



Université Claude Bernard



DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **12 décembre 2019**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **OMAR Lama**

Titre de la thèse : «*Synthèse de nanomatériaux hybrides de ZnO et de ZnAl₂O₄ utilisés comme supports de catalyseurs à base de cuivre pour l'hydrogénolyse du glycérol en 1,2-propanediol*».



Résumé

Suite à la forte demande pour la substitution des énergies fossiles par des énergies renouvelables, le glycérol se présente comme une molécule pertinente. En effet, elle est produite en grande quantité lors de la transestérification des huiles végétales en biodiesel. Afin de valoriser le glycérol, différentes réactions peuvent avoir lieu comme l'hydrogénolyse qui permet former du propane-diol. Cette dernière molécule peut être utilisée dans l'industrie comme un solvant industriel, en cosmétique et en industrie alimentaire. Le défi de cette réaction est la sélectivité pour la coupure des liaisons C-O et de garder les liaisons C-C intacts. D'où le choix des catalyseurs à base de cuivre pour leurs sélectivités et leurs bas coûts par rapport aux métaux nobles.

La première étape du travail est la synthèse des nanoparticules de ZnO utilisées comme support. La synthèse se fait en hydrolysant le diéthyl zinc dans une solution d'acide polyacrylique (PAAH) dans l'eau sous argon. Afin d'étudier les propriétés post-synthèse du ZnO (surface spécifique), nous avons étudié l'impact de la masse molaire du PAAH. Plusieurs masses molaires de PAAH ont été étudiées :

PAAH de M.M= 2000, 5000 et 100 000 g.mol⁻¹ désignés par la suite PAA2, PAA5 et PAA100.

Au début, la surface spécifique des matériaux était de l'ordre de 20 m².g⁻¹. Afin d'augmenter cette surface, et donc d'améliorer la réactivité catalytique, plusieurs paramètres ont été étudiés : la concentration massique du PAA2 ajouté pendant la synthèse, la température de synthèse, la nature du lavage de la poudre obtenue après synthèse, le type de séchage (lyophilisation pour ZnO-PAA5), la température de calcination après synthèse.

En optimisant tous ces facteurs, la surface spécifique la plus élevée est de l'ordre de 89 m².g⁻¹ pour le ZnO-PAA2 et 120 m².g⁻¹ pour ZnO-PAA5 au lieu de 15 m².g⁻¹ pour le ZnO commercial.

Ensuite, le dépôt du cuivre est fait sur les différents supports synthétisés et sur le ZnO commercial afin de comparer l'effet du support sur la conversion du glycérol en 1,2 propanediol. Afin d'optimiser les paramètres de dépôt du Cu sur le ZnO, différents pourcentage massique en Cu étaient ajoutés sur le ZnO commercial (2.5, 5, 10, 15, 20%).

D'autre part, une autre méthode de synthèse a été mise en route pour gagner du temps. Dans un 1er temps la synthèse de Cu-ZnO en une seule étape. Ensuite la synthèse a été divisée en 2 parties afin de garder une surface spécifique élevée. Et une 3ème synthèse en incorporant de l'Al sur le Cu-ZnO. Les résultats catalytiques montrent un rendement beaucoup plus important en substituant le support commercial par le support synthétisé. La sélectivité pour le 1.2 propanediol est de 100%.