy. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (12), 4951. <https://doi.org/10.1039/c0cs00117a>.
- (204) Mojet, B. L.; Ebbesen, S. D.; Lefferts, L. Light at the Interface: The Potential of Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy for Understanding Heterogeneous Catalysis in Water. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (12), 4643. <https://doi.org/10.1039/c0cs00014k>.
- (205) Zaera, F. New Advances in the Use of Infrared Absorption Spectroscopy for the Characterization of Heterogeneous Catalytic Reactions. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (22), 7624–7663. <https://doi.org/10.1039/C3CS60374A>.
- (206) Mul, G.; Hamminga, G. M.; Moulijn, J. A. Operando ATR-FTIR Analysis of Liquid-Phase Catalytic Reactions: Can Heterogeneous Catalysts Be Observed? *Vibrational Spectroscopy* **2004**, *34* (1), 109–121. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2003.07.004>.
- (207) Keresztesi, C.; Ferri, D.; Mallat, T.; Baiker, A. Unraveling the Surface Reactions during Liquid-Phase Oxidation of Benzyl Alcohol on Pd/Al₂O₃: An in Situ ATR-IR Study. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (2), 958–967. <https://doi.org/10.1021/jp0459864>.
- (208) Knozinger, H.; Mestl, G. Laser Raman Spectroscopy – a Powerful Tool for in Situ Studies of Catalytic Materials. 11.
- (209) Wachs, I. E.; Roberts, C. A. Monitoring Surface Metal Oxide Catalytic Active Sites with Raman Spectroscopy. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (12), 5002. <https://doi.org/10.1039/c0cs00145g>.
- (210) Doyle, C. A.; Vickers, T. J.; Mann, C. K.; Dorsey, J. G. Characterization of Liquid Chromatographic Stationary Phases by Raman Spectroscopy Effect of Ligand Type. *Journal of Chromatography A* **1997**, *779* (1–2), 91–112. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(97\)00404-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(97)00404-4).
- (211) Venardou, E.; Garcia-Verdugo, E.; Barlow, S. J.; Gorbaty, Y. E.; Poliakoff, M. On-Line Monitoring of the Hydrolysis of Acetonitrile in near-Critical Water Using Raman Spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy* **2004**, *35* (1–2), 103–109. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2003.12.003>.
- (212) Kervinen, K.; Korpi, H.; Gerbrand Mesu, J.; Soulimani, F.; Repo, T.; Rieger, B.; Leskelä, M.; Weckhuysen, B. M. Mechanistic Insights into the Oxidation of Veratryl Alcohol with Co(Salen) and Oxygen in Aqueous Media: An In-situ Spectroscopic Study. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005* (13), 2591–2599. <https://doi.org/10.1002/ejic.200500042>.
- (213) Knöpke, L. R.; Nemat, N.; Köckritz, A.; Brückner, A.; Bentrup, U. Reaction Monitoring of Heterogeneously Catalyzed Hydrogenation of Imines by Coupled ATR-FTIR, UV/Vis, and Raman Spectroscopy. *ChemCatChem* **2010**, *2* (3), 273–280. <https://doi.org/10.1002/cctc.200900273>.
- (214) Heck, K. N.; Janesko, B. G.; Scuseria, G. E.; Halas, N. J.; Wong, M. S. Observing Metal-Catalyzed Chemical Reactions in Situ Using Surface-Enhanced Raman Spectroscopy on Pd–Au Nanoshells. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (49), 16592–16600. <https://doi.org/10.1021/ja803556k>.
- (215) Heck, K. N.; Janesko, B. G.; Scuseria, G. E.; Halas, N. J.; Wong, M. S. Using Catalytic and Surface-Enhanced Raman Spectroscopy-Active Gold Nanoshells to Understand the

- Role of Basicity in Glycerol Oxidation. *ACS Catal.* **2013**, *3* (11), 2430–2435. <https://doi.org/10.1021/cs400643f>.
- (216) Kim, H.; Kosuda, K. M.; Van Duyne, R. P.; Stair, P. C. Resonance Raman and Surface- and Tip-Enhanced Raman Spectroscopy Methods to Study Solid Catalysts and Heterogeneous Catalytic Reactions. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (12), 4820. <https://doi.org/10.1039/c0cs00044b>.
- (217) Zhang, X.; Zhao, J.; Whitney, A. V.; Elam, J. W.; Van Duyne, R. P. Ultrastable Substrates for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: Al₂O₃ Overlayers Fabricated by Atomic Layer Deposition Yield Improved Anthrax Biomarker Detection. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (31), 10304–10309. <https://doi.org/10.1021/ja0638760>.
- (218) Woo; Hill Jr. Raman Study of Dicobalt Octacarbonyl Covalently Attached to a Phosphinated Silica. **1982**, *15* (3), 309–325. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(82\)80024-2](https://doi.org/10.1016/0304-5102(82)80024-2).
- (219) Woo, S. I.; Hill, C. G. Vibrational Spectroscopy Studies of Co₂(CO)₆(PPh₃)₂/Al₂O₃ Interacting with CO, H₂ and C₃H₆. *Journal of Molecular Catalysis* **1984**, *24* (2), 165–188. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(84\)85129-9](https://doi.org/10.1016/0304-5102(84)85129-9).
- (220) *Controlled-Atmosphere Rotating Cell for in Situ Studies of Catalysts Using Laser Raman Spectroscopy*. <https://opg.optica.org/as/abstract.cfm?uri=as-34-2-146> (accessed 2022-11-13).
- (221) Chan, S. S.; Bell, A. T. Characterization of the Preparation of PdSiO₂ and PdLa₂O₃ by Laser Raman Spectroscopy. *Journal of Catalysis* **1984**, *89* (2), 433–441. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(84\)90319-1](https://doi.org/10.1016/0021-9517(84)90319-1).
- (222) Mestl, G.; Rosynek, M. P.; Lunsford, J. H. Decomposition of Nitric Oxide over Barium Oxide Supported on Magnesium Oxide. 2. In Situ Raman Characterization of Phases Present during the Catalytic Reaction. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101* (45), 9321–9328. <https://doi.org/10.1021/jp972031v>.
- (223) Chua, Y. T.; Stair, P. C. A Novel Fluidized Bed Technique for Measuring UV Raman Spectra of Catalysts and Adsorbates. *Journal of Catalysis* **2000**, *196* (1), 66–72. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.3017>.
- (224) *Operando Raman-GC Study on the Structure–Activity Relationships in V⁵⁺/CeO₂ Catalyst for Ethane Oxidative Dehydrogenation: The Formation of CeVO₄ | The Journal of Physical Chemistry C*. https://pubs-acs-org.inc.bib.cnrs.fr/doi/full/10.1021/jp802827t?casa_token=vaUwo-hRiqwAAAAA%3A8OtG6zir2hDtHLiOgsnaDqkzhN_6J1hG9w2Io3d-6anZmXRUpuJNrTByhHPFkItpGoNYu4_vbxj3yb9SRA (accessed 2022-11-13).
- (225) Beato, P.; Schachtl, E.; Barbera, K.; Bonino, F.; Bordiga, S. Operando Raman Spectroscopy Applying Novel Fluidized Bed Micro-Reactor Technology. *Catalysis Today* **2013**, *205*, 128–133. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.09.030>.
- (226) Maghsoumi, A.; Ravanelli, A.; Consonni, F.; Nanni, F.; Lucotti, A.; Tommasini, M.; Donazzi, A.; Maestri, M. Design and Testing of an Operando-Raman Annular Reactor for Kinetic Studies in Heterogeneous Catalysis. *Reaction Chemistry & Engineering* **2017**, *2* (6), 908–918. <https://doi.org/10.1039/C7RE00092H>.
- (227) Real-Time Raman Monitoring of Liquid-Phase Cyclohexene Epoxidation over Alumina-Supported Vanadium and Phosphorous Catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2012**, *421–422*, 164–171. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.02.014>.
- (228) Chan, H.-Y.; Nguyen, V.-H.; Wu, J. C. S.; Calvino-Casilda, V.; Bañares, M. A.; Bai, H. Real-Time Raman Monitoring during Photocatalytic Epoxidation of Cyclohexene over V-Ti/MCM-41 Catalysts. *Catalysts* **2015**, *5* (2), 518–533. <https://doi.org/10.3390/catal5020518>.

- (229) Li, X.; Jiang, Y.; Zhou, R.; Hou, Z. Layered α -Zirconium Phosphate: An Efficient Catalyst for the Synthesis of Solketal from Glycerol. *Applied Clay Science* **2019**, *174*, 120–126. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.03.034>.
- (230) Cheng, Y.; Dong (Tony) Wang, X.; Jaenicke, S.; Chuah, G.-K. Mechanochemistry-Based Synthesis of Highly Crystalline γ -Zirconium Phosphate for Selective Ion Exchange. *Inorg. Chem.* **2018**, *57* (8), 4370–4378. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b03202>.
- (231) Schaak, R. E.; Mallouk, T. E. Exfoliation of Layered Rutile and Perovskite Tungstates. *Chem. Commun.* **2002**, No. 7, 706–707. <https://doi.org/10.1039/b110220f>.
- (232) Li, J.; Pan, B.; Xu, J.; Wang, M.; Zhang, X.; Liu, L.; Ma, J.; Tong, Z. Nanotubes Formed by Exfoliation of HTaWO₆. *Chem. Lett.* **2017**, *46* (4), 597–598. <https://doi.org/10.1246/cl.161187>.
- (233) Shen, P.; Zhang, H. T.; Liu, H.; Xin, J. Y.; Fei, L. F.; Luo, X. G.; Ma, R. Z.; Zhang, S. J. Core–Shell Fe₃O₄@SiO₂@HNbMoO₆ Nanocomposites: New Magnetically Recyclable Solid Acid for Heterogeneous Catalysis. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (7), 3456–3464. <https://doi.org/10.1039/C4TA05479B>.
- (234) Bashir, A.; Ahad, S.; Malik, L. A.; Qureshi, A.; Manzoor, T.; Dar, G. N.; Pandith, A. H. Revisiting the Old and Golden Inorganic Material, Zirconium Phosphate: Synthesis, Intercalation, Surface Functionalization, and Metal Ion Uptake. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2020**. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c04957>.
- (235) Kumada, N.; Horiuchi, O.; Muto, F.; Kinomura, N. A New Layered Type Compound, HTaWO₆·nH₂O (N=0.5–1.5) Prepared from LiTaWO₆ by Ion Exchange Reaction. *Materials Research Bulletin* **1988**, *23* (2), 209–216. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(88\)90097-9](https://doi.org/10.1016/0025-5408(88)90097-9).
- (236) Clearfield, A.; Stynes, J. A. The Preparation of Crystalline Zirconium Phosphate and Some Observations on Its Ion Exchange Behaviour. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1964**, *26* (1), 117–129. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(64\)80238-4](https://doi.org/10.1016/0022-1902(64)80238-4).
- (237) Maczka, M.; Knyazev, A. V.; Kuznetsova, N. Y.; Ptak, M.; Macalik, L. Raman and IR Studies of TaWO_{5.5}, ASbWO₆ (A = K, Rb, Cs, Tl), and ASbWO₆H₂O (A = H, NH₄, Li, Na) Pyrochlore Oxides. *J. Raman Spectrosc.* **2011**, *42* (3), 529–533. <https://doi.org/10.1002/jrs.2735>.
- (238) Hu, L.-F.; Tang, Y.; He, J.; Chen, K.; Lv, W. Regioselective Toluene Nitration Catalyzed with Layered HNbMoO₆. *Russ. J. Phys. Chem.* **2017**, *91* (3), 511–516. <https://doi.org/10.1134/S0036024417030177>.
- (239) Hu, L.-F.; Li, R.; He, J.; Da, L.; Lv, W.; Hu, J. Structure and Photocatalytic Performance of Layered HNbWO₆ Nanosheet Aggregation. *J. Nanophoton* **2015**, *9* (1), 093041. <https://doi.org/10.1117/1.JNP.9.093041>.
- (240) Stanghellini, P. L.; Boccaleri, E.; Diana, E.; Alberti, G.; Vivani, R. Vibrational Study of Some Layered Structures Based on Titanium and Zirconium Phosphates. *Inorg. Chem.* **2004**, *43* (18), 5698–5703. <https://doi.org/10.1021/ic049565c>.
- (241) Chen, D.; Li, T.; Yin, L.; Hou, X.; Yu, X.; Zhang, Y.; Fan, B.; Wang, H.; Li, X.; Zhang, R.; Hou, T.; Lu, H.; Xu, H.; Sun, J.; Gao, L. A Comparative Study on Reactions of N-Alkylamines with Tungstic Acids with Various W–O Octahedral Layers: Novel Evidence for the “Dissolution–Reorganization” Mechanism. *Materials Chemistry and Physics* **2011**, *125* (3), 838–845. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.09.039>.
- (242) Kinomura, N.; Kumada, N. Intercalation of Weak Lewis Bases into HTaWO₆. NH₂O. *Solid State Ionics* **51** (1), 5.
- (243) Cao, G.; Mallouk, T. E. Shape-Selective Intercalation Reactions of Layered Zinc and Cobalt Phosphonates. *Inorg. Chem.* **1991**, *30* (7), 1434–1438. <https://doi.org/10.1021/ic00007a003>.

- (244) Dean, J. A.; Lange, N. A. *Lange's Handbook of Chemistry*, 15th ed.; McGraw-Hill: New York, NY, USA.
- (245) Chen, D.; Sugahara, Y. Tungstate-Based Inorganic–Organic Hybrid Nanobelts/Nanotubes with Lamellar Mesostructures: Synthesis, Characterization, and Formation Mechanism. *Chem. Mater.* **2007**, *19* (7), 1808–1815. <https://doi.org/10.1021/cm062039u>.
- (246) Jing, Y.; Pan, Q.; Cheng, Z.; Dong, X.; Xiang, Y. Direct Thermal Intercalation of Amine into Layered MoO₃. *Materials Science and Engineering: B* **2007**, *138* (1), 55–59. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.01.015>.
- (247) Shoal, S.; Yariv, S. The Interaction Between Roundup (Glyphosate) and Montmorillonite. Part II. Ion Exchange and Sorption Of Iso-Propylammonium by Montmorillonite. *Clays and Clay Minerals* **27**, 29–38.
- (248) García-Ponce, A. L.; Moreno-Real, L.; López, A. J. Intercalation of N-Alkylamines into Mixed Niobyl-Vanadyl Phosphate. *Journal of Solid State Chemistry* **1990**, *87* (1), 20–28. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(90\)90060-B](https://doi.org/10.1016/0022-4596(90)90060-B).
- (249) Jin, F.; Li, Y. A FTIR and TPD Examination of the Distributive Properties of Acid Sites on ZSM-5 Zeolite with Pyridine as a Probe Molecule. *Catalysis Today* **2009**, *145* (1–2), 101–107. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.06.007>.
- (250) Robinson, N.; Bräuer, P.; York, A. P. E.; D'Agostino, C. Nuclear Spin Relaxation as a Probe of Zeolite Acidity: A Combined NMR and TPD Investigation of Pyridine in HZSM-5. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23* (33), 17752–17760. <https://doi.org/10.1039/D1CP01515J>.
- (251) Busca, G. Spectroscopic Characterization of the Acid Properties of Metal Oxide Catalysts. *Catalysis Today* **1998**, *41* (1–3), 191–206. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00049-2](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00049-2).
- (252) Matsunaga, Y.; Yamazaki, H.; Yokoi, T.; Tatsumi, T.; Kondo, J. N. IR Characterization of Homogeneously Mixed Silica–Alumina Samples and Dealuminated Y Zeolites by Using Pyridine, CO, and Propene Probe Molecules. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (27), 14043–14050. <https://doi.org/10.1021/jp403242n>.
- (253) Sasaki, T.; Izumi, F.; Watanabe, M. Intercalation of Pyridine in Layered Titanates. *Chem. Mater.* **1996**, *8* (3), 777–782. <https://doi.org/10.1021/cm950463h>.
- (254) Odink, D. A.; Song, K.; Kauzlarich, S. M. Intercalation of Pyridine into the Layered SmSI Structure of YbOCl. **6**.
- (255) Kijima, T. Formation and Thermal Decomposition of Pyridine Intercalates of α - and γ -Zirconium Phosphates. *Thermochimica Acta* **1982**, *59* (1), 95–104. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(82\)87096-2](https://doi.org/10.1016/0040-6031(82)87096-2).
- (256) Lu, J.; Kosuda, K. M.; Van Duyne, R. P.; Stair, P. C. Surface Acidity and Properties of TiO₂/SiO₂ Catalysts Prepared by Atomic Layer Deposition: UV–visible Diffuse Reflectance, DRIFTS, and Visible Raman Spectroscopy Studies. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (28), 12412–12418. <https://doi.org/10.1021/jp902200c>.
- (257) Ferwerda, R.; van der Maas, J. H.; Hendra, P. J. Fourier Transform Raman Spectroscopy of Pyridine Adsorbed on Faujasites. *Vibrational Spectroscopy* **1994**, *7* (1), 37–47. [https://doi.org/10.1016/0924-2031\(94\)85039-9](https://doi.org/10.1016/0924-2031(94)85039-9).
- (258) Wang, Y.; Nikolopoulou, M.; Delahaye, E.; Leuvre, C.; Leroux, F.; Rabu, P.; Rogez, G. Microwave-Assisted Functionalization of the Aurivillius Phase Bi₂SrTa₂O₉: Diol Grafting and Amine Insertion vs. Alcohol Grafting. *Chem. Sci.* **2018**, *9* (35), 7104–7114. <https://doi.org/10.1039/C8SC01754A>.
- (259) Voytovich, V.; Kurnosenko, S.; Silyukov, O.; Rodionov, I.; Bugrov, A.; Minich, I.; Malygina, E.; Zvereva, I. Synthesis of N-Alkoxy Derivatives of Layered Perovskite-Like Niobate HCa₂Nb₃O₁₀ and Study of Their Photocatalytic Activity for Hydrogen

- Production from an Aqueous Solution of Methanol. *Catalysts* **2021**, *11* (8), 897. <https://doi.org/10.3390/catal11080897>.
- (260) Melánová, K.; Beneš, L.; Zima, V.; Svoboda, J.; Trchová, M.; Dybal, J. Intercalation of 1,2-Alkanediols into α -Zirconium Hydrogenphosphate. *J Incl Phenom Macrocycl Chem* **2007**, *58* (1), 95–101. <https://doi.org/10.1007/s10847-006-9128-8>.
- (261) Trchová, M.; Čapková, P.; Matějka, P.; Melánová, K.; Beneš, L. Study of Host–Guest Interactions in Intercalate $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ Using a Combination of Vibration Spectroscopy and Molecular Simulations. *Journal of Solid State Chemistry* **1999**, *145* (1), 1–9. <https://doi.org/10.1006/jssc.1998.8117>.
- (262) Bertrand, D.; Dufour, É. Infrared spectroscopy and its analytical applications. *Infrared spectroscopy and its analytical applications*. **2006**, No. Ed. 2.
- (263) Goehner, R. P. Background Subtract Subroutine for Spectral Data. *Anal. Chem.* **1978**, *50* (8), 1223–1225. <https://doi.org/10.1021/ac50030a055>.
- (264) Lieber, C. A.; Mahadevan-Jansen, A. Automated Method for Subtraction of Fluorescence from Biological Raman Spectra. *Appl. Spectrosc.*, *AS* **2003**, *57* (11), 1363–1367.
- (265) Vickers, T. J.; Wambles, R. E.; Mann, C. K. Curve Fitting and Linearity: Data Processing in Raman Spectroscopy. *Appl Spectrosc* **2001**, *55* (4), 389–393. <https://doi.org/10.1366/0003702011952127>.
- (266) Dorobantu Bodoc, M.; Prat, L.; Xuereb, C.; Gourdon, C.; Lasuye, T. Online Monitoring of Vinyl Chloride Polymerization in a Microreactor Using Raman Spectroscopy. *Chemical Engineering & Technology* **2012**, *35* (4), 705–712. <https://doi.org/10.1002/ceat.201100564>.
- (267) Santos, J. C.; Reis, M. M.; Machado, R. A. F.; Bolzan, A.; Sayer, C.; Giudici, R.; Araújo, P. H. H. Online Monitoring of Suspension Polymerization Reactions Using Raman Spectroscopy. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43* (23), 7282–7289. <https://doi.org/10.1021/ie034278m>.
- (268) Liubimovskii, S. O.; Novikov, V. S.; Ustynyuk, L. Yu.; Ivchenko, P. V.; Prokhorov, K. A.; Kuzmin, V. V.; Sagitova, E. A.; Godyaeva, M. M.; Gudkov, S. V.; Darvin, M. E.; Nikolaeva, G. Yu. Raman Structural Study of Ethylene Glycol and 1,3-Propylene Glycol Aqueous Solutions. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2023**, *285*, 121927. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2022.121927>.
- (269) Manzanares, C. E.; Reynolds, D.; Lewis, E. K.; Moehnke, C. J.; Mina-Camilde, N.; Salazar, M. C.; Hernandez, A. J. Matrix Isolation FT-IR, FT-Raman Spectroscopy, Conformational Ab Initio Calculations, and Vibrational Frequencies of Meso and Racemic-2,4-Pentanediol. *Journal of Molecular Structure* **2004**, *689* (3), 183–190. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2003.09.023>.
- (270) Kurbakova, A. P.; Zhuravleva, M. A.; Efimenko, I. A.; Garbusova, I. A.; Lokshin, B. V. Vibrational Spectra and Structure of 3,6-Dithiaoctane-1,8-Diol. *Vibrational Spectroscopy* **1992**, *3* (4), 277–284. [https://doi.org/10.1016/0924-2031\(92\)85004-K](https://doi.org/10.1016/0924-2031(92)85004-K).
- (271) Murto, J.; Kivinen, A.; Manninen, A.; Perttilä, M. Fluoroalcohol—XXII. Infrared, Matrix Infrared and Raman Spectra and Normal Coordinate Calculations for Hexafluoro-2,2-Propanediol and Its Deuterated Analogues. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **1975**, *31* (3), 217–232. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(75\)80014-6](https://doi.org/10.1016/0584-8539(75)80014-6).

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ce travail était l'évaluation des propriétés catalytiques des matériaux lamellaires en tant que solide acide, en se concentrant spécifiquement sur leur utilisation dans les procédés de conversion de la biomasse en phase liquide. Une étude précédente au laboratoire ayant montré le potentiel des catalyseurs HNbMoO_6 et HNbWO_6 , ils ont été comparés à d'autres oxydes lamellaires tels que les tantalates HTaMoO_6 , HTaWO_6 , ainsi que les phosphates de zirconium $\alpha\text{-ZrP}$ et $\gamma\text{-ZrP}$. Afin d'évaluer leur propriété et leur activité catalytique, diverses méthodes de caractérisation ont été examinées, en particulier la spectroscopie Raman.

Les précurseurs Li- (LiNbMoO_6 et LiNbWO_6 , LiTaMoO_6 et LiTaWO_6) ont été préparés par réaction à l'état solide. Pour développer leur acidité, une étape de protonation a été nécessaire, réalisée par échange cationique à l'aide de HNO_3 . Les deux phases de phosphate de zirconium $\alpha\text{-ZrP}$ et $\gamma\text{-ZrP}$, ont été synthétisées dans des conditions hydrothermales. Tous les échantillons ont ensuite été soumis à une caractérisation structurale en utilisant la DRX, la spectroscopie Raman et l'ATG. La spectroscopie Raman et la DRX ont confirmé la protonation des précurseurs à base de lithium pour HNbMoO_6 , HNbWO_6 , HTaMoO_6 et HTaWO_6 , ainsi que l'augmentation de l'espace interlamellaire après protonation. L'ATG a également permis d'estimer la teneur en eau dans tous les échantillons et de confirmer la formule brute de chaque solide lamellaire.

La deuxième partie de ce travail a consisté en une étude approfondie du processus d'intercalation. Cette étude a été menée sur l'ensemble des catalyseurs protonés (HNbMoO_6 , HNbWO_6 , HTaMoO_6 et HTaWO_6) ainsi que sur les phases de phosphate de zirconium ($\alpha\text{-ZrP}$ et $\gamma\text{-ZrP}$). Dans un premier temps on a examiné l'intercalation de composés organiques basiques à température ambiante, tels que la n-butylamine, le 1,4-diaminobutane, l'octylamine et la pyridine. On s'est ensuite intéressé à l'intercalation d'alcools et de diols (1-butanol et octanol, 2-méthyl-2,4-pentanediol et 2,5-hexanediol) dans les oxydes lamellaires à base de Ta/Mo et Ta/W, à différentes températures. La caractérisation par DRX et l'analyse ATG ont été utilisées pour confirmer et quantifier l'intercalation des espèces organiques dans l'espace interlamellaire.

Les différentes n-alkylamines peuvent être intercalées dans tous les oxydes lamellaires, comme en témoigne le déplacement de la raie de réflexion (002) vers les bas angles 2θ , qui indique une évolution de l'espacement interlamellaire. L'expansion des feuillets est directement corrélée au nombre de carbone des chaînes n-alkylamine intercalées. Les bandes

(Ta=O) et (Mo/W=O) des solides lamellaires sont perturbées par cette intercalation et cette perturbation est généralement due aux interactions entre les groupements chimiques constituant les feuillets et les fonctions basiques des composés organiques intercalés. La spectroscopie Raman montre la protonation de l'amine et donc son interaction forte avec la surface lors de l'intercalation. Pour mesurer l'acidité des différents matériaux, la pyridine a été utilisée comme sonde basique en raison de sa faible basicité. Dans le cas de γ -ZrP, l'analyse DRX a montré une faible évolution de la bande (002) avec une diminution d'intensité des pics de réflexion, suggérant une substitution totale des molécules d'eau initialement intercalée par la pyridine, confirmée par l'analyse thermogravimétrique. En revanche, pour les autres oxydes lamellaires, l'intercalation a été confirmée par une augmentation de la distance interlamellaire observée par DRX. L'analyse spectroscopique du HTaMoO₆ et du HTaWO₆ a également montré des perturbations des bandes Ta=O et Mo/W=O, et aussi celle de la pyridine avec l'apparition d'un nouveau pic dont la position diffère entre les deux oxydes lamellaires, ce qui suggère la présence d'une acidité différente entre le HTaWO₆ et le HTaMoO₆.

L'intercalation de plusieurs chaînes alcooliques, le 1-butanol, l'octanol, le 2,5-HDO et le 2-Méthyl-2,4-pentanediol a été étudiée plus particulièrement sur les tantalates. Nous avons constaté que l'intercalation avec le 1-butanol et l'octanol s'effectuait facilement pour les deux oxydes lamellaires, mais que pour les diols, l'intercalation différait entre les tantalates : elle est faible ou nulle pour le HTaWO₆, contrairement au HTaMoO₆, même à des températures d'intercalation élevées. Cette différence peut s'expliquer par le diamètre cinétique supérieur de la molécule intercalée par rapport à la distance interlamellaire du solide au tungstène. Nous avons mis au point une caractérisation spectroscopique en phase liquide afin d'observer et d'examiner les catalyseurs directement en contact avec le liquide. Des déplacements de pic faibles ont été observés pour le HTaWO₆ par rapport au HTaMoO₆, mais ils augmentent à des températures plus élevées.

L'intercalation du 2,5-HDO à température ambiante sur le solide α -ZrP a entraîné plusieurs modifications, notamment au niveau des bandes P-O et P-OH. Cependant, pour la phase γ -ZrP, les bandes du solide sont devenues moins intenses et plus difficiles à identifier, ce qui a empêché leur suivi après l'intercalation. Bien que ces solides aient montré une faible activité catalytique envers les alcools, elle est bien inférieure à celle observée pour HTaMoO₆, HTaWO₆, HNbMoO₆ et HNbWO₆. Par conséquent, nous n'avons pas approfondi leur étude de manière équivalente.

Pour évaluer l'activité catalytique des différents oxydes lamellaires, la réaction de cyclodéshydratation du 2,5-hexanediol a été optimisée et une méthodologie d'analyse Operando a été mise au point afin de suivre simultanément la conversion et les modifications subies par les solides à partir des données spectrales. La méthode d'analyse utilisée a permis de distinguer les différents catalyseurs acides solides, en particulier les phases contenant du Nb/Mo, du Nb/W, ainsi que celles à base de Ta/Mo et Ta/W.

Deux méthodes de quantification du taux de conversion ont été analysées et comparées. La méthode de combinaison linéaire s'est avérée plus pertinente et présente une dispersion moindre des mesures spectroscopiques contrairement aux résultats présentés par la méthode de rapport d'aire et d'intensité. De plus, les mesures de conversion par les spectres Raman ont été comparées aux taux de conversion mesurés en fin de réaction par chromatographie en phase gaz. Les résultats des deux méthodes analytiques présentent un profil proche, ce qui nous confirme la pertinence de la méthodologie d'analyse spectrale utilisée.

Une étude d'évaluation de l'influence des paramètres expérimentaux sur la concentration du produit final formé lors de la conversion catalytique a également été réalisée. Une meilleure conversion a été obtenue à l'aide de HNbMoO_6 dans système fermé sous azote (6 bars). De plus, l'activité catalytique augmente de manière significative avec l'augmentation de la température.

La comparaison des catalyseurs montre que les oxydes lamellaires HNbMoO_6 et HTaMoO_6 ont l'activité catalytique la plus élevée, notamment supérieure à celle des tungstates HTaWO_6 et HNbWO_6 et encore plus que celle des deux phases de phosphate de zirconium. Aucune réactivité n'a été détectée pour Nb_2O_5 .

Parallèlement à l'étude de la réactivité, on a essayé de suivre le solide et les espèces de surface en cours de réaction. Les modifications spectrales du solide apparaissent souvent peu spectaculaires au cours de la réaction catalytique et difficiles à mettre en évidence. Les spectres ont donc été spécifiquement traités. Des espèces indiquant une modification de la géométrie du HDO ont été observées sur les niobates et tantalates. En outre, des changements spectraux plus importants n'ont été discernés que sur les catalyseurs les plus actifs, HNbMoO_6 et HTaMoO_6 pour lesquels on observe un élargissement ou un déplacement des pics du solide. En revanche, ces changements n'ont pas été détectés sur les phases à base de tungstène, qui sont beaucoup moins actives. Cela peut indiquer une plus grande difficulté pour le HDO de s'intercaler entre les feuillets de ces phases.

Ainsi les solides lamellaires comme HNbMoO_6 et HTaMoO_6 sont des catalyseurs très actifs en cyclodéshydratation de l'hexanediol, sans activation préalable. La présence de tantale diminue un peu l'activité comparativement au niobium. Inversement, la présence de molybdène a un effet majeur sur l'activité, sa substitution par du tungstène induisant une forte diminution de l'activité. Les différences d'acidité ne semblent pas être déterminantes, les tungstates montrant même une force acide supérieure. Inversement, la capacité à intercaler les alcools diffère entre ces phases. On peut envisager également que l'eau initialement intercalée entre les plans lamellaires soit plus difficile à échanger avec les diols sur les phases au tungstène. Ces différences se retrouvent aussi par caractérisation spectroscopique.

La thèse a montré que la spectroscopie Raman permettait de caractériser les catalyseurs lamellaires au cours de plusieurs processus (intercalation, acidité, activité). La conversion peut en particulier être suivie de façon fiable par spectroscopie Raman grâce à l'évolution de la phase liquide. Néanmoins le suivi du catalyseur pendant la réaction en phase liquide s'avère assez difficile et les conditions d'analyse doivent alors être adaptées finement. Dans les conditions de ce travail, les catalyseurs ne sont que modérément affectés durant la réaction.

Perspectives.

Les résultats présentés ci-dessus nous amènent à proposer quelques perspectives autour des matériaux lamellaires. Un premier point a pour objectif de comprendre plus en détail la différence d'intercalation entre les oxydes à base de niobates et ceux à base de tantalates et le rôle des métaux impliqués. La taille des cations entre Nb et Ta et Mo et W joue probablement un rôle dans l'intercalation. Il serait intéressant d'évaluer l'activité de phases comparables éventuelles à base de vanadochromates ou celle de matériaux contenant d'autres oxydes de métaux de transition comme le Ti ou des couples qui peuvent être modulés pour favoriser l'intercalation ou des réactions de déshydratation. Des études spécifiques devraient également être menées sur l'influence des proportions relatives de chaque métal dans la structure.

Néanmoins, il apparaît que l'activité catalytique de ces oxydes lamellaires est essentiellement dépendante de leur pouvoir d'intercalation. Pour cela, l'utilisation de nouveaux intercalant diols et à différentes positions des groupements alcools ou des molécules cycliques permettra de mieux distinguer entre l'ensemble des matériaux lamellaires et en particulier entre les phases à base de Nb/Ta et les phase à base Mo/W. La combinaison de la PXRD, de l'ATG et de la spectroscopie Raman sera un plus, car elle fournira des informations pertinentes notamment sur l'accessibilité de l'acidité. Au-delà de cette évaluation de l'activité catalytique, ces matériaux lamellaires ont des atouts qui méritent d'être évalués pour des réactions plus directement représentatives de réactions de conversion de la biomasse (glucose, molécules plateformes...).

Par ailleurs, l'intérêt de ces matériaux lamellaires réside aussi dans leur capacité d'intercalation. Il serait particulièrement intéressant d'y insérer d'autres espèces actives, telles que des métaux supportés. Ces particules pré-intercalées peuvent participer à écarter les feuillets mais surtout pourrait apporter une fonction métallique. On pourrait ainsi envisager une transformation du diol vers d'autres composés comme les enols ou diènes.

Les travaux que nous avons menés jusqu'à présent montrent que la spectroscopie Raman permet de caractériser les changements dans la structure solide lors des étapes d'intercalation ou de réaction, cependant il n'a pas été possible de suivre les pics du solide de façon systématique pendant la réaction en phase liquide, notamment ceux des phases à base de molybdène en raison probablement de la dispersion du catalyseur dans le liquide, ce qui entraîne une faible concentration de solide devant la sonde. Malgré les adaptations déjà effectuées, il apparaît nécessaire d'envisager de nouvelles configurations du réacteur et de rassembler le catalyseur dans un récipient spécial.

Les futurs travaux pourraient également envisager des traitements spectraux plus approfondis. Les méthodes chimiométriques pourraient compléter celles déjà effectuées. Il est fondamental de pouvoir identifier de façon systématique l'ensemble des modifications subies au cours de réaction, notamment celles qui interviennent à l'interface solide-liquide en évitant qu'elles ne soient masquées par les pics principaux des réactif, produit ou catalyseur.

Activité et caractérisation des matériaux lamellaires comme catalyseurs pour la conversion de la biomasse

Résumé : Afin d'évaluer le potentiel des matériaux lamellaires à base d'oxydes de niobium et de tantale comme catalyseurs, les solides HTaMoO₆, HTaWO₆, HNbMoO₆ et HNbWO₆ ont été étudiés. La capacité d'intercalation et l'acidité de ces matériaux a été caractérisée en utilisant des bases organiques telles que les n-alkylamines et la pyridine. Leur activité catalytique a été évaluée pour la cyclodéshydratation du 2,5-hexanediol en phase liquide et l'intercalation des alcools et diols a donc aussi été étudiée. La spectroscopie Raman a été utilisée dans ces différentes étapes, et en particulier pour le suivi operando en phase liquide. HNbMoO₆ et HTaMoO₆ sont les catalyseurs les plus actifs, alors que les tungstates montrent une activité plus faible, et les phosphates de zirconium ou Nb₂O₅ sont presque inactifs. Ceci a été expliqué par la différence d'accessibilité des diols aux sites interlamellaires. Le suivi de la réaction par spectroscopie Raman impose également un traitement adapté des spectres afin d'analyser les espèces adsorbées et les modifications au solide. Les espèces adsorbées montrent une modification de la géométrie du diol. Pour les solides les plus actifs, la réaction est liée à des interactions du diol avec le molybdène à l'inverse des tungstates, ce qui confirme la plus grande difficulté du diol à s'intercaler entre les feuillets.

Mots clés : Matériaux lamellaires, HTaMoO₆, HTaWO₆, Phase liquide, Intercalation, Acidité, Spectroscopie Raman, Catalyse hétérogène, Déshydratation du 2,5 hexanediol

Activity and characterization of lamellar materials as catalysts for biomass conversion

Abstract: In order to evaluate the potential of lamellar materials based on niobium or tantalum oxides as catalysts, the solids HTaMoO₆, HTaWO₆, HNbMoO₆ and HNbWO₆ were studied. The intercalation ability and acidity of these materials was characterised using organic bases like n-alkylamines and pyridine. Their catalytic activity was evaluated 2,5-hexanediol cyclodehydration in the liquid phase and the intercalation of alcohols and diols were thus also studied. Raman spectroscopy was used in these various stages, notably for the operando characterisation in the liquid phase. HNbMoO₆ and HTaMoO₆ are the most active catalysts, while tungstates show a weaker activity and zirconium phosphates or Nb₂O₅ were nearly inactive. This was explained by the different accessibilities of the diols to the interlamellar sites. The analysis of the reaction by Raman spectroscopy also necessitates an adapted treatment of the spectra in order to follow the adsorbed species and the modifications to the solid. Adsorbed species show a modification of the diol geometry. For the most active solids, reaction is related to the diol interactions with molybdenum conversely to tungstates, which confirms the increasing difficulty of the diol to intercalate between the inorganic sheets.

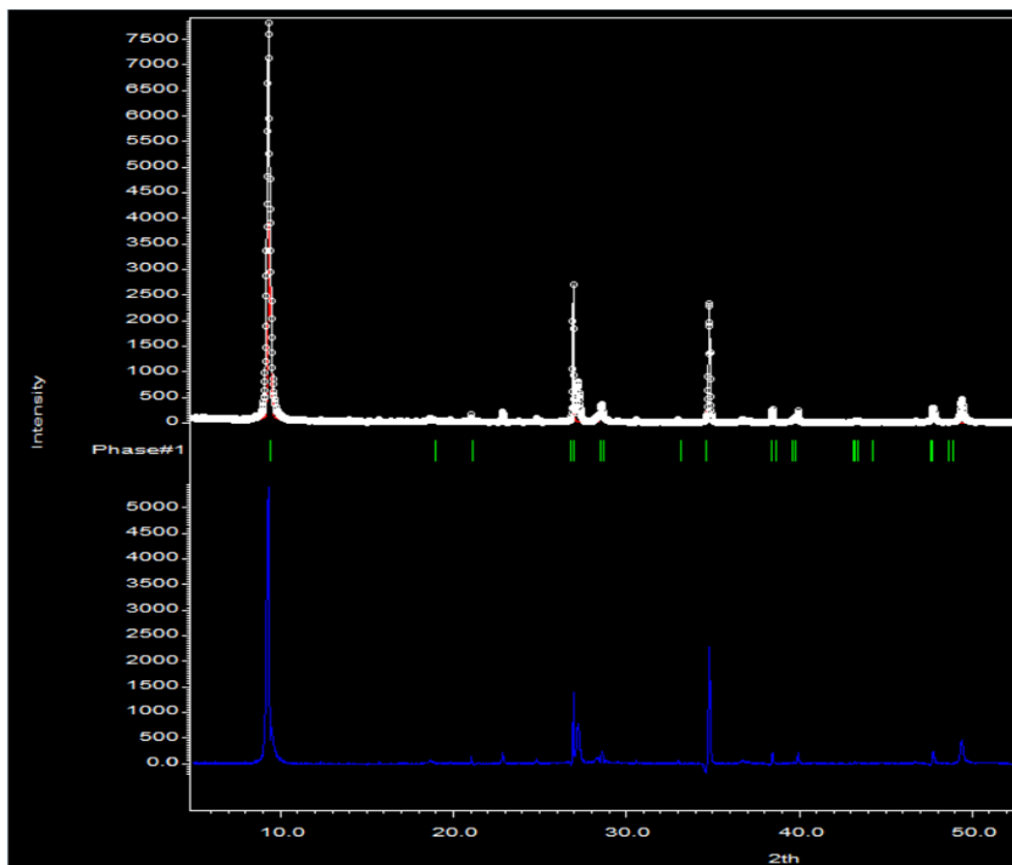
Keywords: Layered materials, HTaMoO₆, HTaWO₆, Liquid phase, Intercalation, Acidity, Raman spectroscopy, heterogeneous catalysis, 2.5-hexanediol dehydration

Annexe

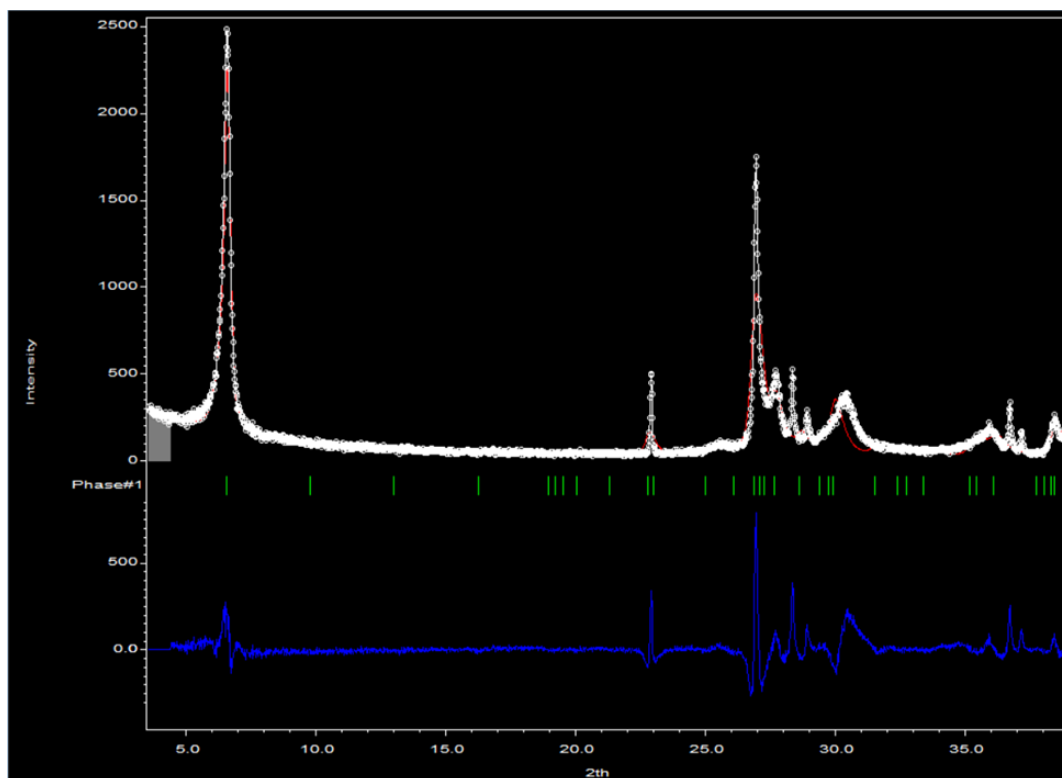
Traitement des diffractogrammes par la méthode Le Bail

L'analyse des changements structuraux des phases protonées après intercalation a été réalisée en utilisant le programme cristallographique Jana 2020. L'identification des paramètres structuraux après intercalation a été réalisée à l'aide de l'affinement des diffractogrammes obtenus en utilisant la méthode de Le Bail. Dans cette méthode, seuls les paramètres de maille et le groupe d'espace sont pris en compte. Les autres informations cristallographiques (nature des atomes, positions, déplacements atomiques, etc.) ne sont pas utilisées. Cette méthode permet de définir les paramètres de profil les plus adéquats. En se basant sur les paramètres de structure (a , b , c , α , β , γ) et le groupe d'espace des phases non intercalées déjà connues dans la littérature (fichiers CIF), le décalage à zéro du diffractogramme a été affiné dans un premier temps. Les paramètres cristallins renseignés au départ ont alors été affinis en position, largeur et intensité.

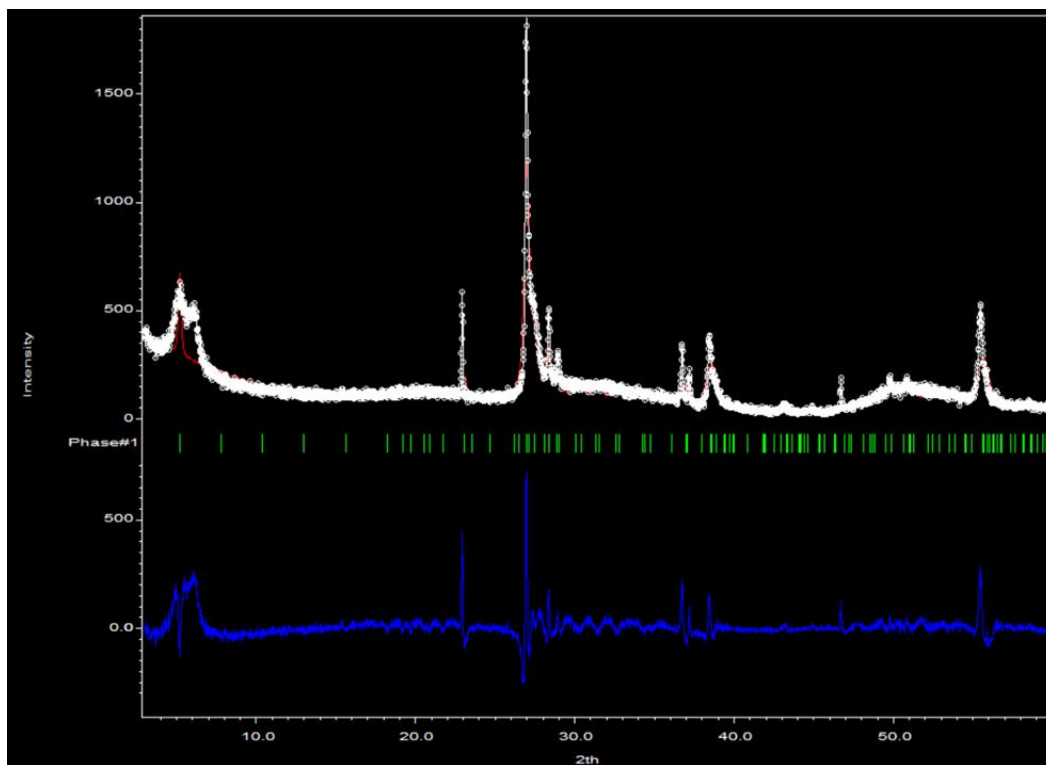
LiTaMoO₆



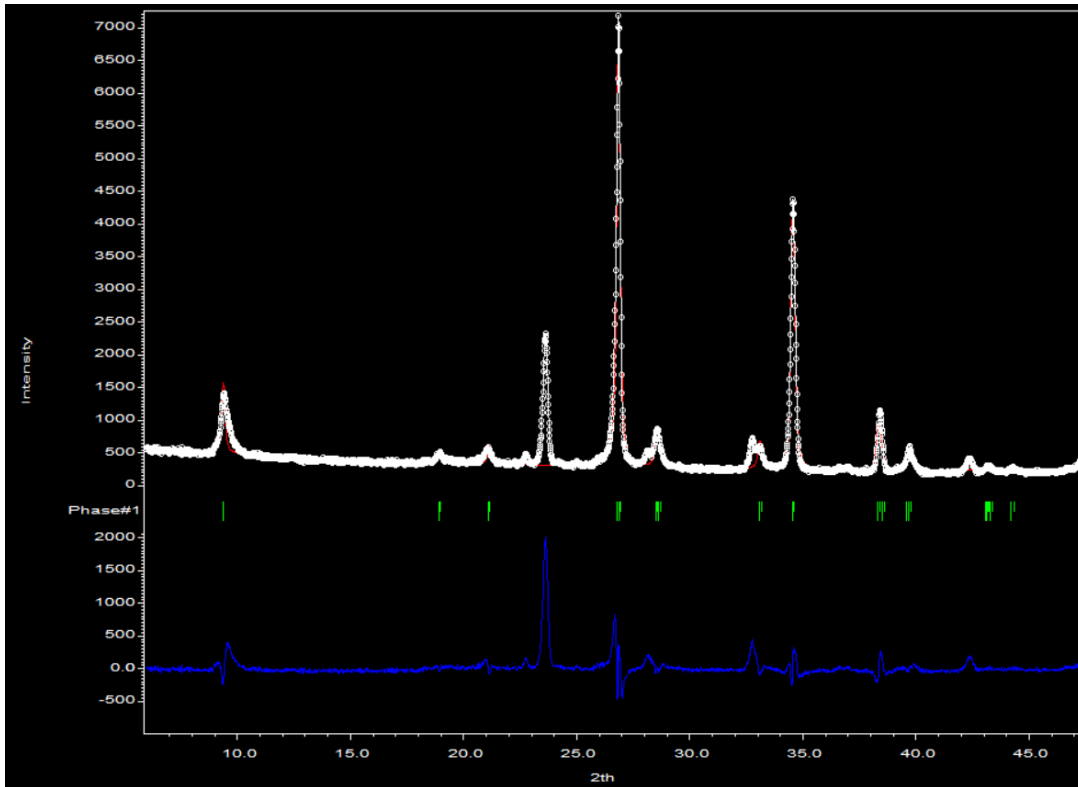
HTaMoO₆



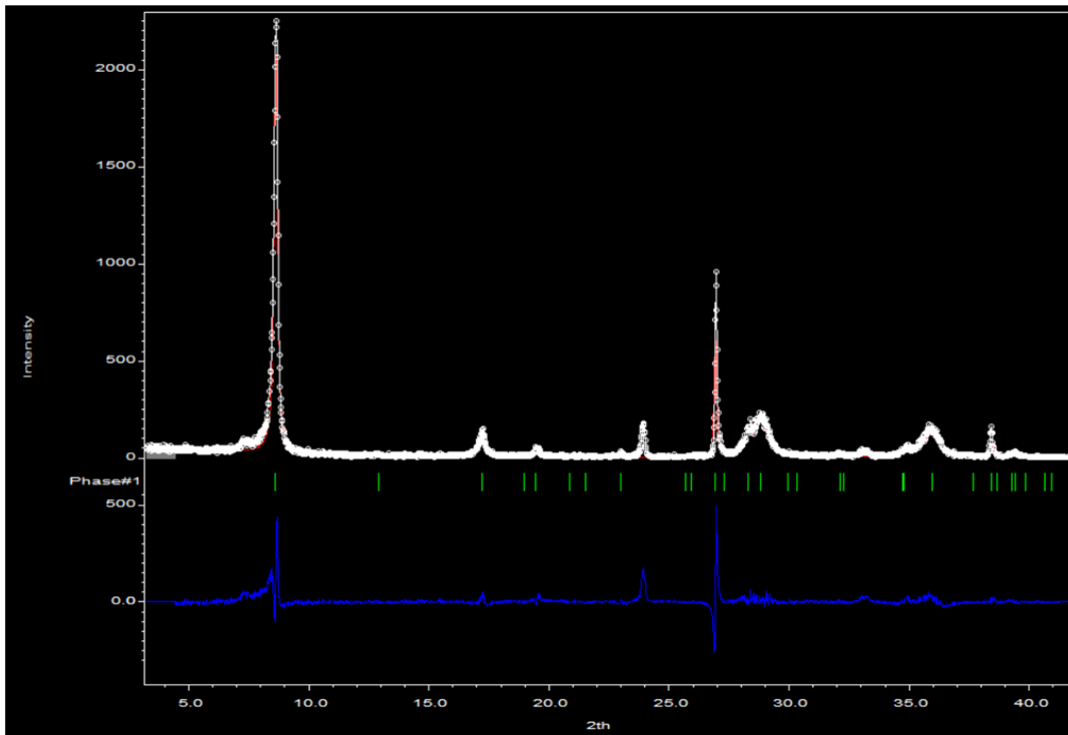
HTaMoO₆ + 2,5-HDO intercalé à 100°C



LiTaWO₆



HTaWO₆



HTaWO₆ + 2,5-HDO à 100°C

