

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**UNIVERSITE DE BLIDA 1**

**Faculté de Technologie**

**Département de Génie des Procédés**

**Laboratoire de production d'hydrogène**



**Mémoire**

En vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER EN GENIES DES PROCEDES**

Spécialité : **Génie Chimique**

Intitulé du mémoire

**Conversion de l'éthanol en acétaldéhyde sur  
des catalyseurs à base de dolomite**

Présenté par :

AZZI Ikram

SOUILLAH Amina

Encadré par :

Mme. BENOMAR Souhila

Co-encadré par :

Mr. GUETTACHE Abderrahmane

Année universitaire 2020/2021

## ***Dédicaces***

*Je dédie ce travail*

*À la mémoire de mon père*

*À l'être le plus cher de ma vie, ma mère*

*À ma petite chère sœur « SELMA »*

*À tous ceux qui me sont chers*

*À mon binôme **SOUILLAH Amina***

***AZZI Ikram***

## *Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail :*

*A mes **chères parents** qui sans eux je n'aurai jamais pu arriver jusqu'ici ; ils m'ont soutenu le long de ce parcours, ils ont veillé à ce que je ne manque de rien, ils m'ont encouragé à tenir bon et à aller jusqu'au bout. Maman et papa je vous aime tellement.*

*Mes frères : **Haroune, Ahmed, Moussa** Et mes sœurs : **Habiba, Sabah, Imane, Hanane, Meriem** qui sont les meilleurs et le plus beau cadeau que mes parents m'ont offert.*

*Les Enfant et les grand Enfant : **Chems Eddine, Nouha, Nourhane.***

***Toute ma grande famille***

*A mon binôme **IKRAM** qui a été d'une grande patience et gentillesse.*

*Mes meilleurs amis : **Hadjer, Hiba, Cherifa, Meriem, Kenza, Zahra, Lynda, Ibtissem.***

*Que Dieu bénisse notre amitié pendant de nombreux jours et années*

*Ainsi qu'à tous mes amis et tous qui me Connaissent*

*A toute personne qui m'a aidé de près ou de loin.*

**SOUILLAH Amina**

## REMERCIEMENTS

Avant toutes choses, nous remercions dieu le tout puissant qui nous a donné la force, la patience, pour achever ce modeste travail. Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire d'application énergétique d'hydrogène, FACULTÉ DE TECHNOLOGIE UNIVERSITE SAAD DAHLEB BLIDA.

Nous remercions vivement madame **BENOMAR Souhila** pour la qualité de son encadrement, pour sa disponibilité et sa simplicité dans sa présence, ses longues discussions constructives et ses encouragements durant la période de préparation de ce mémoire.

Aussi, nous remercions monsieur **GUETTACHE Abderrahmane**, doctorant chercheur à l'université de Blida 1 pour son aide, ses conseils et ses encouragements tout au long de cette expérience avec beaucoup de patience et de pédagogie.

Nous remercions les membres de jury d'avoir accepté de juger notre travail de recherche.

Nous remercions beaucoup nos familles, nos amis pour leur aide et leur soutien.

En fin Nous remercions aussi tous ceux, qui ont contribué de loin ou de près à la réalisation de ce modeste travail.

## الملخص

يتم إعداد أكاسيد النيكل / الدولوميت، الكوبالت / الدولوميت، ولقصدير / الدولوميت عن طريق تحميل الدولوميت المكلسة عند 500 درجة مئوية و800 درجة مئوية. وتتميز هذه المواد الصلبة بتقنيات الإشعاع بالأشعة السينية (DRX) وتحويل فورييه إلى تحليل طيفي للأشعة تحت الحمراء (FTIR). والهدف من هذا العمل البحثي هو دراسة تفاعل وخصائص هذه المواد الصلبة في تحويل الإيثانول إلى أسيتالديهيد عن طريق تفاعل نزع الهيدروجين. الكلمات المفتاحية: لدولوميت، أكسيد النيكل، أكسيد الكوبالت، أكسيد القصدير، إنقاص الإيثانول

## Résumé

Des oxydes Ni/Dolomite, Co/Dolomite, Sn/Dolomite sont préparés par imprégnation du support «dolomite» calciné à 500°C et à 800°C. Ces solides sont caractérisés par les techniques de diffraction des rayons X (DRX) et par la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR).

L'objectif de ce travail de recherche est d'étudier la réactivité et les propriétés de ces solides dans la conversion de l'éthanol en acétaldéhyde par la réaction de déshydrogénation.

Mots clés : Dolomite, oxyde de nickel, oxyde de cobalt, oxyde d'étain, déshydrogénation de l'éthanol.

## Abstract

Ni/Dolomite, Co/Dolomite, Sn/Dolomite oxides are prepared by impregnation of calcined dolomite support at 500°C and 800°C. These solids are characterized by X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR).

The objective of this work is to study the reactivity and the properties of these solids in the conversion of ethanol to acetaldehyde by the dehydrogenation reaction.

Key words: Dolomite, nickel oxide, cobalt oxide, tin oxide, ethanol dehydrogenation.

## SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	1
<b>CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	
1 La catalyse hétérogène .....	2
1.1 Généralités .....	2
1.2 L'utilisation des oxydes métalliques comme catalyseurs .....	3
1.3 Les catalyseurs solides .....	3
1.4 Particularités des catalyseurs solides .....	3
1.5 Classification des catalyseurs solides .....	4
2 La dolomite .....	5
2.1 Généralités .....	5
2.2 Classification des dolomites .....	5
2.3 Domaines d'application de la dolomite .....	6
2.4 Propriétés structurales .....	6
2.5 Propriétés physicochimiques .....	7
3 Méthodes de préparation des catalyseurs .....	9
3.1 Méthode d'imprégnation .....	9
3.2 Co précipitation .....	10
3.3 Le procédé sol-gel .....	10
4 L'éthanol .....	11
4.1 Généralités .....	11
4.2 Histoire et origine .....	11
4.3 Propriétés physico-chimiques .....	12
4.4 Utilisation de l'éthanol .....	13
5 Le bioéthanol .....	14
5.1 Généralités .....	14
5.2 Générations du bioéthanol .....	15
5.3 Répartition de la production du bioéthanol .....	17
5.4 Procédés de fabrication .....	20
6 L'acétaldéhyde .....	21
6.1 Introduction .....	21
6.2 Caractérisations de l'acetaldehyde .....	21
6.3 Utilisations de l'acétaldéhyde .....	22
6.4 Production de l'acétaldéhyde .....	22

7	La déshydrogénation .....	23
7.1	Généralités .....	23
7.2	Déshydrogénation des alcools .....	23
7.3	Déshydrogénation de l'éthanol .....	25

## **CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

1	Introduction .....	30
2	Procèdes de synthèses des catalyseurs .....	30
2.1	Le support .....	30
2.2	Préparation des catalyseurs par la méthode d'imprégnation .....	31
3	Technique de caractérisation physico-chimique des catalyseurs .....	32
3.1	Diffraction des rayons X (DRX).....	32
3.2	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	33
4	Tests catalytiques .....	33
4.1	Dispositif expérimental.....	34
4.2	Conditions opératoires .....	34
4.3	Formules de calcul .....	36

## **CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION**

1	Caractérisation par spectroscopie Infrarouge IR (FTIR) .....	37
2	Caractérisation par diffraction aux rayons X (DRX) .....	39
3	Etude l'activité catalytique.....	41
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>		<b>49</b>

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

## **ANNEXES**

## Liste des tableaux

Tableau I.1 : Propriétés physiques de l'éthanol. ....	12
Tableau I.2 : Le bioéthanol de premières générations .....	15
Tableau I.3 : Le bioéthanol de deuxièmes générations. ....	16
Tableau I.4 : Le bioéthanol de troisièmes générations .....	16
Tableau I.5 : La production mondiale de bioéthanol par matière première utilisée.....	17
Tableau I.6 : Pays africains producteurs de bioéthanol.....	19
Tableau I.7 : Travaux relatifs à la déshydrogénation du bioéthanol en acétaldéhyde. ....	29
Tableau II.1 : Les quantités des produits utilisées dans la synthèse des catalyseurs. ....	31
Tableau II.2 : Les temps de rétention des produits .....	35
Tableau III.1 : Résultats des tests catalytiques.....	41

## Listes des figures

Figure I.1. Marché mondial des catalyseurs.....	2
Figure I.2. Domaines d'application de la dolomite.....	6
Figure I.3. Représentation de la structure cristalline de la dolomite.....	7
Figure I.4. La représentation de la formule structurale de la molécule de l'éthanol en deux formes différentes.....	11
Figure I.5. Principaux produits chimiques obtenus à partir de l'éthanol.....	14
Figure I.6. Distribution de la production mondiale de bioéthanol.....	18
Figure I.7. Principales étapes de la production de l'éthanol.....	20
Figure I.8. Représentation de la molécule de l'acétaldéhyde.....	21
Figure I.9. Synthèse de l'acétaldéhyde.....	25
Figure II.1. Différents états de la dolomite.....	30
Figure II.2. Etapes de préparation des catalyseurs.....	32
Figure II.3. Schéma du montage expérimental de test catalytique.....	34
Figure III.1. Spectres FTIR de la dol.500 (A) et dol.800 (B).....	37
Figure III.2. Spectres DRX de la dol.500 (A) et dol.800 (B).....	39
Figure III.3. Spectres DRX de la dolomite calcinée (a), 10% Ni/Dol (b), 5% Co/Dol et 10% Sn/Dol.....	40
Figure III.4. La conversion de l'éthanol en utilisant 5% Ni sur la dolomite à différent température de calcination.....	43
Figure III.5. La sélectivité de l'éthanol en utilisant 5% Ni sur la dolomite a différent température de calcination.....	44
Figure III.6. La conversion de l'éthanol en fonction de la température de la réaction.....	45
Figure III.7. La sélectivité en acétaldéhyde en fonction de la température de la réaction.....	46
Figure III.8. La conversion de l'éthanol et la sélectivité des produits.....	48

## Liste des abréviations

AcH : L'acétaldéhyde

ACC : Activated carbon catalysts

DRX : Diffraction des rayons X

Dol : La dolomite

Dol.B : La dolomite brute

Dol.500 : La dolomite calcinée à 500 °C

Dol.800 : La dolomite calcinée à 800 °C

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

## INTRODUCTION GENERALE

---

Les oxydes supportés consistent en un oxyde déposé sur la surface d'un oxyde (support). L'oxyde métallique supporté (M) se lie au support (S) via des liaisons M-O-S de pontage, qui sont formées en partie par réaction avec les groupes hydroxyles de surface [1].

La dolomite est un minéral commun formant des roches (gravité spécifique de 2,8 à 2,9) qui est géographiquement étendu et se trouve à des centaines ou des milliers de pieds dans le sous-sol. La dolomite est un carbonate de calcium et magnésium dont la forme chimique est  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ .

En plus des domaines variés de l'utilisation de la dolomite (bétons, ciments, plastiques, domaines agricole et génie civil, ..), elle est aussi utilisée en catalyse [2].

L'acétaldéhyde obtenu par déshydrogénation de l'éthanol est un produit chimique précieux utilisé pour la production d'autres produits chimiques de valeurs ajoutées tels que l'acide acétique, anhydride acétique, acétate d'éthyle etc. La déshydrogénation de l'éthanol est considérée aussi comme réaction test pour déterminer les propriétés acide et/ou basique ou redox des catalyseurs.

L'objectif de ce travail est l'utilisation de la dolomite comme support catalytique calciné à différentes températures. Ce support est imprégné par le nickel, cobalt et l'étain à différents pourcentages massiques pour obtenir les catalyseurs Ni/Dolomite, Co/Dolomite, Sn/Dolomite. La réactivité de ces solides est étudiée dans la conversion de l'éthanol.

Le mémoire se divise en trois chapitres :

Chapitre 1 : consiste à l'étude bibliographique généralités et synthèse bibliographiques

Chapitre 2 : comporte la partie expérimentale dans laquelle on exposera les méthodes de préparation et les techniques de caractérisations.

Chapitre 3 : est consacré pour l'exposition des résultats et des discussions qui sera suivi par une conclusion générale.

## 1 La catalyse hétérogène

### 1.1 Généralités

La catalyse est dite hétérogène lorsque le catalyseur n'appartient pas à la même phase que les réactifs et les produits de la réaction. De façon courante, les réactifs sont gazeux ou liquides et le catalyseur est à l'état solide. Ceci offre certains avantages propres à la catalyse hétérogène : Elle possède la plus grande importance industrielle en termes de volumes transformés.

- Le catalyseur est facilement séparable du milieu réactionnel et donc facilement recyclable.
- Le catalyseur est de manipulation aisée du point de vue pratique.

La catalyse hétérogène joue un rôle primordial à l'échelle industrielle, la figure I.1 illustre la répartition des grandes réactions catalytiques industrielles régies par le marché mondial, à savoir :

- En pétrochimie, les réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation.
- Dans le domaine de la chimie des polymères et en industrie minérale, nous retrouvons la polymérisation de l'éthylène, la synthèse du méthanol et de l'ammoniac ainsi que la production de l'hydrogène
- En raffinage pétrolier, particulièrement le reformage catalytique, craquage et isomérisation [3].

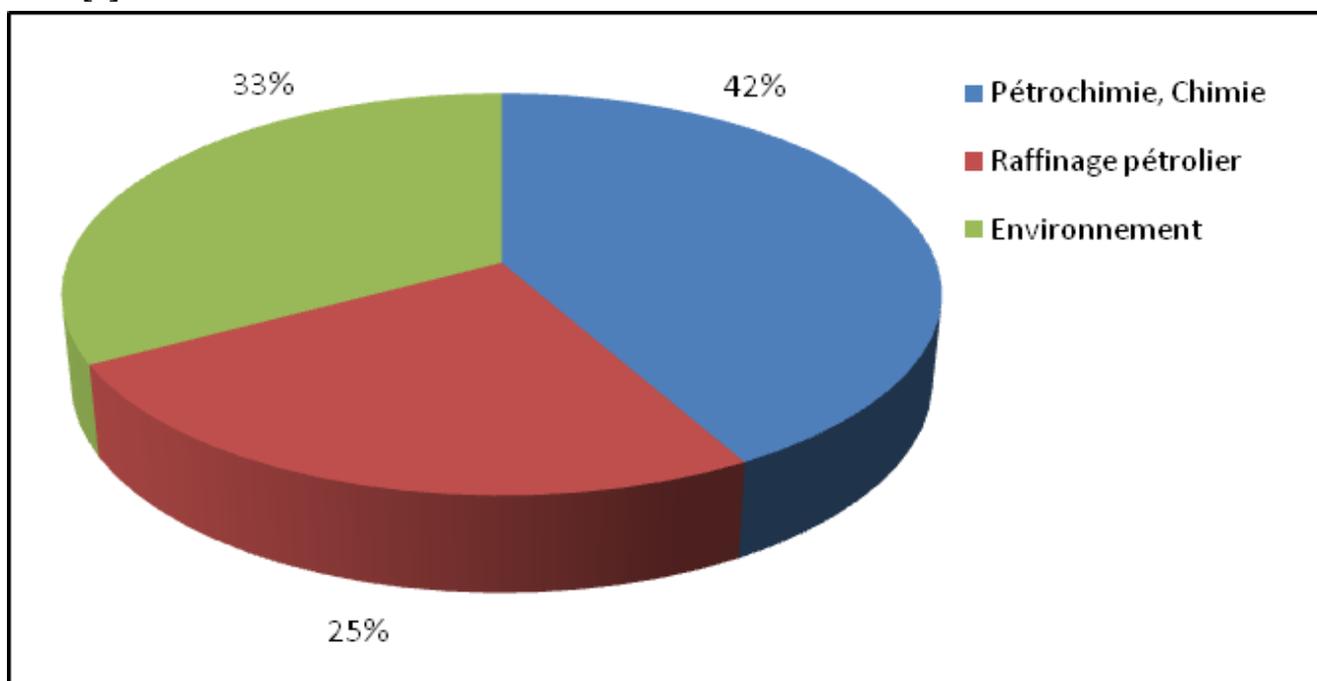


Figure I.1. Marché mondial des catalyseurs.

## **1.2 L'utilisation des oxydes métalliques comme catalyseurs**

La catalyse par les oxydes métalliques est largement utilisée spécialement dans l'oxydation partielle des hydrocarbures. Les catalyseurs industriels sont des systèmes complexes d'oxydes de molybdène, de vanadium, d'antimoine auxquels d'autres éléments sont ajoutés tels que les oxydes de bismuth, antimoine, tellure ou le phosphore. A côté des principaux composants qui composent la phase active, ces catalyseurs contiennent une large gamme de petites quantités d'additifs. La nature des additifs varie des principaux éléments des groupes (des alcalins, alcalino-terreux, phosphore) aux éléments de transition (Cu, Ti, Fe, Co, Te, Mn, Ni). Il est reconnu qu'ils exercent un effet promoteur sur l'activité, la sélectivité et la durée de vie des catalyseurs, bien que le mécanisme détaillé de leur action soit habituellement non connu. La présence d'un support est d'intérêt économique afin de réduire la quantité de la phase active [1].

## **1.3 Les catalyseurs solides**

Il existe différents types des composés qui sont susceptibles de catalyser des réactions diverses.

- **Les acides** : Ce sont des composés solides pouvant engendrer des ions carbonium dans le milieu réactionnel. Parmi ceux-ci, on peut citer les silico-alumines amorphes ou cristallisées utilisées dans le cracking des hydrocarbures.
- **Les métaux** : Il s'agit du fer, du nickel, du cobalt, du platine, du palladium, dont l'action consiste le plus souvent à mobiliser des atomes d'hydrogène pour catalyser les réactions d'hydrogénation, de déshydrogénation ou d'hydrogénolyse.
- **Les oxydes métalliques** : On distingue deux classes :
  - ❖ les oxydes qui par chauffage, peuvent perdre ou fixer de l'oxygène dans leur réseau cristallin : ils possèdent pour cette raison une certaine conductivité électrique. On les appelle oxydes semi-conducteur.
  - ❖ les oxydes métalliques dont le réseau cristallin est parfaitement stœchiométrique et pour lesquels la température ou toute autre action ne modifient pas la conductivité électrique ; on les nomme oxydes isolants. [4].

## **1.4 Particularités des catalyseurs solides**

Les catalyseurs solides utilisés dans l'industrie sont constitués essentiellement par un centre actif ou encore composant actif, un support et les promoteurs. La catalyse étant un phénomène de surface, l'activité du site actif (métal) sera d'autant plus grande que son aire spécifique-rapport de la surface par unité de masse (en  $m^2/g$ ) – sera plus élevée. La durée de vie d'un catalyseur solide (activité et/ou sélectivité) est limitée par celle de ses centres actifs.

Le choix d'un catalyseur devra être orienté en fonction des différentes caractéristiques qui doivent répondre à certaines conditions :

- caractéristiques chimiques : pour l'activité et la sélectivité du catalyseur.
- caractéristiques physiques : pour la surface spécifique et la porosité.
- caractéristiques mécaniques : résistance à l'écrasement et aux variations de pression.
- considérations économiques : prix de revient [4].

### **1.5 Classification des catalyseurs solides**

- **Catalyseurs en masse**

Les catalyseurs en masse sont constitués uniquement d'une phase active qui est généralement soit :

- ❖ Un métal de transition (Fe, Ni, Zn) ou un mélange métallique à base de métaux de transition ou de métaux nobles.
- ❖ Un oxyde simple ou mixte à base de métaux de transition ou de métaux nobles [3].

- **Catalyseurs supportés**

Les catalyseurs supportés sont composés de deux phases ou plus dont le prépondérant est le support. Ils possèdent l'avantage d'offrir une bonne dispersion de la phase active, une plus grande surface de contact et donc une meilleure activité catalytique de façon générale. Ils permettent également d'exploiter pleinement les propriétés du support (morphologie, résistance thermique et mécanique).

Les supports usuels sont divers, leur choix dépend de la nature de la réaction à réaliser. Nous citons :

- ❖ Les oxydes isolants tels que  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ .
- ❖ Le charbon actif et les argiles.
- ❖ Les semi-conducteurs comme  $\text{NiO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$  [3].

## **2 La dolomite**

### **2.1 Généralités**

La dolomite est un minéral commun formant des roches (gravité spécifique de 2,8 à 2,9) qui est géographiquement étendu et se trouve à des centaines ou des milliers de pieds dans le sous-sol.

La dolomite est un carbonate de calcium et de magnésium dont la formule chimique est  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  et présente les caractéristiques suivantes : peu coûteux, non toxique et abondant ce qui est bénéfique pour l'application à grande échelle de l'industrialisation.

Les dolomites appartiennent au groupe de catalyseurs à base minérale répertoriés dans différentes publications. Ils sont des minéraux naturellement abondants composés de calcium et de magnésium, dont la formule générale est  $\text{MgCO}_3\text{-CaCO}_3$ . Bien que les compositions chimiques de la dolomite varient d'une source à l'autre (les principaux constituants de la dolomite sont  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  et  $\text{CO}_2$ ).

La présence de  $\text{MgO}$  dans la dolomite calcinée a amélioré efficacement la stabilité de la structure grâce à sa température de Tammann élevée de  $1276^\circ\text{C}$ . De plus, la présence de  $\text{CaO}$  dans la dolomite calcinée s'est avérée être un catalyseur actif pour la décomposition catalytique du goudron. Les pourcentages en poids de  $\text{CaO}$  et de  $\text{MgO}$  varient en fonction des sources et les pourcentages en poids de ces deux composés sont un élément clé de la composition de la dolomite. En général, la dolomite avec la plus faible teneur en  $\text{CaO}$  et  $\text{MgO}$  a la plus faible efficacité de craquage du goudron. Avec l'augmentation du rapport  $\text{Ca/Mg}$ , l'activité des dolomites augmente [5] [6].

### **2.2 Classification des dolomites**

La dolomite se forme sous des conditions déterminées de température et pression associées à un enfouissement post-sédimentaire [7]. Selon la genèse des dolomites on distingue :

- **Les dolomites primaires** : Elles correspondent à des grains de dolomites fins sédimentés en lits formant directement des dolomites d'origine primaire. Ces dolomites primaires sont associées à des évaporites ou issues de la précipitation de dolomite dans des lagunes côtières des pays chauds [7].
- **Les dolomites secondaires** : Elles sont issues du remplacement de la calcite par de la dolomite (processus de dolomitisation). Au cours de ce processus, le carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) est transformé en carbonate double de calcium et de magnésium par remplacement de la moitié des ions  $\text{Ca}^{2+}$  par des ions  $\text{Mg}^{2+}$  [7].

- **La dolomite détritique d'accumulation classique** : Ce type de roche ne fait pas partie de la classification des dolomites. Elle est définie comme la résultante d'une sédimentation après une érosion et un transport fluvial ou éolien. Généralement les dolomites rhomboédriques sont isolées et accompagnées des particules détritiques corrodé [7]

### 2.3 Domaines d'application de la dolomite

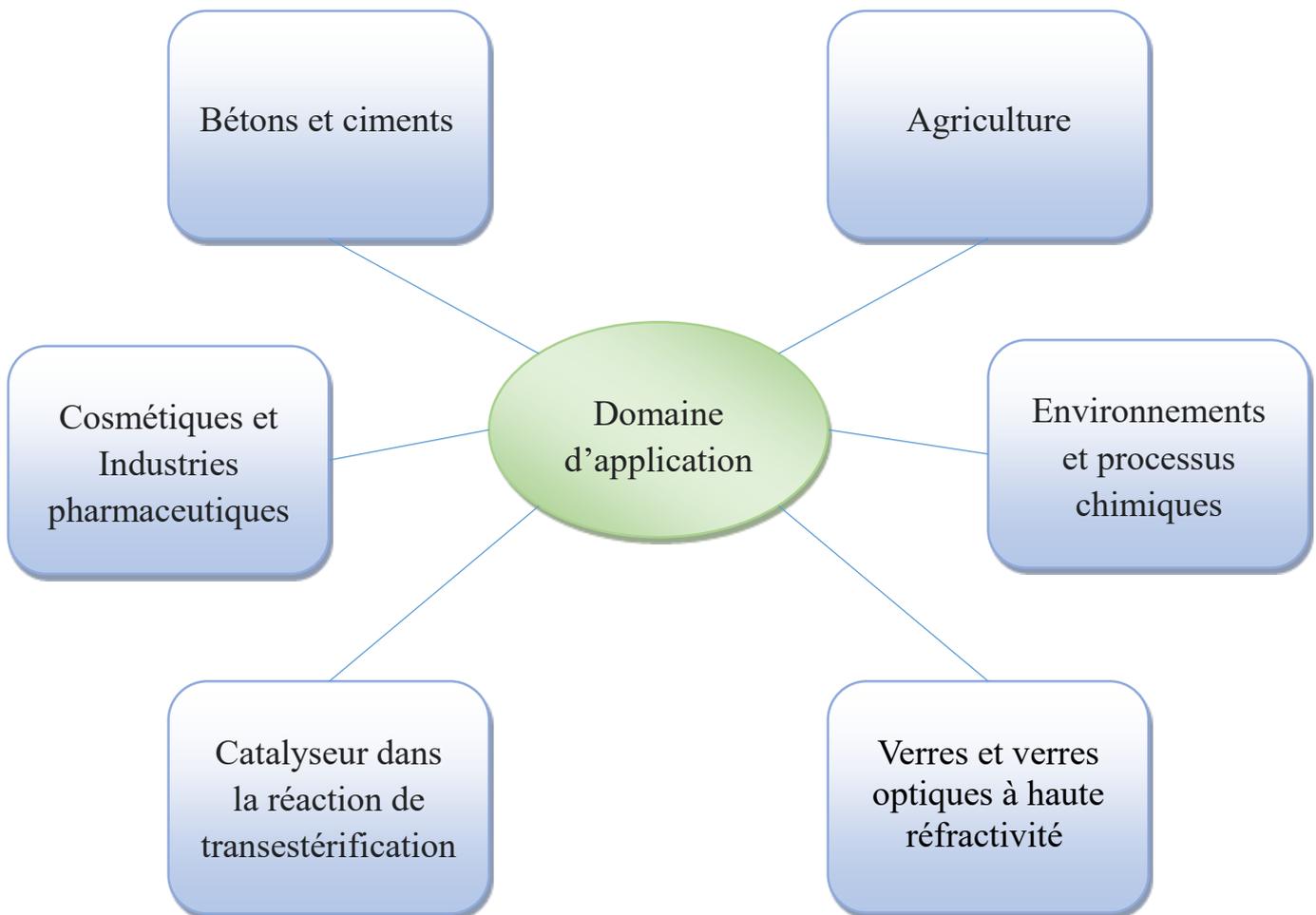


Figure I.2. Domaines d'application de la dolomite

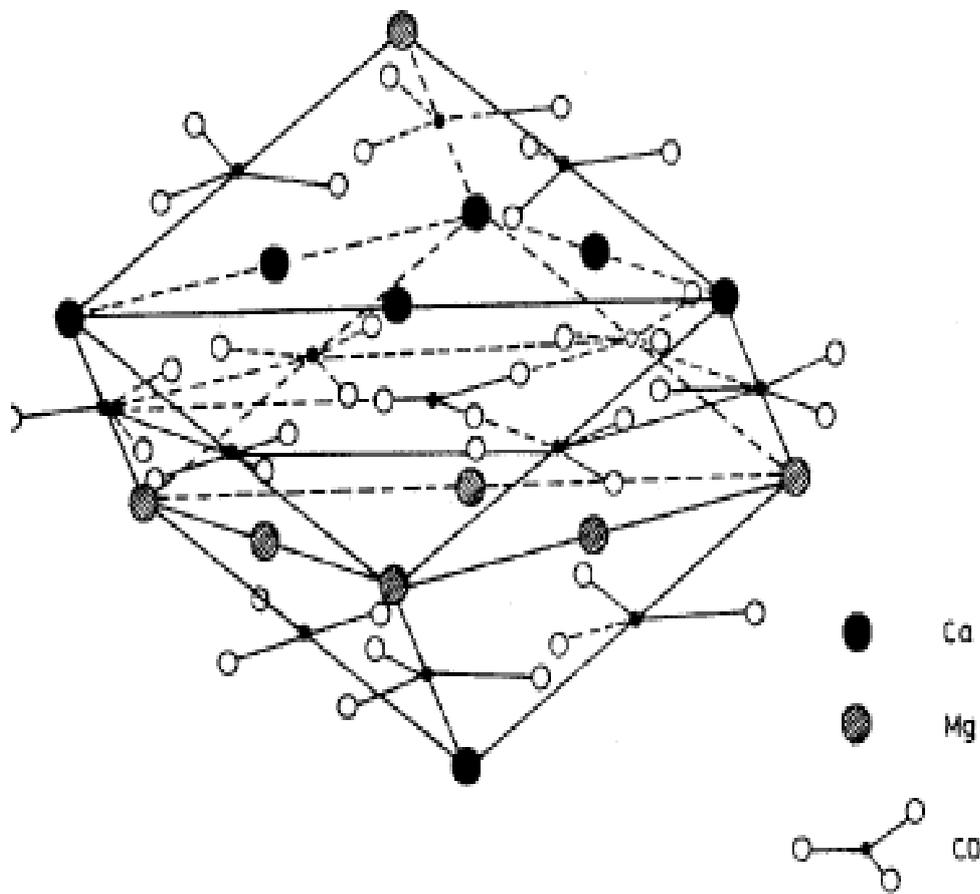
### 2.4 Propriétés structurales

La structure de la dolomite est celle de la calcite, mais avec la moitié des calciums (Ca) remplacés de façon ordonnée par des magnésiums (Mg). Cet ordonnément cationique réduit le groupe d'espace de R-3c à R-3. Ainsi, les diamètres des atomes de calcium et de magnésium sont différents de 33 %, environ, ce qui oblige le cristal à être très ordonné (Figure I.3). On peut considérer la dolomite comme un cristal ionique formé du cation  $\text{Ca}^{2+}$ , du cation  $\text{Mg}^{2+}$  et de l'anion  $\text{CO}_3^{2-}$ , étant donné que la distance Ca-O (2,36 Å) est supérieure à la distance Mg-O et proche de la somme des

rayons ioniques. Le lien O-O (2,22 Å) par contre est nettement plus petit que 2 rayons ioniques de l'oxygène : ceci implique évidemment une liaison partiellement covalente. On peut représenter la dolomite comme un inter stratification de couches de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et de  $\text{CO}_3^{2-}$  perpendiculairement à l'axe ternaire.

La dolomite est un minéral de formule  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , sa maille cristalline élémentaire appartient au système trigonal à réseau rhomboédrique et son groupe d'espace  $\bar{R}_3$

Les paramètres cristallographiques de la dolomite sont :  $a = b = 4,8016 \text{ \AA}$  ;  $c = 16,015 \text{ \AA}$  ;  $\alpha = \beta = 90^\circ$  ;  $\gamma = 120^\circ$  [8].



**Figure I.3.** Représentation de la structure cristalline de la dolomite

## 2.5 Propriétés physicochimiques

### • Propriétés physiques

État physique : poudre blanche.

Odeur : sans odeur.

Dureté : 3,5 à 4,0 à l'échelle Mohs.

Masse volumique : de 2,7 à 2,8 g/cm<sup>3</sup>.

Oxydation : non oxydable.

Densité : 2,85 à 2,95.

Solubilité : soluble dans les acides, insoluble dans l'eau.

Mobilité : solide non volatile.

Écotoxicité : toxicité aquatique négligeable, aucune toxicité pour la terre, les plantes et les animaux.

Stabilité et réactivité : la dolomite dégage du dioxyde de carbone à haute température (750 °C) et au contact d'acide.

Composition : principalement de la dolomite, peut contenir de la calcite, du quartz et de l'argile, présence possible de débris fossiles.

Classification : la dolomite est de classe  $A^{++}B^{++} (CO_3)_2$ .

Avec :  $A^{++}$  : calcium ( $Ca^{2+}$ ) et  $B^{++}$  : magnésium ( $Mg^{2+}$ )

Porosité : le remplacement de carbonate de calcium par le magnésium conduit à une certaine porosité, en raison de son faible volume molaire [8].

#### • Propriétés chimiques

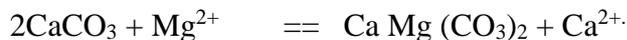
L'interaction dolomite-eau produit un phénomène de précipitation ; la précipitation de la dolomite dans l'eau se produit selon la réaction suivante :



Où  $k$ , la constante d'équilibre.

$$K = \frac{[Ca^{2+}][Mg^{2+}][CO_3^{2-}]^2}{[Ca Mg (CO_3)_2]}$$

Hsu et Hardie estiment la valeur de  $K$  à  $10^{-17}$  et  $10^{-16.5}$ , respectivement, à partir de la connaissance de l'activité de  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  et  $CO_3^{2-}$  en l'eau de mer. Le même phénomène est à signalé pour la dolomitisation de la roche de chaux, à partir de l'eau de mer, qui s'effectue selon la réaction suivante.



En prenant le coefficient d'activité chimique égale à l'unité, la constante d'équilibre s'écrit :

$$K = \frac{[Mg^{2+}]}{[Ca^{2+}]} = 0,67 \text{ [2].}$$

### **3 Méthodes de préparation des catalyseurs**

Il existe dans la littérature différentes méthodes de préparation des catalyseurs. Parmi elles celles qui sont les mieux et les plus utilisées pour l'élaboration des systèmes catalytiques avec les caractéristiques recherchées, d'où l'importance de choix d'une méthode de préparation adéquate est essentielle pour l'obtention d'un système catalytique présentant ces caractéristiques physiques et chimiques. [9].

#### **3.1 Méthode d'imprégnation**

La méthode d'imprégnation est la technique la moins onéreuse et la plus facile à développer à l'échelle industrielle. Elle consiste à imprégner le support, généralement un oxyde réfractaire stable mécaniquement et thermiquement, par la phase active Cette méthode comporte trois étapes essentielles :

- ❖ l'imprégnation du support par un précurseur métallique (nitrates, carbonates, sulfates...) dissous dans un solvant.
- ❖ le séchage du solide imprégné.
- ❖ la calcination et l'activation.

Chacune de ces étapes a son importance pour la détermination de la texture finale du catalyseur [10, 11].

- **Imprégnation liquide** : C'est une méthode simple largement utilisée. Elle consiste en la mise en contact d'une solution d'une espèce précurseur de la phase active principalement les nitrates et acétates métalliques mais aussi des nanoparticules colloïdales, préalablement préparées, stabilisées par des tensioactifs et d'un support. Les ions métalliques dissous ou les colloïdes stabilisés pénètrent la porosité du support dans l'étape d'imprégnation. Deux sortes de méthodes existent : celles, sous agitation, où le solvant est en large excès et celles où le volume de solvant employé correspond au volume de la porosité du support. Une fois cette étape d'imprégnation effectuée, des étapes de séchage, de calcination et de réduction sont nécessaires pour l'obtention du catalyseur final [12].
- **Imprégnation à sec** : L'imprégnation à sec est privilégiée lorsqu'il n'existe que peu ou pas d'interaction entre Le précurseur métallique choisi et le support. Cette méthode consiste à imprégner le support avec une solution de précurseur métallique de volume égal au volume poreux du solide. De Cette manière on force toutes les espèces en solution à pénétrer par capillarité dans les pores du support, et on contrôle les quantités

déposées. Cependant, cette méthode ne permet pas d'obtenir des petites particules de nickel bien dispersées à la surface. Les diamètres moyens des particules déposées restent relativement élevés même à faible teneur en métal [12].

### **3.2 Co précipitation**

Cette méthode consiste à dissoudre différents sels métalliques, en proportions stœchiométriques, généralement dans l'eau, puis à faire précipiter les cations métalliques par l'addition d'un agent précipitant tel que : un hydroxyde (NaOH, KOH), l'acide oxalique ou bien l'ammoniaque. Le précipité obtenu est le précurseur du catalyseur. Il est filtré puis lavé, ensuite calciné pour former un oxyde métallique [9].

### **3.3 Le procédé sol-gel**

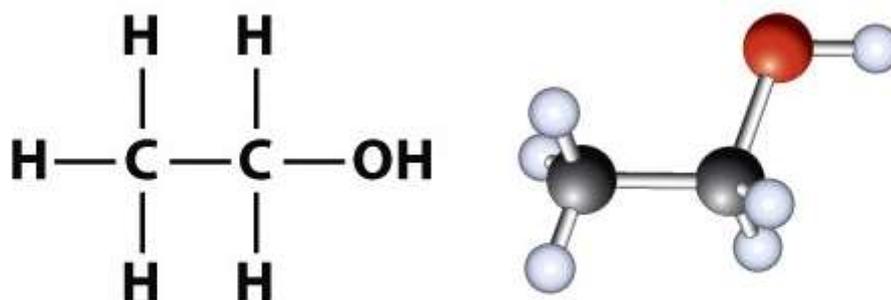
Le principe de base des procédés sol-gel repose sur le processus de solution-gélification utilisant un précurseur inorganique pour former un réseau d'oxyde par succession de réactions d'hydrolyse et de polymérisation-condensation. Avant que l'état de gel ne soit atteint, le système est à l'état liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux, de macromolécules et, selon le degré d'avancement de la réaction de polymérisation, de différents oligomères monomères partiellement hydrolysés. Cette dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide est appelée « sol ». La taille des particules solides, plus denses que le liquide, doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par la gravité [3].

## 4 L'éthanol

### 4.1 Généralités

Les alcools sont des molécules organiques assemblées à partir d'atomes de carbone (C), d'oxygène (O) et d'hydrogène (H). Lorsque 2 carbones sont présents, l'alcool est appelé éthanol (également connu sous le nom d'alcool éthylique).

La composition chimique de l'éthanol peut être représentée soit par une formule moléculaire, soit par une formule structurale. La formule moléculaire de l'éthanol est  $C_2H_6O$ , indiquant que l'éthanol contient deux carbones et un oxygène. Cependant, la formule développée de l'éthanol,  $C_2H_5OH$  (figure I.4), fournit un peu plus de détails et indique qu'il y a un groupe hydroxyle (-OH) à l'extrémité de la chaîne de deux carbones. Le groupe -OH est caractéristique de tous les alcools.



**Figure I.4.** La représentation de la formule structurale de la molécule de l'éthanol en deux formes différentes.

L'éthanol peut également être un intermédiaire de synthèse dans l'industrie chimique, et est dans ce cas utilisé comme solvant ou comme désinfectant. En mécanique, on peut l'incorporer en mélange à l'essence ou s'en servir de carburant dans des moteurs spéciaux.

### 4.2 Histoire et origine

L'éthanol ou alcool éthylique existe depuis le début de l'histoire. Les Égyptiens de l'Antiquité produisaient de l'alcool en faisant fermenter naturellement des matières végétales.

Toujours dans l'Antiquité, les Chinois ont découvert l'art de la distillation, qui augmente la concentration d'alcool dans les solutions fermentées. L'éthanol a été préparé pour la première fois de manière synthétique en 1826, grâce aux efforts indépendants de Henry Hennel en Grande-Bretagne et de S.G. en France.

Michael Faraday a préparé l'éthanol par l'hydratation de l'éthylène catalysée par un acide en 1828, selon un processus similaire à celui utilisé pour la synthèse industrielle de l'éthanol aujourd'hui [13]

L'étymologie du mot « alcool » viendrait du mot arabe « al-kuhul » qui désignait à l'origine une poudre très fine de stibine ( $SbH_3$ ) connue sous l'appellation de sulfure d'antimoine qui est un gaz toxique incolore caractérisé par une odeur identique à celle de l'ammoniac ( $NH_3$ ). Cette appellation est devenue par la suite un terme générique pour désigner toute substance ou principe volatil tel que l'esprit- de vin. Au Moyen Âge, le philosophe et médecin perse Abu Bakr Muhammad ibn Zakarîya al-Râzi (865 à 925), à l'aube de la chimie matérialiste, réussit à obtenir de l'alcool pur, par distillation du vin pour des fins d'usage médical [14]. C'est à partir du XIX<sup>ème</sup> siècle que le mot « alcool » a commencé à faire référence uniquement à des composés chimiques ayant des caractéristiques communes, soit des oxydes d'alcanes ayant subi une substitution de l'atome d'hydrogène par un groupement hydroxyle (OH) au niveau d'un atome de carbone [14, 15].

### 4.3 Propriétés physico-chimiques

#### • Propriétés physiques

Il se présente dans des conditions normales de pression et de température sous la forme d'un liquide incolore et inflammable. L'alcool éthylique est un composé volatil, hygroscopique, miscible à l'eau et à l'alcool, insipide et légèrement toxique [16], son odeur est détectable à des concentrations variant entre 10 et 350 ppm. Ses principales propriétés physiques sont résumées au niveau du tableau suivant :

**Tableau I.1 : Propriétés physiques de l'éthanol.**

Nom de substance	Détail		
Ethanol	Etat physique	Liquide	
	Masse molaire	46,07 g/mol	
	Point de fusion	-114 °C	
	Point d'ébullition	78 à 78,5 °C	
	Densité	0,789	
	Densité gaz / vapeur	1,59	
	Pression de vapeur		5,9 kPa à 20 °C
			10 kPa à 30 °C
			29,3 kPa à 50 °C

- **Propriétés chimiques**

Dans les conditions normales, l'éthanol est un composé qui est chimiquement stable, il possède les propriétés générales des alcools primaires (réactions d'oxydation, déshydrogénation, déshydratation et estérification). Il peut réagir vivement avec les oxydants puissants : acide nitrique, acide perchlorique, perchlorates, peroxydes, permanganates, trioxyde de chrome...etc.

La réaction avec les métaux alcalins conduit à la formation d'éthylène et à un dégagement d'hydrogène ; elle peut être brutale sauf si elle est réalisée en l'absence d'air pour éviter la formation de mélanges explosifs air-hydrogène. Le magnésium et l'aluminium peuvent également former des éthylates, la plupart des autres métaux usuels étant insensibles à l'éthanol [17, 18].

#### **4.4 Utilisation de l'éthanol**

Aujourd'hui, les applications industrielles utilisant l'éthanol sont nombreuses. Au-delà du fait que l'éthanol serve à l'éclairage et au chauffage, il constitue le principe actif de base des boissons alcoolisées, il entre dans la synthèse de produits chimiques tels que les peintures, les vernis, les encres, les matières plastiques, les adhésifs, les cosmétiques. Réputé pour ses qualités de solvant, il est également utilisé dans l'industrie du nettoyage contre les graisses et les matières plastiques [15].

L'éthanol ou l'alcool éthylique est très largement utilisé dans le domaine de la Pharmacie, soit à l'échelle officinale ou industrielle en tant que principe actif ou en qualité d'excipient [19], il est utilisé pour ses propriétés de désinfectant et d'agent antiseptique [15]. L'éthanol est également utilisé comme matière première pour la synthèse de solutions d'insecticides [15].

L'industrie chimique utilise l'éthanol en tant que composé de départ dans la synthèse de divers produits où il sert de matière première pour la fabrication de divers composés (figure I.5), tel que : l'acétaldéhyde, l'acide acétique, le butanol, le butadiène, l'hydrogène, l'acétate d'éthyle, les éthers de glycol, l'éthylène, les éthers-oxydes...etc.

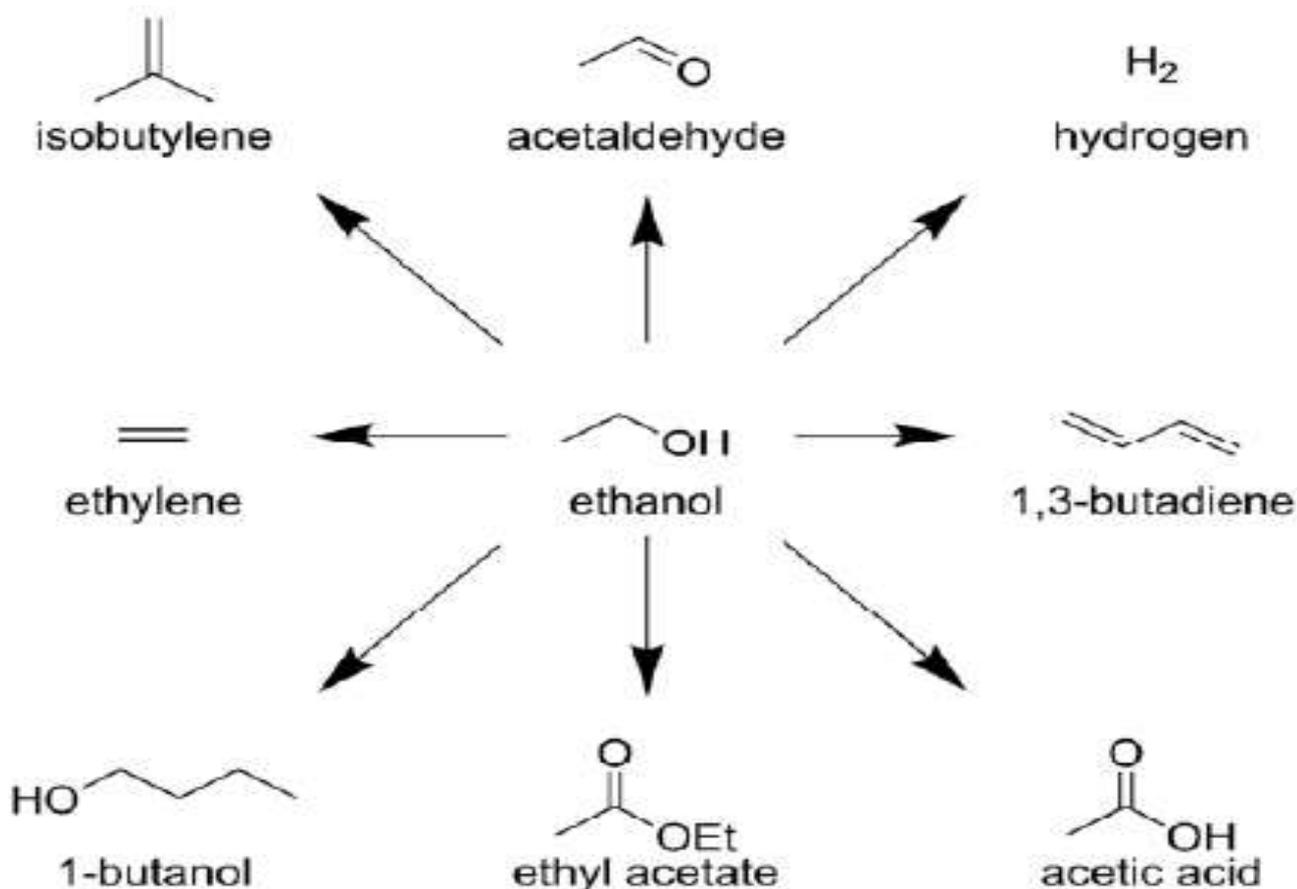


Figure I.5. Principaux produits chimiques obtenus à partir de l'éthanol [20]

## 5 Le bioéthanol

### 5.1 Généralités

Le bioéthanol est l'éthanol d'origine biologique et agricole [18]. Où les végétaux contenant du saccharose (betterave, canne à sucre...) ou de l'amidon (blé, maïs...) peuvent être transformés pour donner du bioéthanol, On parle généralement de filière "sucre" pour désigner cette filière de production du bioéthanol. Cet éthanol d'origine végétale n'est rien d'autre que de l'alcool éthylique, le même que celui que l'on trouve dans toutes les boissons alcoolisées [18].

Les procédés biotechnologiques sont responsables de la grande majorité de l'éthanol actuellement produit. Environ 95% de l'éthanol produit dans le monde provient de produits agricoles. La production d'éthanol à partir de cultures sucrières telles que la canne à sucre et la betterave sucrière représente environ 40% du bioéthanol total produit et près de 60% correspond à la production d'amidon [21].

## 5.2 Générations du bioéthanol

Il existe 3 générations de bioéthanol selon les matières premières utilisées :

- **Le bioéthanol de première génération**

Le bioéthanol de première génération est obtenu par fermentation alcoolique de sucres fermentescibles (glucose, saccharose, etc.). Ces sucres sont soit directement présents dans la plante (canne à sucre, betterave sucrière), soit obtenus après hydrolyse enzymatique de l'amidon contenu dans les grains de blé ou de maïs. Cependant, le principal inconvénient du bioéthanol de première génération est la menace de limitation de l'approvisionnement alimentaire qui peut affecter la population mondiale humaine car les matières premières sont dérivées de sources alimentaires. En outre, l'utilisation des ressources alimentaires pour le carburant peut entraîner une augmentation des prix des denrées alimentaires. D'un autre côté, il est important de préciser que la première génération de bioéthanol est économiquement déraisonnable, car les teneurs en carbone des plantes sont principalement perdues au cours du processus de conversion [18].

**Tableau I.2** : le bioéthanol de premières générations [18].

Génération de bioéthanol	Première génération
Source de matière première	Culture comestible (canne à sucre, maïs, betterave)
Technologie de conversion	Extraction de sucre, fermentation et distillation
Rendement en bioéthanol	Faible
Impact sur l'environnement	Faible apport à l'atténuation de CO <sub>2</sub>
Avantages ou inconvénients	Processus de conversion relativement simple

- **Le bioéthanol de deuxième génération**

Le bioéthanol de deuxième génération, également appelé «biocarburant avancé», est produit par des matières premières lignocellulosique et des résidus de forêts agricoles. Les avantages de ces matières premières sont la facilité de disponibilité. Toutefois, l'expansion industrielle du bioéthanol de deuxième génération a connu l'obstacle dû à certains problèmes technologiques. Il s'agit du coût élevé et du rendement moyen du bioéthanol en raison de sa composition de lignine. D'autres problèmes principaux liés à la production de bioéthanol de deuxième génération sont l'exigence de technologies et d'installations de pointe [18].

**Tableau I.3** : Le bioéthanol de deuxièmes générations [18].

Génération de bioéthanol	Deuxième génération
Source de matière première	Culture non comestible (résidus agricoles et forestiers)
Technologie de conversion	Prétraitement, hydrolyse, fermentation et distillation
Rendement en bioéthanol	Moyen
Impact sur l'environnement	Contribution élevée à l'atténuation de CO <sub>2</sub>
Avantages ou inconvénients	Pas de concurrence avec la ressource alimentaire

- **Le bioéthanol de troisième génération**

Les algues sont considérées comme la matière première potentielle pour la production de bioéthanol de troisième génération car la biomasse peut être convertie directement en énergie. Généralement, l'utilisation de cette matière première pour la production de bioéthanol dépend de facteurs tels que la technologie et l'environnement marin [18].

**Tableau I.4** : Le bioéthanol de troisièmes générations [18].

Génération de bioéthanol	troisième génération
Source de matière première	Biomasse algale
Technologie de conversion	Distillation et fermentation
Rendement en bioéthanol	Elevé
Impact sur l'environnement	Contribution élevée à l'atténuation de CO <sub>2</sub>
Avantages ou inconvénients	Investissement limités et difficultés dans la conception des processus

### 5.3 Répartition de la production du bioéthanol

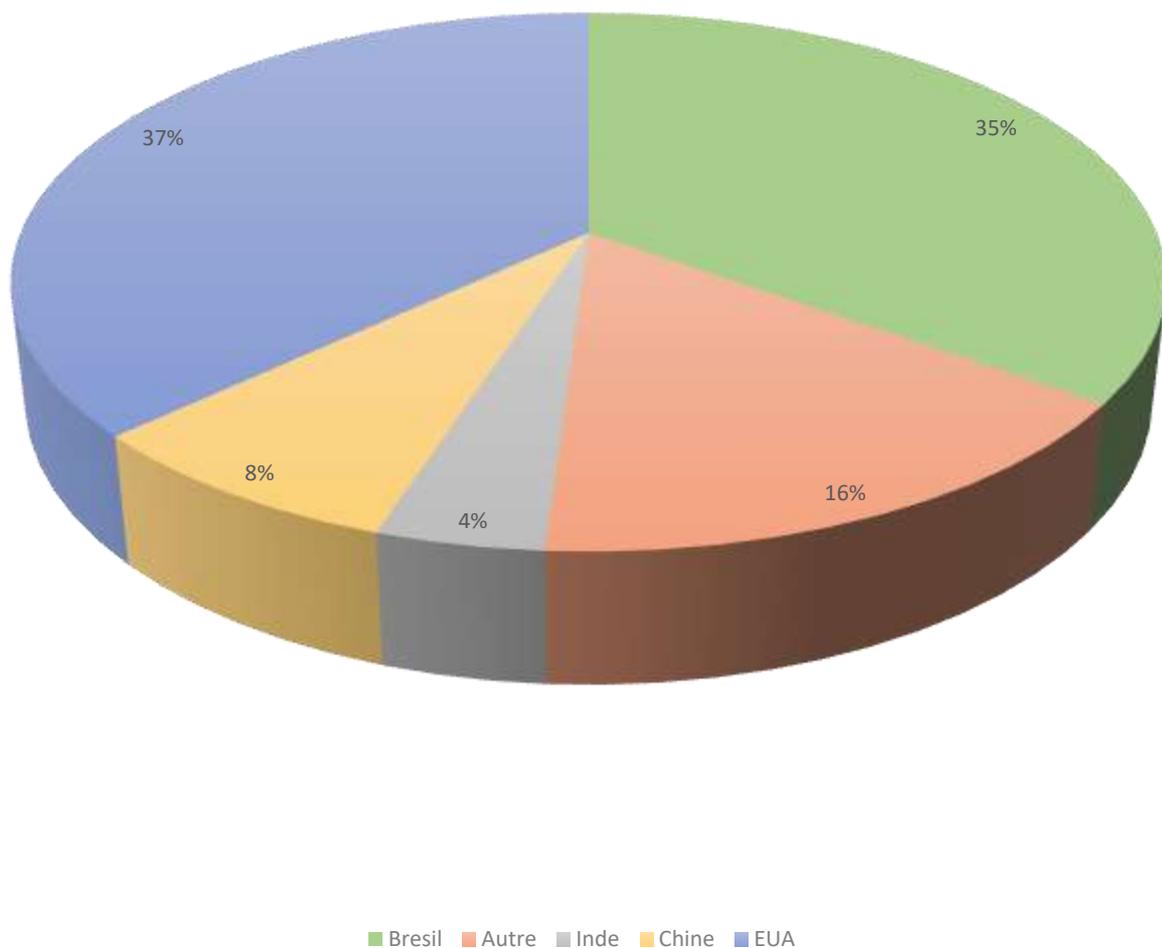
- **Dans le monde**

La production mondiale en bioénergies a débuté vers les années 1970 avec la crise du pétrole ; l'avènement de la production du bioéthanol a donc vu le jour avec utilisation de matières premières riches en amidon (Tableau I.5). Ainsi, 47 millions de litres de bioéthanol ont été produits à partir de céréales secondaires. La canne à sucre a pris part avec 29% de la production mondiale. Désormais, Les matières premières concurrentielles de l'alimentation humaine et animale sont de plus en plus remplacées par les algues à partir desquelles le bioéthanol de 3ème génération est produit [18].

**Tableau I.5 :** La production mondiale de bioéthanol par matière première utilisée [18].

Matières premières	Production (Million de litres)	Part en %
Betterave sucrière	2	1,86
Canne à sucre	27	29,18
Blé	2	2,29
Mélasses	4	4,03
Céréales secondaires	47,04	51,28
Autre	7	8,06
Matière premières non agricoles	3	3,27

Actuellement, les plus grands producteurs mondiaux de bioéthanol se concentrent dans trois régions. En tête : les Etats Unis avec une part de 48 % de la production mondiale de biocarburants (bioéthanol) ; le Brésil avec 22 % ; l'Union Européenne avec 16 % (2012). Ces trois régions produisent, à elles seules, plus de 86 % de la production mondiale des biocarburants. Ainsi, les Etats-Unis se fixent un objectif de 36 milliards de gallons (136,27 milliards de litres) de biocarburants, dont 79,5 milliards de litres provenant de carburants de nouvelle génération [18]. La production annuelle mondiale en 2020 devrait pratiquement doubler par rapport à la production de 2008 pour atteindre 196,87 milliards de litres [18].



**Figure I.6.** Distribution de la production mondiale de bioéthanol [18].

- **À l'échelle continentale**

L'Afrique peut devenir un gros producteur d'éthanol, obtenu à partir de biomasse (Tableau I.6). Les résidus des végétaux contenant du saccharose comme la canne à sucre, l'amidon, le maïs, le sorgho ou le manioc peuvent être transformés pour donner du bioéthanol, obtenu par fermentation du sucre extrait de la plante sucrière. [18].

**Tableau I.6 : Pays africains producteurs de bioéthanol [18].**

Pays	Million (gallon)
Sud d'Afrique	110
Soudan	26
Zimbabwe	6
Kenya	3

- **À l'échelle nationale**

A l'instar d'autres pays américains et européens qui ont développé des programmes industriels intégrés pour la production d'éthanol à partir de biomasse végétale, l'Algérie, possède un potentiel considérable en déchets et sous-produits de dattes ce qui pourrait lancer un pareil programme. La production d'éthanol à partir des déchets de dattes constitue une solution intéressante sur le plan économique. Cet alcool peut remplacer avantageusement celui obtenu par voie chimique à partir des produits pétroliers et peut remplacer le pétrole léger comme carburant. En outre, l'intérêt de produire de l'éthanol vient du fait que c'est une substance énergétique et son utilisation couvre un champ étendu d'activités industrielles : fabrication d'intermédiaires chimiques (produits de beauté, parfums, cosmétiques, produits pharmaceutiques, de solvants, de détergents...etc.). Enfin, il est utile de signaler, selon la Régie des Alcools, que notre pays importe entre 30 000 et 50 000 hectolitres d'alcool éthylique par an afin de couvrir ses différents besoins [18].

#### 5.4 Procédés de fabrication

Quelque soit le substrat transformé, tous procédés de production de bioéthanol passe par 3 étapes (Figure I.7) : 1) conversion de la biomasse en sucre [22], (2) fermentation des sucres en éthanol et (3) séparation et purification de l'éthanol, généralement par distillation, rectification, déshydratation. L'étape précédant la fermentation, pour obtenir des sucres fermentables, constitue la principale différence entre les procédés de production d'éthanol à partir de sucre simple, d'amidon ou de matière lignocellulosique [21].

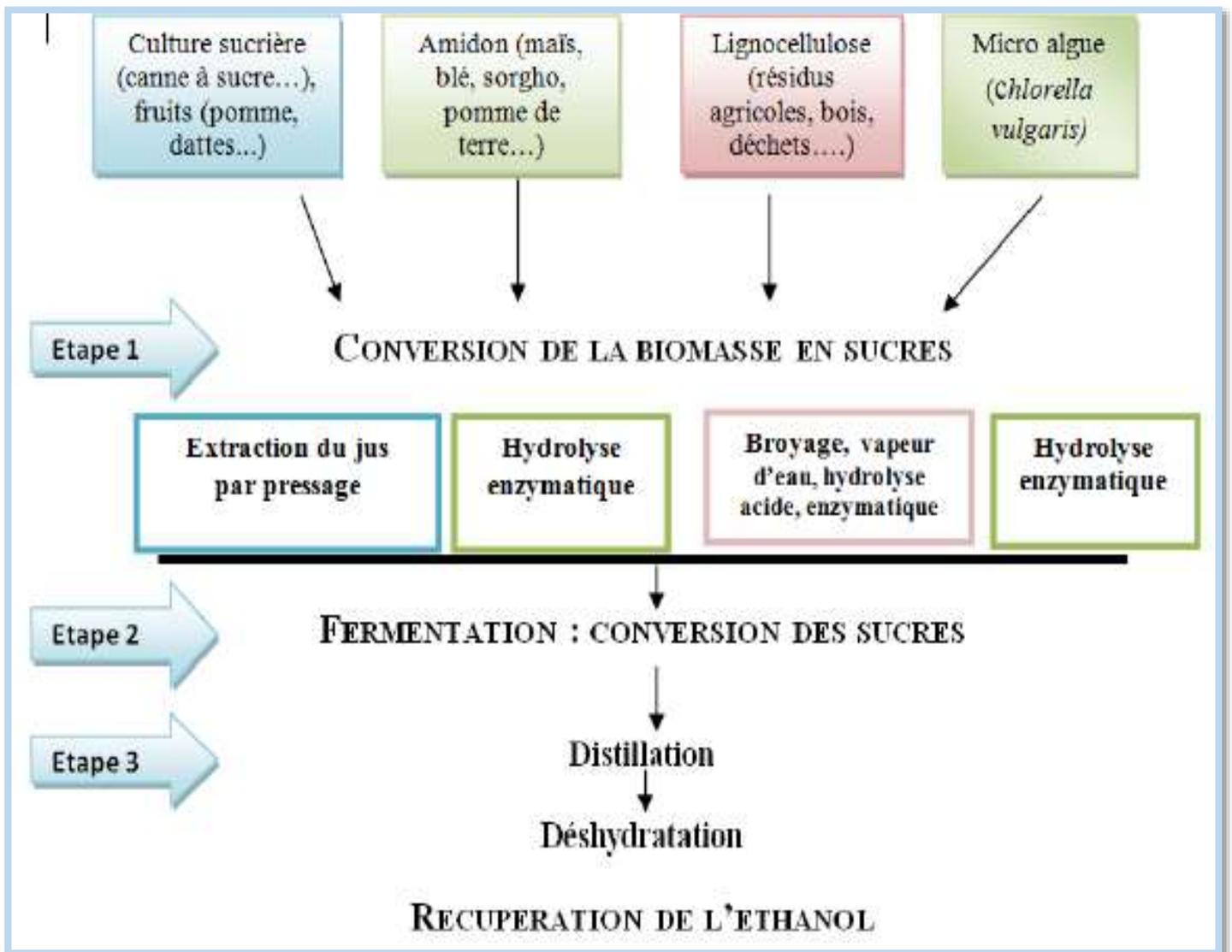
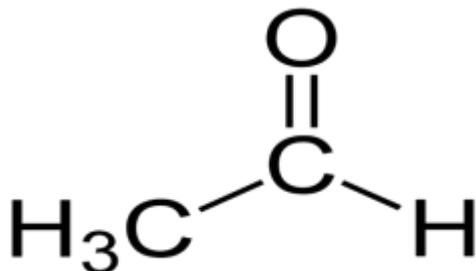


Figure I.7. Principales étapes de la production de l'éthanol [22].

## 6 L'acétaldéhyde

### 6.1 Introduction

L'acétaldéhyde appelé aussi l'éthanal de formule chimique  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , fait partie de la famille des aldéhydes qui sont des composés carbonylés, dont l'un des atomes de carbone primaire de la chaîne carbonée porte un groupement carbonyle.



**Figure I.8.** Représentation de la molécule de l'acétaldéhyde.

L'acétaldéhyde (éthanal),  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , a été observé en 1774 par SCHEELE lors de la réaction du dioxyde de manganèse noir et de l'acide sulfurique avec l'alcool. Sa constitution a été expliquée en 1835 par LIEBIG qui a préparé de l'acétaldéhyde pur par oxydation de l'éthanol avec de l'acide chromique et a désigné ce produit par le terme "aldéhyde", contraction du terme "alcool déshydrogéné" [23].

Depuis quelques années, la production mondiale d'acétaldéhyde augmente à nouveau et devrait dépasser 1,4 million de tonnes en 2022. En 2016, la production annuelle d'acétaldéhyde était évaluée à 1,26 milliard de dollars américains. Même si l'un des principaux débouchés de l'acétaldéhyde, l'oxydation en acide acétique, perd de son importance en raison de la carbonylation plus efficace du méthanol, d'autres segments du marché de l'acétaldéhyde sont en croissance. La plus grande partie de la croissance se fera dans les applications où l'acétaldéhyde est utilisé comme un synthon polyvalent pour la transformation en pyridines, pentaerythriol, ou polymères utilisés par les industries de la pâte et du papier, de la pharmacie et du traitement de l'eau. Ces applications proches du consommateur bénéficieront particulièrement de la disponibilité du bio-acétaldéhyde [24].

### 6.2 Caractérisations de l'acétaldéhyde

L'acétaldéhyde est un liquide incolore [17], mobile, à faible point d'ébullition, hautement inflammable [23], à l'odeur piquante et fruitée [18], c'est également un liquide volatil [17] qui est miscible à l'eau, à l'alcool, à l'éther, au benzène, l'essence, et d'autres solvants organiques courants [17].

### 6.3 Utilisations de l'acétaldéhyde

L'acétaldéhyde est utilisé dans de nombreux domaines :

- **Industrie de la chimie** : l'acétaldéhyde est utilisé comme produit intermédiaire en synthèse organique : acide acétique, acétate d'éthyle, acide per acétique, pentaerythritol, chloral, global, alkyl amines et pyridines [25] en raison de sa grande réactivité chimique [23] L'acétaldéhyde est utilisé aussi dans la fabrication des colorants et dans la synthèse du caoutchouc, comme accélérateur de vulcanisation [25].
- **Industrie de la chimie alimentaire** : l'acétaldéhyde est utilisé comme arôme alimentaire notamment pour le chocolat, les glaces, les desserts à base de gélatine et les pâtisseries, le chewing-gum. Cette substance permet la conservation de fruits frais [25].
- **Industrie de la parfumerie** : l'acétaldéhyde est utilisé comme additif, désodorisant et aromatisant [25].

### 6.4 Production de l'acétaldéhyde

Plusieurs types de production mettant en jeu des matières premières différentes permettent l'obtention de l'acétaldéhyde :

- **l'éthanol**, en phase vapeur, s'oxyde par l'oxygène de l'air préchauffé à 480°C en présence de catalyseurs à base d'argent [25], la déshydrogénation oxydative de l'éthanol et la déshydrogénation de l'éthanol [26].
- **l'acétylène**, s'hydrate en présence d'un catalyseur mercurique dissous dans une solution d'acide sulfurique à 18-25 % à la température de 70-90 °C à la pression de 103 kPa. Les méthodes d'application de ce procédé peuvent requérir une étape d'élaboration d'un vinyle éther ou de di-acétate éthyldiène formés à partir d'un mélange acétylène-méthanol [25].
- **les hydrocarbures saturés**, l'opération d'oxydation, en phase vapeur, des hydrocarbures saturés comme le butane, ou des mélanges contenant du butane, engendre du formaldéhyde, du méthanol, de l'acétone un mélange de solvants majoritaires et de l'acétaldéhyde. [25].
- **le monoxyde de carbone**, avec l'hydrogène, par passage sur SiO<sub>2</sub> à 300°C, à la pression de 20 atmosphères en présence d'un catalyseur à base de rhodium, on produit un mélange dont les composés majoritaires sont : 24 % d'acétaldéhyde, 20 % d'acide acétique, et 16 % d'éthanol. Cette méthode n'a pas connu d'application industrielle [25].
- **l'éthylène**, l'opération d'oxydation de l'éthylène, en phase liquide, est effectuée en présence de solutions catalytiques aqueuses préparées avec du chlorure de palladium et du chlorure de cuivre. Ce nouveau procédé, développé dans les années 1957-1959, est réalisé

en une seule étape (procédé Farbwerke Hoechst) ou deux étapes (procédé Wacker–Chemie), [25].

- **L'éthane**, l'oxydation partielle de l'éthane [26].

L'oxydation partielle de l'éthane utilise un catalyseur coûteux, qui nécessite également une température de fonctionnement élevée. L'hydratation de l'acétylène utilise un complexe mercurique comme catalyseur, qui est toxique. L'oxydation de l'éthylène, également appelée procédé Wacker-Hoechst, fait référence à la formation de produits de polymérisation et de condensation de l'acétaldéhyde. Elle est donc coûteuse et pose des problèmes environnementaux. La déshydrogénation oxydative de l'éthanol est une voie alternative qui suscite rapidement un grand intérêt, mais l'utilisation d'air pour la réaction affecte le coût de production de ce procédé. Par rapport aux procédés de synthèse susmentionnés, la production d'acétaldéhyde par la voie de la déshydrogénation de l'éthanol semble très intéressante en raison de sa technologie plus propre.

La déshydrogénation directe de l'éthanol en acétaldéhyde a suscité une grande attention car elle constitue une alternative économique et écologique aux procédés commerciaux conventionnels [26].

## **7 La déshydrogénation**

### **7.1 Généralités**

La déshydrogénation est une réaction chimique endothermique [27], qui correspond à la perte d'une ou plusieurs molécules d'hydrogène, généralement d'une molécule organique. Elle est l'inverse de l'hydrogénation, et nécessite généralement l'utilisation d'un catalyseur, effectuée dans des conditions de température et de pression définies.

Dans sa forme la plus simple, c'est un moyen utile de convertir les alcanes, qui sont relativement inertes et donc de faible valeur, en oléfines, qui sont réactives et donc plus précieuses. Les alcènes sont des précurseurs d'aldéhydes, d'alcools, de polymères et d'aromatiques.

### **7.2 Déshydrogénation des alcools**

La déshydrogénation catalytique des alcools est importante pour la synthèse d'une large gamme d'aldéhydes [28] qui se sont produits à partir des alcools primaires [29], et de cétones à partir des alcools secondaires [29].

Le mécanisme de réaction de la déshydrogénation de l'alcool implique la formation d'un aldéhyde par l'élimination simultanée d'un atome d'hydrogène méthyle et hydroxyle de l'alcool adsorbé [28].



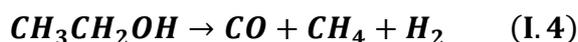
Les propriétés acido-basiques des oxydes métalliques jouent un rôle important en catalyse. Elles peuvent être caractérisées par différentes réactions tests et par adsorption de molécules sondes [30].

Les alcools sont des molécules amphotères ce qui leur permet d'interagir sur des sites acides et/ou basiques. Deux voies réactionnelles sont possibles : la déshydrogénation et la déshydratation des alcools [30]. La déshydrogénation est catalysée par les métaux et/ou les sites basiques alors que la déshydratation a lieu sur les sites acides [30].

### 7.3 Déshydrogénation de l'éthanol

L'éthanol est un composé thermodynamiquement instable et volatil, qui se transforme très rapidement en acétaldéhyde et éthylène.

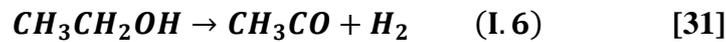
L'éthanol peut se déshydrogéner en acétaldéhyde ( $CH_3CHO$ ) (I.2) et/ou se déshydrater en éthylène ( $C_2H_4$ ) (I.3). Il peut également se décomposer en  $CO$ ,  $CH_4$  et  $H_2$  (I.4). La formation de diéthyléther (I.5) provenant de la déshydratation de l'éthanol puis couplage peut être observée.



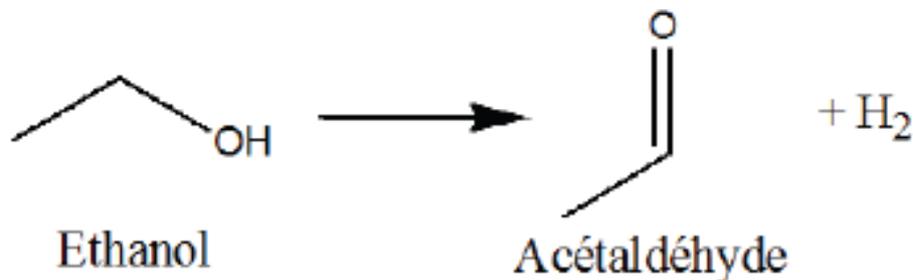
L'activité et la sélectivité des réactions citées ci-dessus dépendent de la nature des catalyseurs et des supports (acidité, basicité, propriétés redox) ainsi que de la température [30].

La déshydrogénation de l'éthanol est une réaction endothermique [31] en l'absence d'oxygène [32], relativement rapide [31] qui nécessite un apport thermique important [33] et qui se produit à une température supérieure à  $100^\circ C$  [31]. Le principal avantage de ce procédé est cependant la coproduction de  $H_2$ , qui a un impact positif sur l'économie du procédé [33]. Une mole d'hydrogène est libérée par mole d'éthanol ayant réagi. L'acétaldéhyde est le deuxième produit principal, qui peut être séparé par condensation (point d'ébullition :  $21^\circ C$  à la pression

atmosphérique) et de l'hydrogène pur à 100% peut ainsi être produit. La réaction peut être réalisée à une pression plus élevée, ce qui permet de réduire le coût associé à la pressurisation de l'hydrogène à pression atmosphérique. Cependant, d'un point de vue thermodynamique, les hautes pressions devraient favoriser la réaction inverse [31].



$$\Delta H_{298\text{ K}} = 68.45 \text{ kJ/gmol} \quad \Delta G_{298\text{ K}} = 34.98 \text{ kJ/gmol} \quad [31]$$



**Figure I.9.** Synthèse de l'acétaldéhyde. [34]

Afin d'incorporer avec succès la déshydrogénation de l'éthanol dans le nouveau cycle de séparation catalytique proposé, il est nécessaire d'identifier un système catalytique actif, sélectif et stable et de trouver les conditions optimales auxquelles la production d'hydrogène et d'acétaldéhyde sera maximisée et les réactions secondaires supprimées. Les facteurs suivants jouent un rôle important :

- la composition du catalyseur (nature de la phase métallique active, effet des promoteurs et des supports, et effet des techniques de dépôt)
- la température et la pression de réaction
- le temps de séjour
- la composition de l'alimentation.

D'un point de vue cinétique, chaque réaction de surface comprend trois étapes fondamentales

- l'adsorption des réactifs
- Conversion des réactifs en produits
- Désorption des produits.

Le métal le plus populaire, utilisé pour la déshydrogénation sélective des alcools en aldéhydes ou cétones, est le cuivre, principalement en raison de sa capacité à déshydrogéner l'éthanol sans rompre la liaison C-C. D'autres phases alternatives au Cu, dont le Pt, le Pd, le Cr, le Cd, le Ni, le Fe, le Mn, le Co, le Zn et le Ru, ont été proposées, mais aucune d'entre elles n'a atteint la sélectivité obtenue avec les catalyseurs au cuivre. Cependant, le cuivre souffre d'une mauvaise stabilité à haute température, où la déshydrogénation est thermodynamiquement favorable. La réaction ne s'approche d'une conversion à l'équilibre de 100 % qu'à des températures supérieures à 500 °C, tandis que le Cu est désactivé à des températures aussi basses que 220 °C [35].

La production d'acétaldéhyde par déshydrogénation a été étudiée par plusieurs auteurs, de nombreux travaux ont donc été réalisés sur cette réaction. Un aperçu bibliographique est présenté comme suit :

L'étude de Bunjerd Jongsomjit et al, a montré que 4 % en poids de Co imprégné sur du charbon actif, a conduit à une activité légèrement accrue de la déshydrogénation de l'éthanol, avec une conversion de 54 % de l'éthanol (de 48 %) et un rendement de 50 % de l'acétaldéhyde (de 47 %) à 400 °C. Ce catalyseur a une acidité et une basicité similaires à celles du charbon actif (~1,50). Ce catalyseur a une acidité par rapport à la basicité similaire au charbon actif (~1,50). Cependant, 6% de Co dopé sur le charbon actif a provoqué un blocage des pores de l'échantillon avec une certaine agglomération. Cela a entraîné une diminution de l'acidité par rapport à la basicité à 1,38. Par conséquent, il a montré une faible activité de cette réaction avec 19% de conversion de l'éthanol. De plus, tous les catalyseurs Co/C montrent une très haute sélectivité pour l'acétaldéhyde (plus de 90%) et subissent une déshydrogénation sans introduction d'oxygène [36].

Les catalyseurs Ni/SnO<sub>2</sub> ont présenté une meilleure déshydrogénation catalytique de l'éthanol et une meilleure sélectivité vis-à-vis de l'acétaldéhyde que Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Ni/SiO<sub>2</sub> selon Arthit Neramittagapong et al. L'acétaldéhyde est un produit primaire de la réaction, l'acétate d'éthyle étant produit comme produit secondaire. Sur la base des résultats expérimentaux, nous avons recommandé le Ni/SnO<sub>2</sub> avec 10 % en poids de Ni et une température de réaction de 300°C pour la production d'acétaldéhyde afin d'obtenir une activité élevée et une bonne sélectivité. Néanmoins, la désactivation du catalyseur a été observée après 200 minutes sur le courant en raison de la formation de la phase Ni – Sn [36, 37].

Guido Busca et all ont montré que le système catalytique Cu/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> qui a été préparé par imprégnation conventionnelle d'une poudre commerciale d'aluminate de zinc en utilisant des

solutions aqueuses de nitrate de cuivre est très efficace pour la déshydrogénation de l'éthanol en acétaldéhyde, avec des sélectivités supérieures à 95% à faible conversion, persistant également à conversion totale, baissant les rendements de 90%. Le produit secondaire prédominant à faible conversion est le acétate d'éthyle, un sous-produit utile, et que La sélectivité vis-à-vis de l'acétaldéhyde diminue à très haute température ( $> 673$  K) en raison d'une sur conversion de l'acétaldéhyde en produits thermodynamiquement plus stables tels que le méthane, l'acétone, le propène et les oxydes de carbone, ainsi que d'une compétition accrue avec la réaction de déshydratation plus favorisée [38].

D'après Roman Bulánek et al dans leur étude, la conversion de l'éthanol est grandement améliorée avec l'augmentation de la température (de 10% à 175 °C à 78% à 300 °C), tandis que la sélectivité envers l'acétaldéhyde comme produit principal de la réaction est légèrement réduite de 99% à 175 °C à 92% à 300 °C [39].

Autre étude de Bunjerd Jongsomjit et al, dans leur article, la déshydrogénation de l'éthanol en acétaldéhyde dans une réaction en une étape a été étudiée en utilisant du charbon actif commercial avec quatre catalyseurs différents dopés aux métaux, où la réaction a été menée dans un réacteur micro-tubulaire à lit fixe sous une gamme de température de 250 °C -400 °C. Les meilleurs résultats ont été trouvés en utilisant le cuivre dopé sur un catalyseur de charbon actif. Dans ces conditions, une conversion de l'éthanol de 65,3 % avec une sélectivité de l'acétaldéhyde de 96,3 % à 350 °C a été obtenue. Cela était probablement dû à l'acidité optimale du cuivre dopé sur le catalyseur en charbon actif. En outre, les trois autres échantillons de catalyseurs (charbon actif, oxyde de cérium et cobalt dopé sur charbon actif) ont également favorisé une sélectivité élevée pour l'acétaldéhyde ( $>90\%$ ). En revanche, le catalyseur dopé au nickel s'est révélé adapté à la production d'éthylène à une température de fonctionnement de 350 °C.

Hayder Alalwan dans son étude sur la conversion de l'éthanol en acétaldéhyde sur (NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) à une température optimale de réaction (300 °C) et un débit optimal (3 ml/min) que l'augmentation de la température de réaction, conduit par conséquent à une augmentation de la conversion et du rendement jusqu'à un maximum de 74 et 43 % respectivement pour le catalyseur NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ainsi que la conversion et le rendement augmentent en augmentant le débit jusqu'à 3 ml/min puis commence à diminuer. Ceci est attribué à une augmentation du temps de contact entre le catalyseur et l'alcool éthylique (lorsque le débit est de 1-2 ml/min.)

qui active la conversion de l'acétaldéhyde en acétone alors que le débit élevé (4 ml/min.) ne permettra pas de compléter la conversion de l'éthanol en acétaldéhyde [40].

D'autres travaux publiés dans la déshydrogénation de l'éthanol sont résumés dans le tableau suivant :

**Tableau I.7 :** Travaux relatifs à la déshydrogénation du bioéthanol en acétaldéhyde.

Catalyseur	Température de la réaction (°C)	Conversion	Sélectivité	Rendement	Réf
CuMgO/SiO <sub>2</sub>	300	50-55	100	50-55	[31]
5%Ni/ACC	250	17	94,7	16,1	[26]
Co-CeO <sub>2</sub> /ACC	250	45	5,55	2,5	[26]
Ni-CeO <sub>2</sub> /ACC	250	32	4,67	1,5	[26]
C	250	0,37	97,3	0,36	[36]
	300	2,78	96,76	2,69	
	350	16,02	98,31	15,75	
	400	47,92	97,66	46,8	
4% Co/C	250	0,74	95,95	0,71	[36]
	300	2,59	93,44	2,42	
	350	15,34	90,22	13,84	
	400	53,78	92,47	49,73	
6% Co/C	250	2,99	100	2,99	[36]
	300	8,93	98,32	8,78	
	350	12,87	97,13	12,5	
	400	18,51	96,06	17,78	
Ni/SnO <sub>2</sub>	200	1,24	100	1,24	[37]
	250	9,23	98,87	9,13	
	300	41,48	83,73	34,73	
	350	33,11	84,07	27,84	
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200	0,29	100	0,29	[37]
	250	1,25	77,71	0,97	
	300	7,55	59,47	4,49	
	350	24,64	53,78	13,25	
Ni/SiO <sub>2</sub>	200	0,43	100	0,43	[37]
	250	1,99	97,98	1,95	
	300	7,45	77,13	5,75	
	350	0	0	0	

## 1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons respectivement les principales méthodes de synthèse développées dans la littérature pour l'obtention des catalyseurs (Ni/Co/Sn sur la dolomite), la caractérisation de ces solides par différentes techniques physico-chimiques, le dispositif expérimental de mise en œuvre de ces catalyseurs ainsi que les grandeurs permettant d'estimer les performances catalytiques de ces derniers.

Dans plusieurs travaux, la méthode d'imprégnation humide a été utilisée pour préparer les catalyseurs.

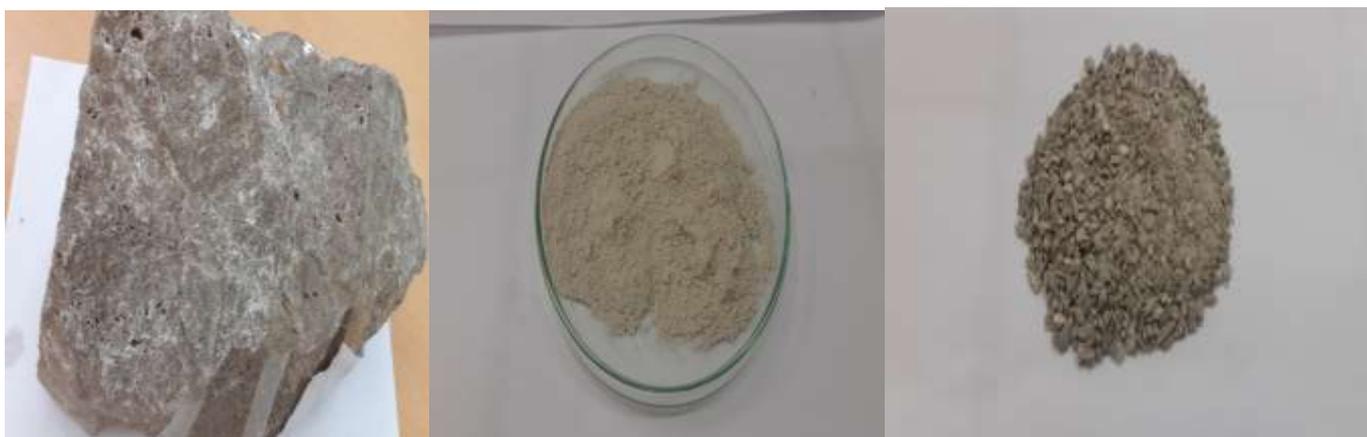
## 2 Procèdes de synthèses de catalyseurs

Trois séries de catalyseurs ont été préparés à partir de nitrate de nickel, chlorure de cobalt et chlorure d'étain avec deux différents pourcentages 5% et 10% massique en solution aqueuse sur le même support à différent température de calcination par la méthode d'imprégnation humide.

### 2.1 Le support

Le support employé dans le cadre de cette étude est le minerai mentionné dans l'étude bibliographique « la dolomite ».

Afin d'étudier l'effet de calcination sur la performance des catalyseurs, la dolomite a été utilisé à son état brute sans calcination, calcinée à 500°C et à 800°C dans un four programmé pendant 4h 30min avec une montée en température de 500°C par minute (500°C/min) pour éliminer les composés organiques résiduels et former l'oxyde métallique désiré.



**Figure II.1.** Différents états de la dolomite

## 2.2 Préparation des catalyseurs par la méthode d'imprégnation

Pour préparer 5 g de chaque catalyseur. Le protocole opératoire, illustré sur la Figure II.2, consiste à dissoudre une quantité connue de sel métallique dans un volume approprié d'eau distillée, maintenue sous agitation pendant 20 min, ce mélange est introduit par la suite, goutte à goutte, dans un bécher contenant la poudre du support sous une agitation régulière pendant 1 h.

Le tableau II.1 résume toutes les masses utilisées pour la synthèse des catalyseurs, ces masses sont calculées en suivant les mêmes étapes dans l'annexe 3.

**Tableau II.1 :** Les quantités des produits utilisées dans la synthèse des catalyseurs.

Catalyseur	Précurseur		Le pourcentage du métal (%)	La masse du métal (g)	La masse du précurseur (g)	La masse du support (g)
	Symbole chimique	Masse molaire (g/mol)				
Ni/Dol	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	290,8	5	0,25	1,24	4,75
			10	0,5	2,48	4,5
Co/Dol	CoCl <sub>2</sub> .2 H <sub>2</sub> O	237,93	5	0,25	1,009	4,75
			10	0,5	2,018	4,5
Sn/Dol	SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	225,63	5	0,25	0,475	4,75
			10	0,5	0,95	4,5

Les supports imprégnés sont par la suite séchés dans un bain de sable pendant 24h, Ils sont séchés aussi dans une étuve à 100°C pendant 24h avant d'être calcinés à 500°C dans un four programmé pendant 4h30 min.

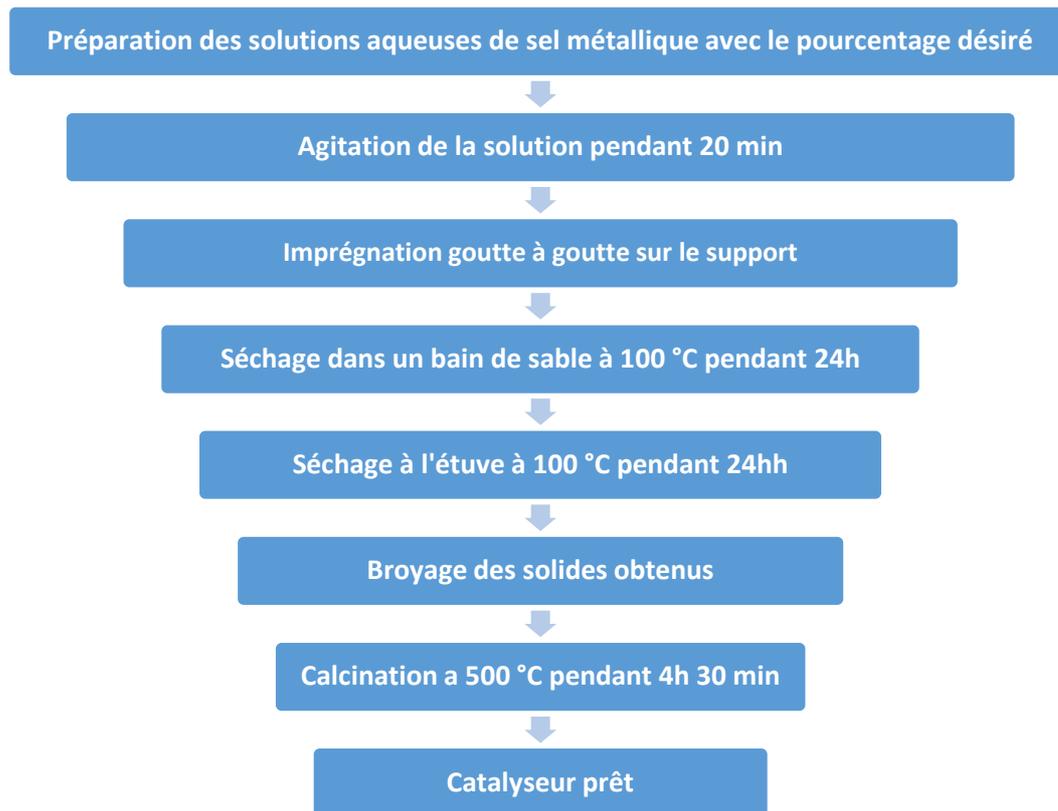


Figure II.2. Etapes de préparation des catalyseurs.

### 3 Technique de caractérisation physico-chimique des catalyseurs

Cette partie est consacrée à la présentation des différentes techniques de caractérisation des catalyseurs : la diffraction aux rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

#### 3.1 Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) est la plus connue des méthodes cristallographiques, elle permet la détermination et l'étude des phases cristallines des matériaux. L'utilisation de cette technique, dans notre cas, a pour objectif de déterminer les phases formées ainsi que le degré de cristallinité du matériau. Le matériau est bombardé par un faisceau de rayons X monochromatiques. Le rayonnement émis est défini par un système de fentes situées avant et après l'échantillon. Ces rayons peuvent être diffractés par les plans réticulaires à un angle  $2\theta$  si la loi de Bragg est satisfaite.

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

$\lambda$  : longueur d'onde du faisceau de rayon X.

$d$  : distance de deux plans réticulaires.

$\theta$  : angle d'incidence de rayon X.

n : ordre de la diffraction.

Les diffractogrammes ont été enregistrés pour  $2\theta$  compris entre  $10^\circ$  et  $70^\circ$ .

### **3.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)**

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Dans les conditions normales de température et de pression (CNTP), les atomes et groupements fonctionnels, constituant la matière, sont animés de mouvements vibratoires. Si ces constituants sont exposés à un rayonnement électromagnétique dont la fréquence est proche de celle de l'une ou l'autre de leurs vibrations propres, ils entrent en résonance, empruntant pour ce faire, de l'énergie dans le faisceau incident. Il y a alors absorption d'énergie. Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon des mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation). Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones :

- proche infrarouge :  $\lambda = 0,8$  à  $2,5 \mu\text{m}$  (ou  $\nu = 4000$  à  $12500 \text{ cm}^{-1}$ )
- moyen infrarouge :  $\lambda = 2,5$  à  $25 \mu\text{m}$  (ou  $\nu = 400$  à  $4000 \text{ cm}^{-1}$ )
- lointain infrarouge :  $\lambda = 25$  à  $1000 \mu\text{m}$  (ou  $\nu = 10$  à  $400 \text{ cm}^{-1}$ ) [17].

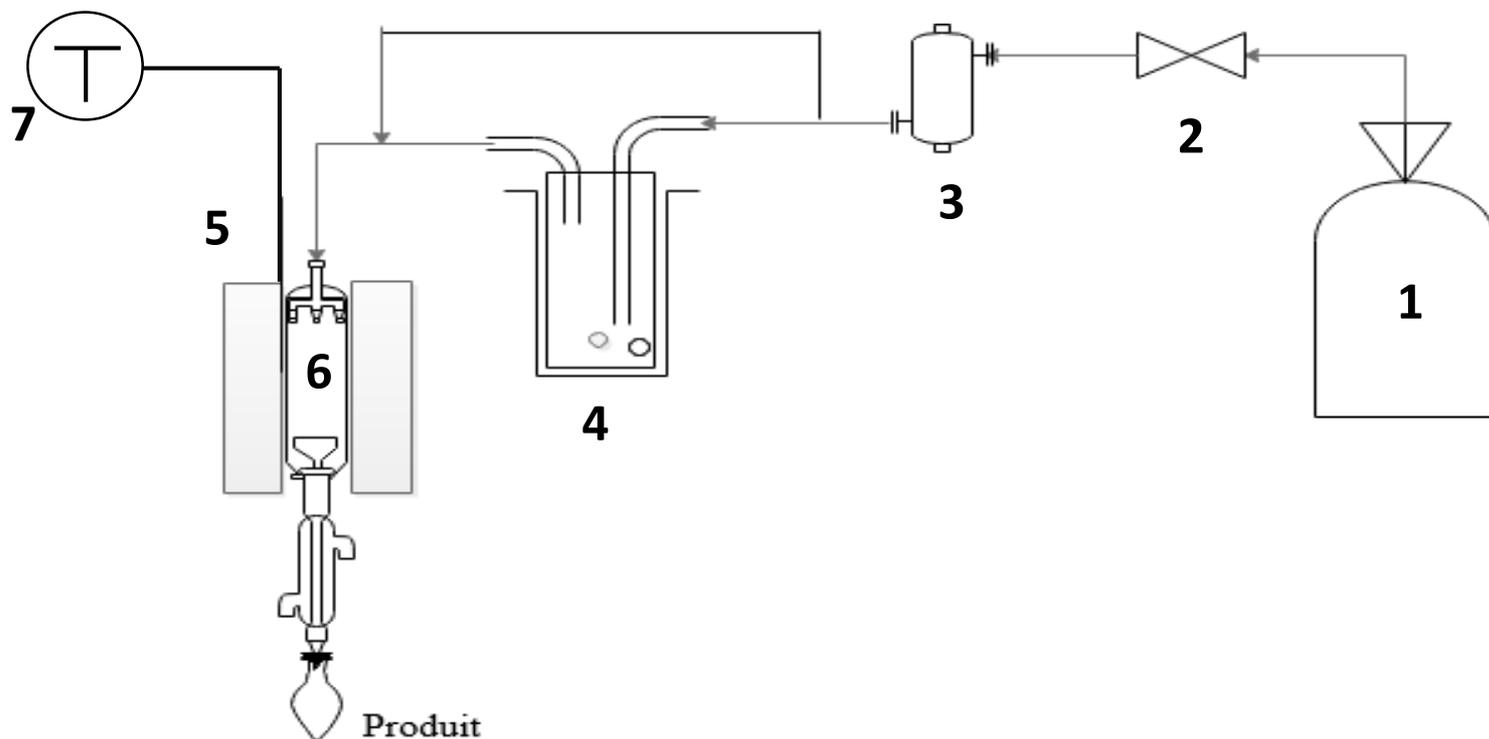
## **4 Tests catalytiques**

La réaction de déshydrogénation de l'éthanol pour produire de l'acétaldéhyde est étudiée en présence des catalyseurs que nous avons préparés au préalable. Nous avons vu en bibliographie que l'utilisation des oxydes basiques dans cette réaction est importante pour activer la molécule d'éthanol et la production de l'acétaldéhyde.

#### 4.1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental représenté dans la Figure II.3 a été conçu pour étudier la réaction de la déshydrogénation de l'éthanol en acétaldéhyde, se compose en deux parties :

- Un système d'introduction et de régulation des réactifs gazeux.
- Un réacteur catalytique avec un four et un régulateur de température.



**Figure II.3.** Schéma du montage expérimental de test catalytique.

Avec :

- 1 : bouteille du gaz vecteur  $N_2$ , qui sert à transporter les réactifs.
- 2 : une vanne.
- 3 : un débitmètre pour contrôler le débit du gaz.
- 4 : un saturateur qui sert à créer les vapeurs de l'éthanol.
- 5 : un four.
- 6 : un réacteur à lit fixe.
- 7 : un contrôleur de température.

#### 4.2 Conditions opératoires

La réaction a été menée à une gamme de température de 200 °C-400 °C dans un réacteur en verre à lit fixe, une masse de catalyseur de 100 mg est utilisée. Les catalyseurs subissent un

prétraitement neutre sous flux d'azote à 400°C pendant 20 min. Le débit du gaz vecteur de prétraitement est maintenu constant et égal à 0.1 l.min<sup>-1</sup>.

Les tests ont été effectués à pression atmosphérique et à une vapeur saturante de l'éthanol obtenue en faisant barboter de l'azote dans l'éthanol liquide (PANREAC, 99,8%) placé dans un saturateur plongé dans un bain à 35°C [Perry] avec un débit volumique est de 0.1 l/min.

La séparation et la quantification de tous les composés gazeux issus de la réaction de déshydrogénation de l'éthanol ont été effectuées par analyse chromatographique en phase gazeuse. La détection des réactifs restants et des produits formés, a été effectuée à l'aide d'un chromatographe de type SHIMADZU GC 17A équipé d'une colonne capillaire du type OV 1701.CB.0, 25 de diamètre intérieur 0,25mm et une longueur 25m. Les conditions d'élution sont :

- Température du détecteur = 220°C,
- Température de l'injecteur= 200°C.
- Débit de gaz vecteur (hélium) de 54ml/min et une pression de 120 k Pascal.

La durée d'une analyse chromatographique est d'environ 04 minutes dans des conditions isothermes à 30 °C. Un exemple de chromatogrammes est présenté dans l'annexe I.

Les temps de rétention des produits ont été déterminés en faisant l'étalonnage pour chaque gaz à l'aide d'un gaz étalons. Le temps de rétention (Tableau II.2) nous permet d'identifier chaque élément analysé.

**Tableau II.2 :** Les temps de rétention des produits (Voire Annexe 4 et Annexe 5)

Composé	Temps de rétention (min)
Éther diéthylique	1,03
Acétaldéhyde	1,088
Ethanol	1,21
Butanol	1,41

### 4.3 Formules de calcul

- La conversion de l'éthanol : La conversion d'éthanol est définie comme le rapport du nombre de moles d'éthanol ayant réagi sur le nombre de moles d'éthanol introduites dans le réacteur. Cette valeur s'exprime souvent en pourcentage.

$$X(\%) = \frac{n_{C_2H_5OH_i} - n_{C_2H_5OH_f}}{n_{C_2H_5OH_i}} \times 100$$

- La sélectivité en produit de réaction : La sélectivité en un produit est donnée par le rapport entre le nombre de moles de éthanol ayant été converties en ce produit et le nombre total de moles de éthanol ayant réagi. Cette grandeur est également généralement exprimée en pourcentage. Le calcul pour chaque produit de réaction est donné par l'équation suivante :

$$S(\%) = \frac{n_{CH_3CHO}}{n_{C_2H_5OH_i} - n_{C_2H_5OH_f}} \times 100$$

- Le rendement en produits de réaction : Le rendement d'un produit de réaction se définit comme étant le nombre de moles d'éthanol converties en ce produit divisé par le nombre de moles d'éthanol introduites dans le réacteur. Le rendement en produit se calcule par l'équation suivant :

$$R(\%) = \frac{X(\%) \times S(\%)}{100}$$

## 1 Caractérisation par spectroscopie Infrarouge IR (FTIR)

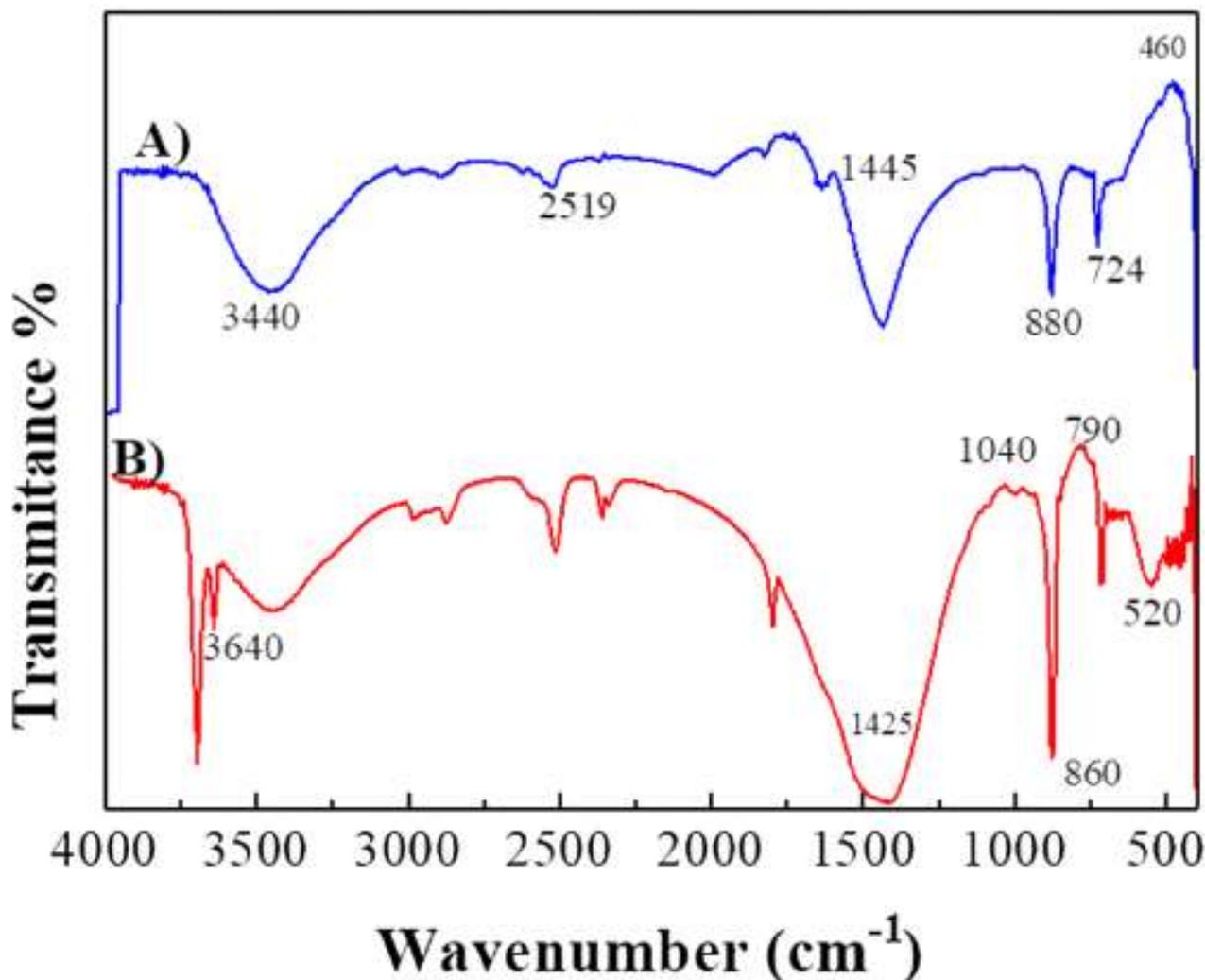
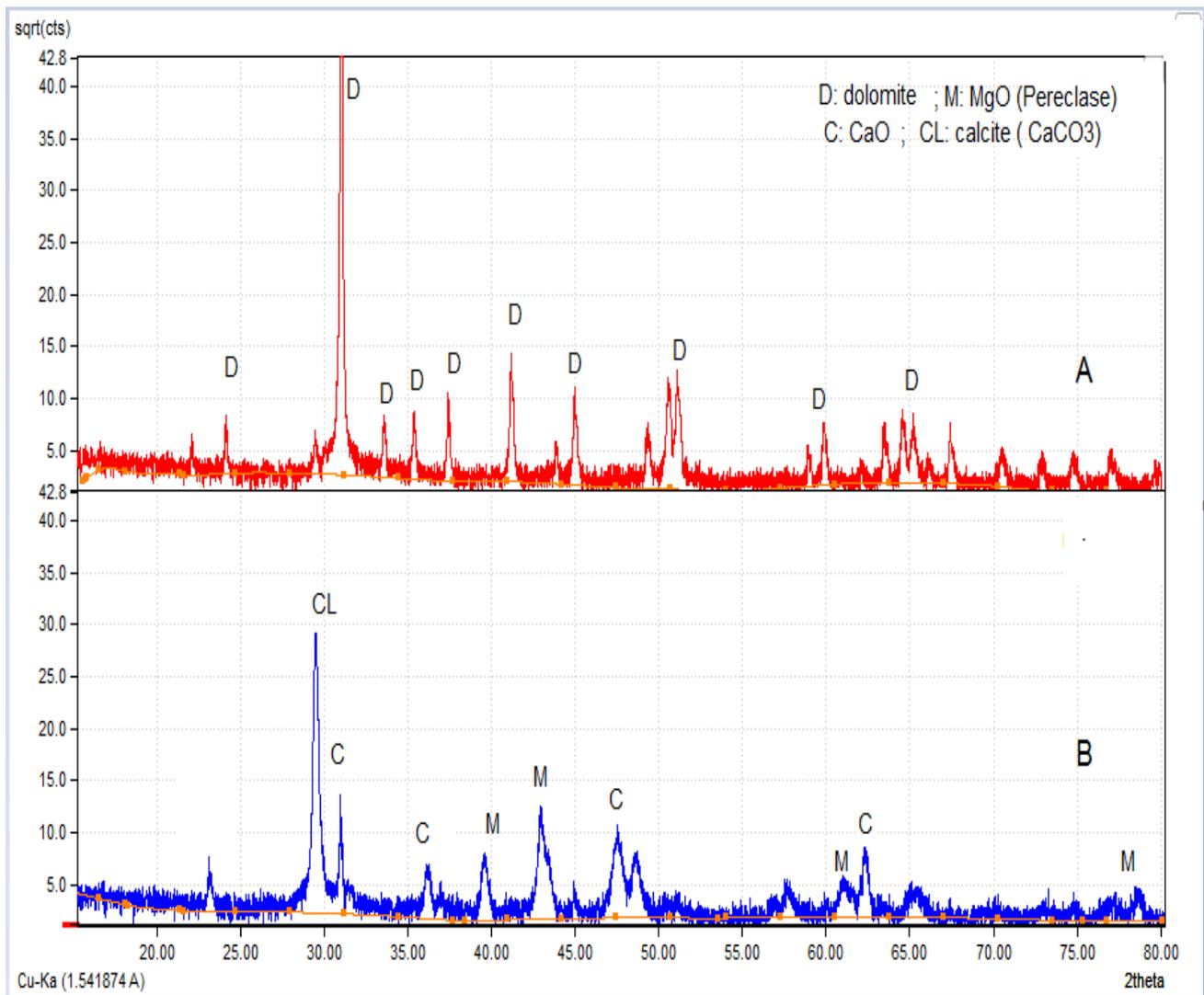


Figure III.1. Spectres FTIR, Dol.500 (A) et Dol.800 (B)

Le spectre FTIR de transmittance typique de la dolomite calcinée à 500°C est montré dans la Figure III.1. A, Le spectre FTIR révèle la présence des modes de flexion hors plan, d'étirement asymétrique et de flexion dans le plan des groupes carbonate, caractéristiques de la dolomite naturelle, situés à 844, 1444 et 726  $\text{cm}^{-1}$ , respectivement [41]. Outre les modes internes, la combinaison des modes de flexion précédents a également été observée à 1822 et 2536  $\text{cm}^{-1}$  [42]. Enfin, la bande située à 3454  $\text{cm}^{-1}$  a été attribuée à l'eau liée à l'hydroxyde de la dolomite [43]. Après le traitement thermique de la dolomite à 800°C (Figure III.1.B), une nouvelle bande hydroxyle apparaît vers 3648  $\text{cm}^{-1}$ , qui peut être attribuée aux groupes -OH de l'hydroxyde de calcium et de magnésium [44].

Les bandes à 1640, 1468 et 1419  $\text{cm}^{-1}$  peuvent être attribuées aux vibrations d'étirement symétriques et asymétriques des liaisons O-C-O du carbonate non identifié à la surface de l'oxyde de calcium-magnésium [43]. La bande à 1088  $\text{cm}^{-1}$  provient également de ces groupes carbonates. La bande centrée à 3454  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à l'eau liée à H [43].

## 2 Caractérisation par diffraction aux rayons X (DRX)



**Figure III.2.** Spectres DRX de la dol.500 (A) et dol.800 (B)

La figure III.2 montre les spectres DRX de la dolomite calcinée.

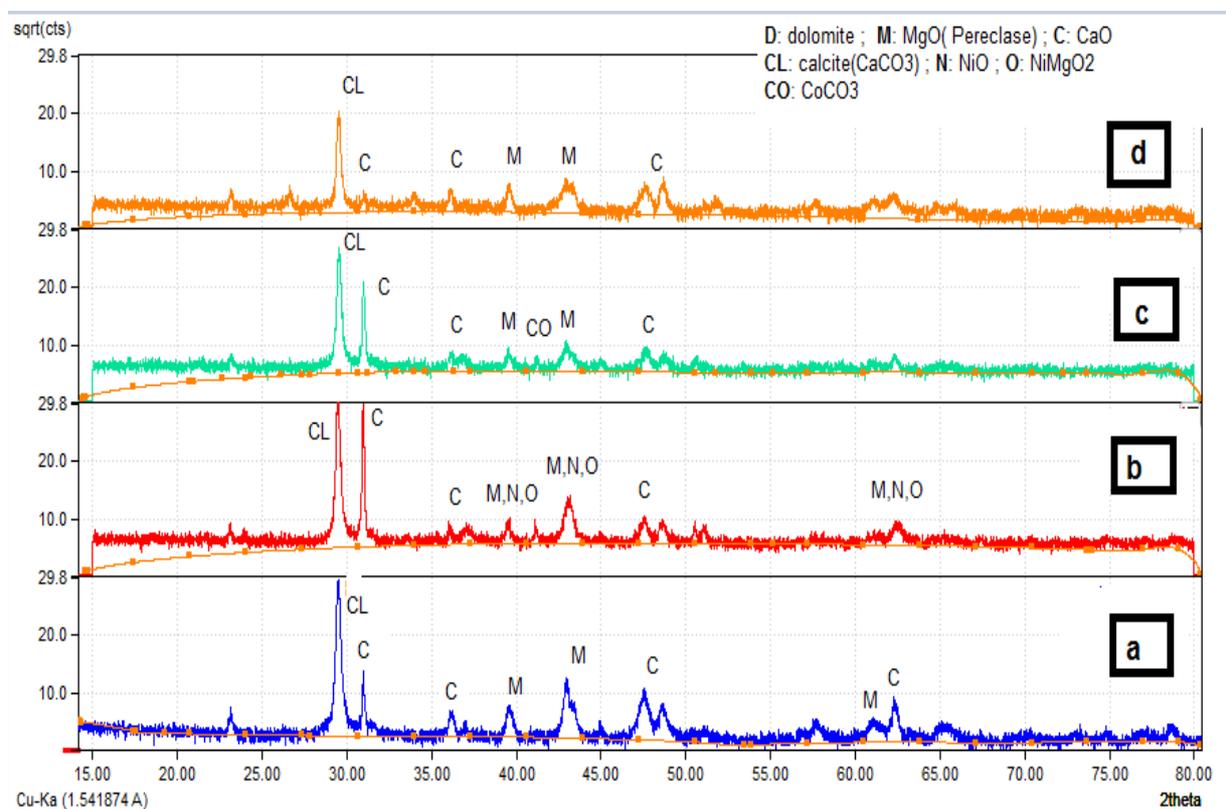
Pour la dolomite naturelle, les pics de diffraction à 30.8, 41.1, 45.0, 50.5, 51.0 et 64.5° sont des pics caractéristiques de  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  (JCPDS 01-073-2361) [45].

Après la calcination à 500 °C (Figure III.2.A), il n'y a pas eu de changement évident sur ses spectres DRX comparés à ceux de la dolomite naturelle. Apparemment, il n'y aurait pas de décomposition significative de la dolomite à 500 °C.

Pour les modèles DRX des dolomites calcinées à des températures plus élevées, de nouveaux pics apparaissent comme les pics caractéristiques de la dolomite calcinée pour prouver la décomposition complète de la dolomite naturelle, les nouveaux pics sont détectés à 29, 32.0, 37.2, 47.7 et 64.1° correspondant à l'oxyde de calcium (JCPDS 01-077-2010) généré par les réflexions (110), (200), (220) et (311), respectivement. Parallèlement, les pics à 43,5, 39 et

62,16° correspondant aux réflexions (111) et (220) étaient les pics caractéristiques de l'oxyde de magnésium. [46, 47].

Une analyse de diffraction des rayons X a été effectuée sur les catalyseurs dolomite calcinée et 10%Ni/Dol, 5%Co/Dol et 10%Sn/Dol et les résultats sont présentés dans la figure III.3.



**Figure III.3.** Spectres DRX de la dolomite calcinée (a), 10% Ni/Dol (b), 5% Co/Dol et 10% Sn/Dol

La figure III.3 montre la présence des phases CaO et MgO uniquement dans la dolomite calcinée à 800 °C, confirmant la décomposition complète de la dolomite. Le spectre b montre également la présence de la phase spinelle ( $\text{NiMgO}_2$ ), NiO, CaO et MgO dans le catalyseur 10%Ni/Dol.500. Nos résultats sont en accord avec [48]. Ils ont trouvé que la phase  $\text{NiMgO}_2$  était présente dans tous les catalyseurs Ni/Dol calcinés à différentes températures, alors que la phase NiO était présente pour le catalyseur calciné à 500 °C seulement. Il a été constaté une interaction plus forte entre le Ni et le support du catalyseur, ce qui entraîne la formation d'espèces stables de Ni (phase  $\text{NiMgO}_2$ ).

Néanmoins, dans le cas du catalyseur 5%Co/Dol et 10% Sn/Dol montré dans le spectre c et d respectivement, aucun pic caractéristique des phases CoO et SnO n'a été détecté, au lieu de cela le carbonate de cobalt ( $\text{CoCO}_3$ ) a été formé à 34.1° (JCPDS ; 01-1020). La présence d'espèces

de cobalt métallique n'a pas été remarquée dans le profil DRX probablement en raison des espèces de Co métallique bien dispersées ou avec une proportion mineure [49].

### 3 Etude l'activité catalytique

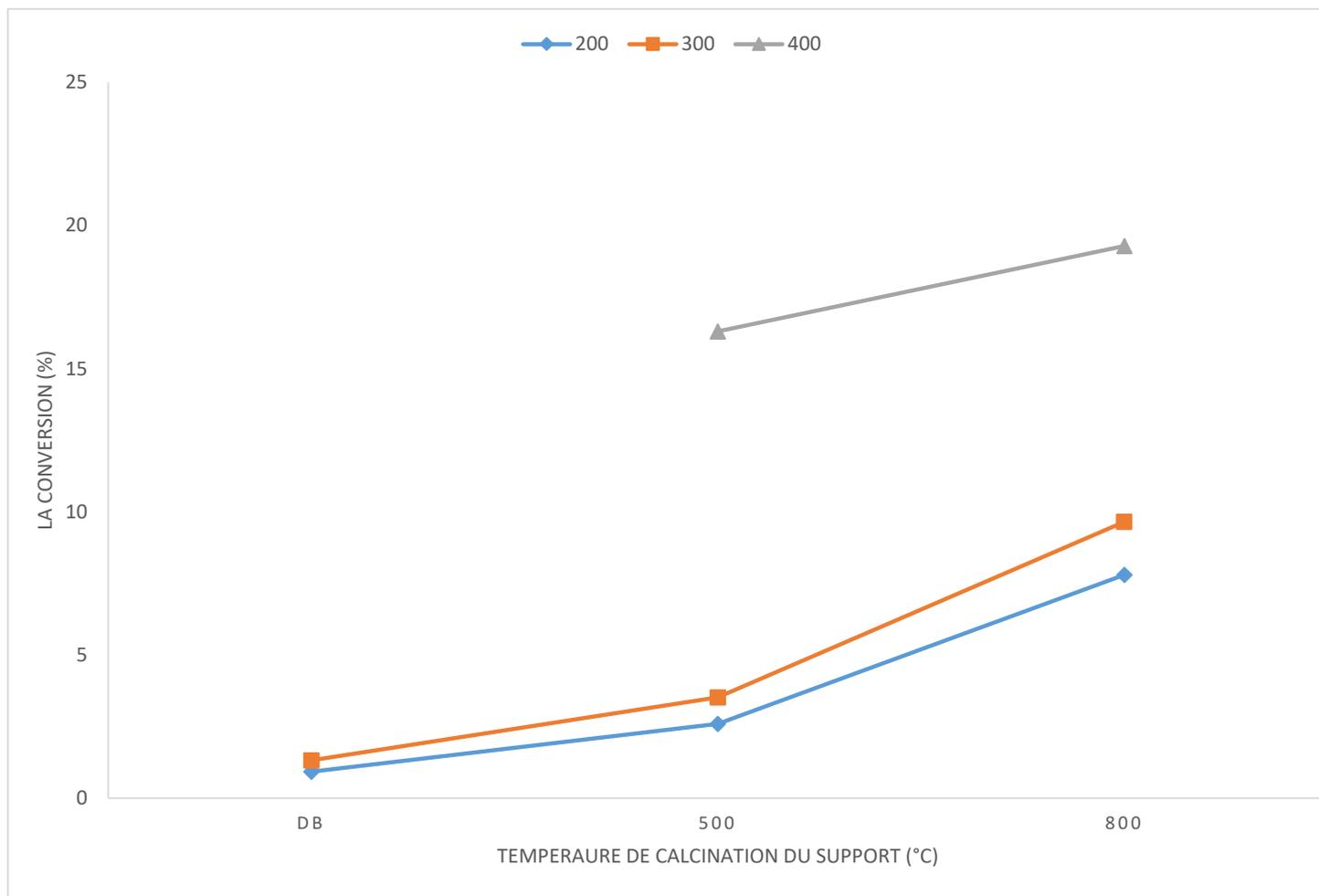
La réaction de conversion de l'éthanol a été effectuée pour tester la capacité catalytique de ces matériaux, le tableau III.1 montre le comportement catalytique du Ni ; Co ; Sn supporté sur la dolomite. Chacun des catalyseurs favorise la réaction de l'éthanol pour produire de l'acétaldéhyde.

**Tableau III.1** : Résultats des tests catalytiques

Catalyseur	T <sub>R</sub> (°C)	Conversion (%)	Sélectivité(%)				Rendement en AcH (%)
			AcH	Éther diéthylique	Butanol	Autre produit	
Dol.800	200	1,0523	100	0	0	0	1,0523
	250	1,1106	100	0	0	0	1,1106
	300	2,6031	100	0	0	0	2,6031
	400	27,7291	73,7380586	15,6240195	0	10,6379219	20,4469
5%Ni/Dol.B	200	0,9213	100	0	0	0	0,9213
	300	1.32244	100	0	0	0	1,32244
5%Ni/Dol.500	200	2,5884	100	0	0	0	2,5884
	300	3,518	100	0	0	0	3,518
	400	16,3034	55,5779776	0	0	44,4220224	9,0611
5%Ni/Dol.800	200	7,8	100	0	0	0	7,8
	250	7,0953	100	0	0	0	7,0953
	300	9,6486	100	0	0	0	9,6486
	400	19,2793	89,0986706	0	0	10,9013294	17,1776
10%Ni/Dol.500	200	1,9292	100	0	0	0	1,9292
	250	1,9865	100	0	0	0	1,9865

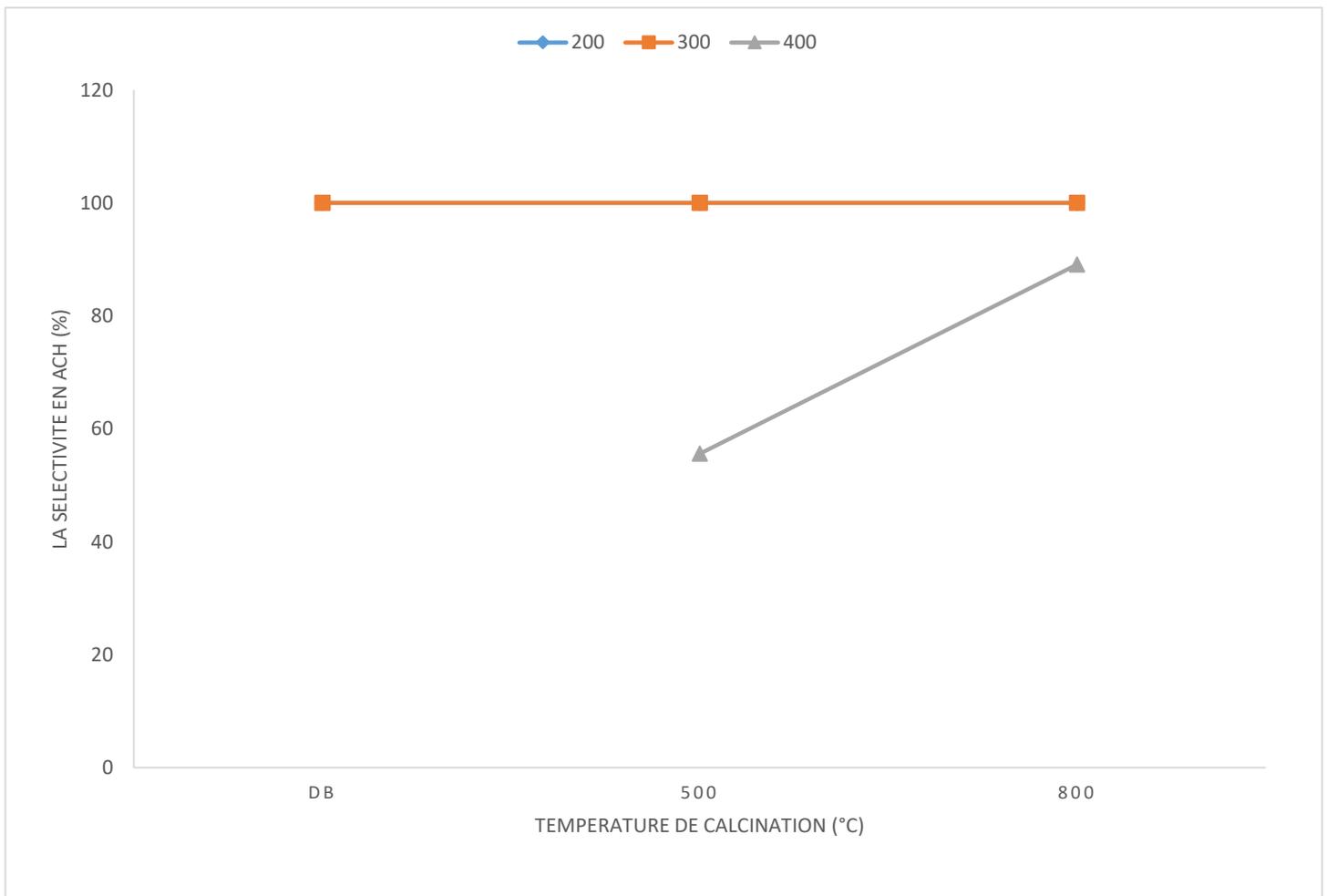
	300	6,472	100	0	0	0	6,472
	400	41,9737	65,2537184	0	0	34,7462816	27,3894
10%Ni/Dol.800	200	1,7209	100	0	0	0	1,7209
	250	1,9865	100	0	0	0	1,9865
	300	6,1696	100	0	0	0	6,1696
	400	33,6897	83,3281389	12,6359095	0	4,03595164	28,073
5%Co/Dol.800	200	3,5408	100	0	0	0	3,5408
	250	2,884	100	0	0	0	2,884
	300	5,318	100	0	0	0	5,318
	400	24,0842	85,4821833	14,5178167	0	0	20,5877
10%Co/Dol.800	200	2,8847	100	0	0	0	2,8847
	250	2,7198	100	0	0	0	2,7198
	300	3,2895	100	0	0	0	3,2895
	350	5,5229	100	0	0	0	5,5229
	400	14,57	100	0	0	0	14,57
5%Sn/Dol.800	200	6,6628	100	0	0	0	6,6628
	250	9,1428	100	0	0	0	9,1428
	300	6,6865	100	0	0	0	6,6865
	350	11,5827	86,6084764	13,3915236	0	0	10,0316
	400	34,8417	72,8397294	12,288436	6,9035	7,96832531	25,3786
10%Sn/Dol.800	200	2,1842	100	0	0	0	2,1842
	250	1,5646	100	0	0	0	1,5646
	300	3,1704	100	0	0	0	3,1704

La conversion de l'éthanol a évidemment augmenté avec l'augmentation de la température de calcination, qui est attribuée à la plus grande basicité résultant de la décomposition complète de la dolomite à une température de 800°C [50], (figure III.4)



**Figure III.4.** La conversion de l'éthanol en utilisant 5% Ni sur la dolomite a diffèrent température de calcination du support.

La sélectivité en acétaldéhyde augmente également en fonction de la température de calcination



**Figure III.5.** La sélectivité en acétaldéhyde en utilisant 5% Ni sur la dolomite à diffèrent température de calcination du support

La figure III.6 montre la dépendance de la conversion de l'éthanol avec la température de la réaction, l'activité de tous les catalyseurs testés augmente avec la température de réaction en raison de l'activité élevée de l'éthanol à ces températures [51].

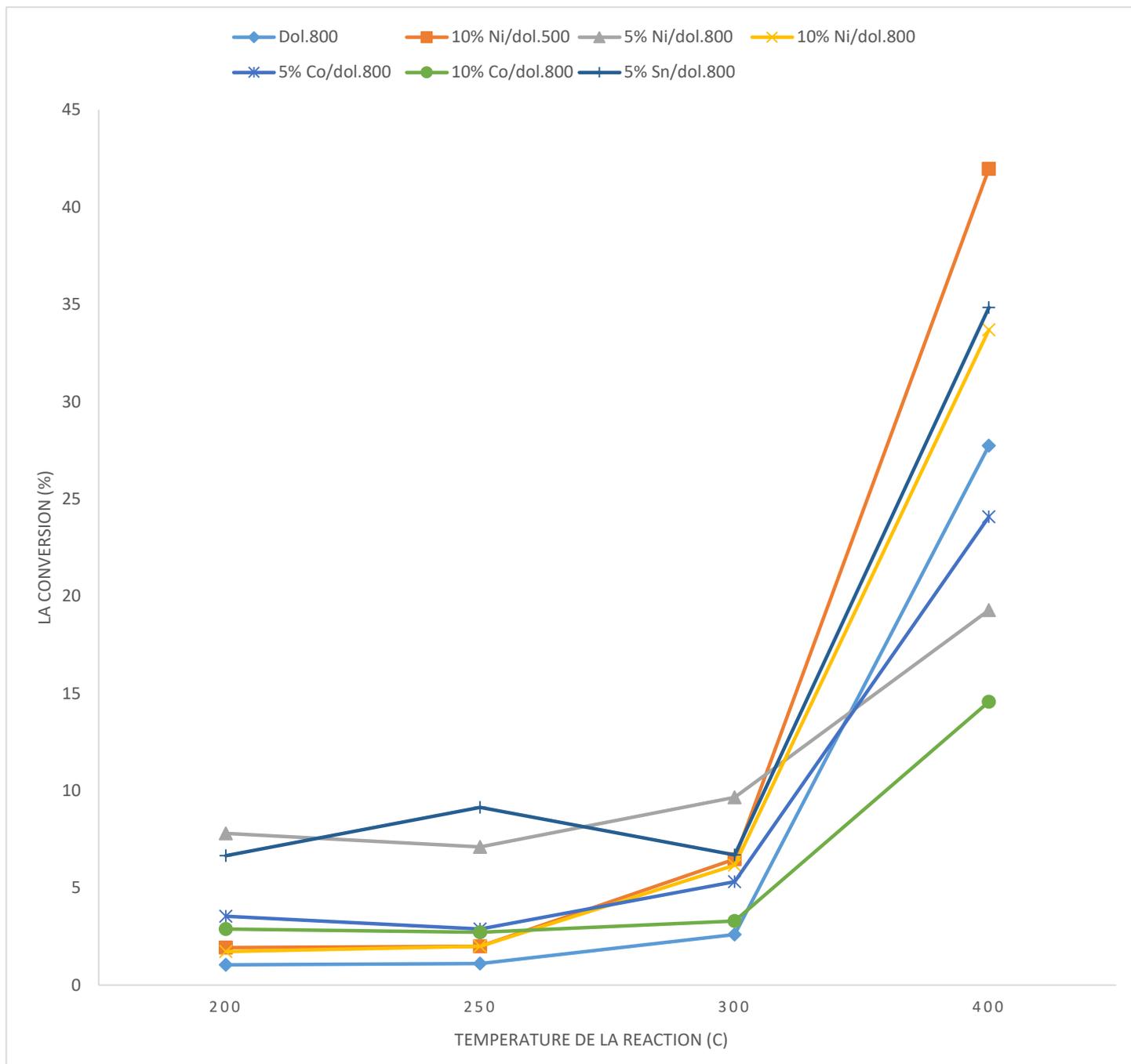


Figure III.6. La conversion de l'éthanol en fonction de la température de la réaction.

La sélectivité en acétaldéhyde est de 100 % dans la gamme de température de 200°C à 300°C, pour tous les catalyseurs, elle diminue lorsqu'il s'agit d'une température de 400°C.

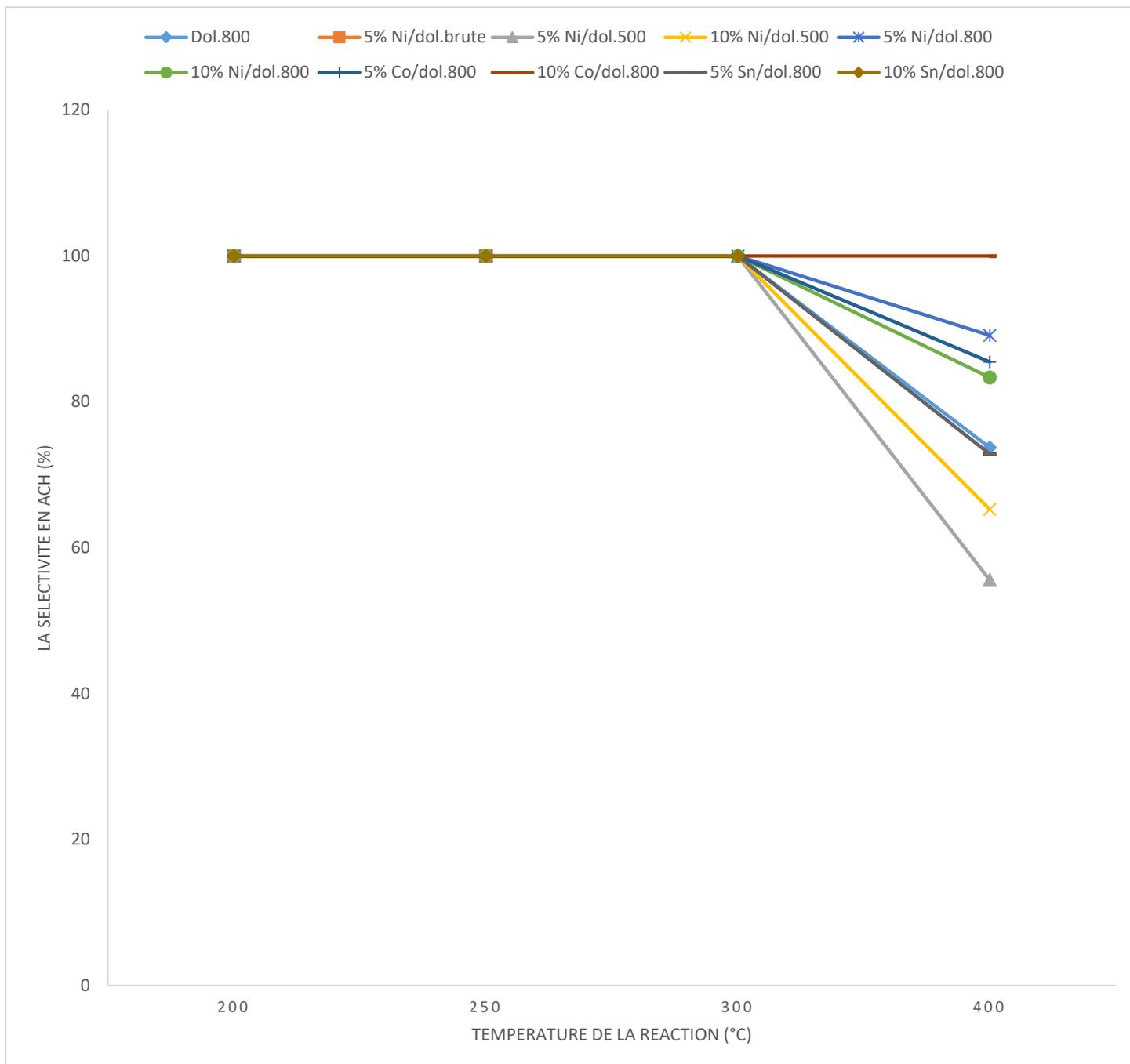


Figure III.7. La sélectivité en acétaldéhyde en fonction de la température de la réaction

L'échantillon 10Ni/Dol.500 présente la conversion la plus élevée avec une valeur de 41%.

L'échantillon 10Ni/Dol.800 présente le rendement en acétaldéhyde le plus élevé avec une valeur de 28.073%.

Si on compare les pourcentages en masse du cobalt, et d'étain on trouve que la conversion diminue quand on augmente le pourcentage, et la sélectivité en acétaldéhyde augmente lorsqu'on varie la température de réaction à 400 °C pour le catalyseur au cobalt.

Une large gamme de produits organiques a été obtenue à partir de l'éthanol en utilisant des catalyseurs hétérogènes acides et/ou basiques : éthylène ; oléfines C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> ; butanol ; acétaldéhyde et hydrocarbures C<sub>5</sub><sup>+</sup>

Dans notre étude, la dolomite calcinée à 800°C a favorisé la formation d'acétaldéhyde comme produit principal avec une sélectivité de 100% dans la gamme de température de 200-300°C, et 73% de sélectivité à 400 °C. La diminution de la production d'acétaldéhyde à une température plus élevée est due à la formation de produits thermodynamiquement stables à partir de l'acétaldéhyde, comme l'apparition de l'éther diéthylique comme second produit majeur à 400°C avec une sélectivité de 15% [52].

L'effet de l'oxyde de dolomite imprégné par Ni ; Co ; Sn (5 et 10% en poids) calciné à 800°C sur la distribution des produits a été étudié, comme le montre le tableau III.1, aucun changement n'a été remarqué dans la sélectivité de l'acétaldéhyde à basse température (100% pour tous les catalyseurs testés). A 400 °C une augmentation dramatique de la sélectivité en acétaldéhyde a été remarquée avec l'oxyde de dolomite imprégné par Ni, Co en raison de la formation de sites acides de Lewis qui facilitent la formation d'acétaldéhyde [53].

La diminution de la sélectivité de l'acétaldéhyde et la formation de butanol a été observée avec l'oxyde de dolomite imprégné par Sn est peut-être due aux sites acides générés par Sn lorsqu'il est supporté par la dolomite [54].

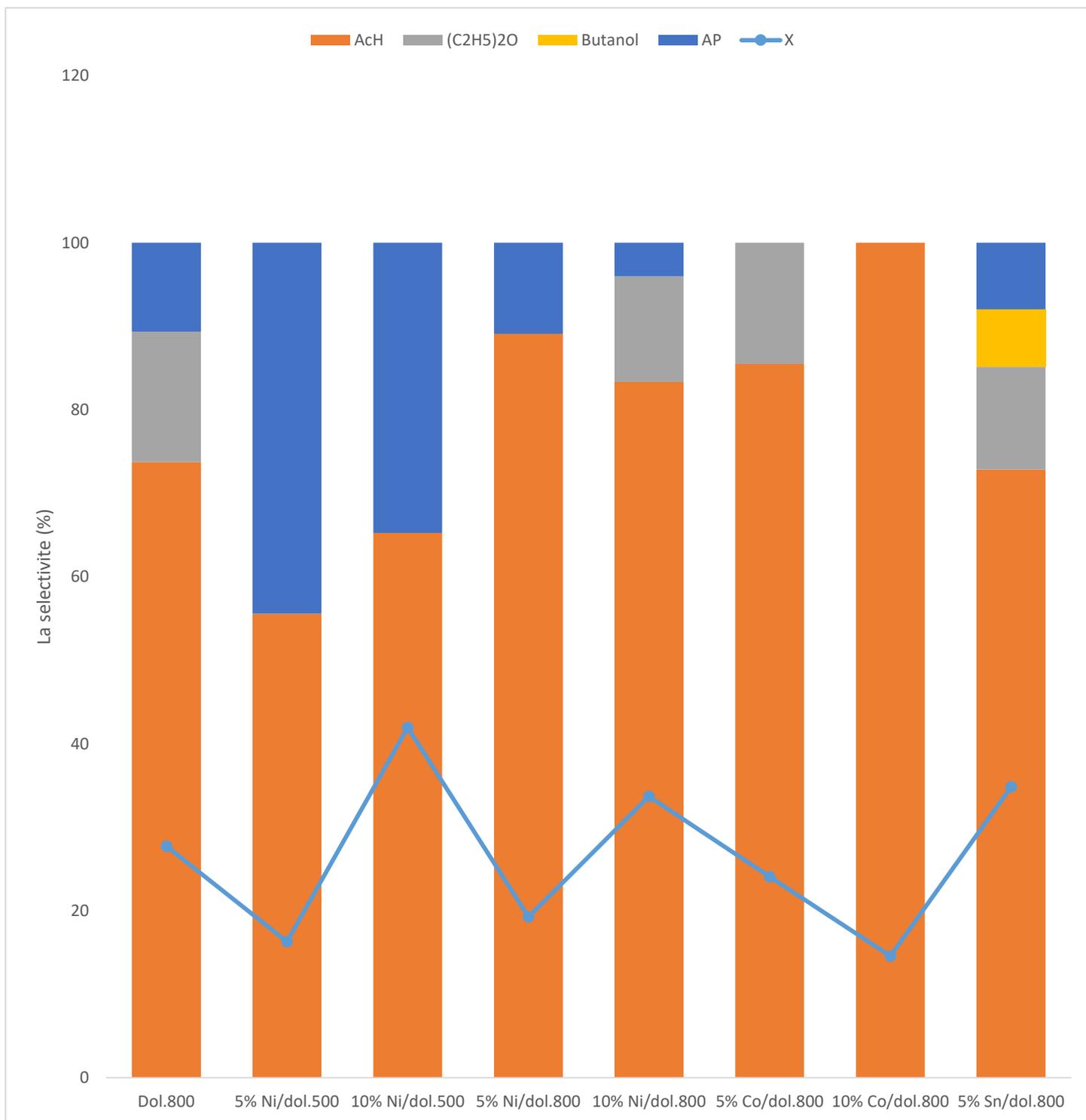


Figure III.8. La conversion de l'éthanol et la sélectivité des produits.

## CONCLUSION GENERALE

---

Cette étude avait pour objectif de synthétiser des catalyseurs supportés sur dolomite. Il s'agit des oxydes NiO/Dol, Co/Dol, Sn/Dol et d'étudier leur réactivité dans la conversion de l'éthanol en acétaldéhyde.

Nous avons montré en particulier par la caractérisation de diffraction des rayons X que les diffractogrammes repérés sur la dolomite naturelle sont caractéristiques de la phase  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ . Après calcination de la dolomite à  $500^\circ\text{C}$ , les mêmes diffractogrammes sont repérés ce qui explique la non décomposition de la dolomite à cette température. A la température de calcination plus élevée ( $800^\circ\text{C}$ ) de nouveaux pics apparaissent attribués à l'oxyde de calcium et qui explique la décomposition complète de la dolomite à cette température.

L'analyse par DRX sur ces catalyseurs calcinée et sur les catalyseurs 10% Ni/Dol, 5% Co/Dol et 10% Sn/Dol a montré sur la dolomite calcinée les diffractogrammes attribués aux phases CaO et MgO confirmant la décomposition complète de la dolomite.

Sur le catalyseur avec 10% de nickel, il a été observé la présence de la phase spinelle  $\text{NiMgO}_2$ , NiO, CaO et MgO.

Cependant, dans le cas du catalyseur 5% Co/Dol et 10%Sn /Dol aucun pic caractéristique de CaO et SnO n'a été détecté, par contre le  $\text{CoCO}_3$  a été formé sur le solide imprégné au cobalt.

Les résultats des tests catalytiques sur ces solides (NiO/Dol, Co/Dol, Sn/Dol) dans la conversion de l'éthanol ont montré que ces catalyseurs ont favorisé la formation de l'acétaldéhyde.

Il a été observé d'après les conversions obtenues sur ces catalyseurs que le catalyseur à 10% Ni/Dol.500 présente la conversion la plus élevée de 41%.

En augmentant la température de réaction, la conversion a augmenté sur tous ces matériaux, en raison de l'activité élevée de l'éthanol à ces températures.

Dans une gamme de température de  $200\text{-}300^\circ\text{C}$ , la sélectivité en acétaldéhyde est de 100%, toutefois cette dernière diminue lorsque la température atteint  $400^\circ\text{C}$ .

## ***REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES***

---

- [1] BENOMAR Souhila, Formation de l'éthylène par des hydrogénation oxydative de l'éthane sur des catalyseurs Mox/Alumine-Zircone (M=V,W), BLIDA, Thèse de doctorat en sciences, UNIVERSITE SAAD DAHLAB, 2019.
- [2] Mme KHALFA Aouda, Elimination de dérivés phénoliques par une dolomie modifiée, Thèse de doctorat en sciences, UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM, 2018.
- [3] AZIZ Radia, «Synthèse et caractérisation des catalyseurs de type pérovskite supporté sur silice», Mémoire de Master. UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI, TIZI-OUZOU, 2017.
- [4] Emilian Koller, «Génie Chimique», Aide –mémoire, 2ème édition (DUNOD)
- [5] Xun Wang. e. al, «Comparative study of MxOy (M=Cu, Fe and Ni) supported on dolomite for syngas production via chemical looping reforming with toluene,» Energy Conversion and Management 199, 2019.
- [6] Md Waliul Islam, «A review of dolomite catalyst for biomass gasification tar removal,» Fuel 267, 2020.
- [7] Mohamed AMRANE, «ANALYSE STADIALE DE LA "DOLOMIE DU CHEMARIKH"(AÏN OUARKA, MONT DES KSOUR», Mémoire de Magister, UNIVERSITE D'ORAN, 2011.
- [8] Mme ZIANE Samira, ETUDE DES EQUILIBRES DE COADSORPTION DE POLLUANTS PAR DES SOLIDES DOLOMITIQUES, Thèse de doctorat en sciences, UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM, 2015.
- [9] Mr Hedjem Lyes, Ifrah Mouloud, Reformage à sec du méthane sur des catalyseurs à base de nickel supportés par l'alumine .Effet de la méthode de préparation des catalyseurs sur leurs performances catalytiques, Mémoire de Master II, MOULOUD MAMMERI, TIZI-OUZOU, 2016.
- [10] YAHYI Nora, PREPARATION ET CARACTERISATION DES CATALYSEURS A BASE DE NICKEL – REACTIVITE CATALYTIQUE EN REFORMAGE SEC DU METHANE, Thèse de doctorat en sciences UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI, TIZI-OUZOU, 2019.
- [11] Serge DESPORTES, IMPREGNATION EN VOIE SECHE EN LIT FLUIDISE APPLICATION A LA SYNTHESE DE CATALYSEURS SUPPORTES, Thèse de DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE, 2005.
- [12] BECHOU Razika, SEDDI Khadidja, Déshydrogénation de l'éthanol par des métaux mixtes, Mémoire de Master. UNIVERSITE SAAD DAHLEB BLIDA, 2017.
- [13] Kingsley Otulugbu, Production of Ethanol from cellulose(SAWDUST), 2012.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [14] BENABDALLAH Fatima Zohra, BENDAOU Malika, Contribution à la production d'éthanol à partir des épluchures de pomme de terre, Mémoire de Master, TLEMCEN, 2016.
- [15] Mohamed Mahdi Kacimi, ANALYSE DU SECTEUR DE L'ÉTHANOL SELON LES PRINCIPES DU DÉVELOPPEMENT DURABLE, QUEBEC, 2008.
- [16] ir. Piet VISSER, ir. Bart FREDERIKS, ETUDE SUR LE DEVELOPPEMENT DE LA FILIERE "ETHANOL / GEL FUEL" COMME ENERGIE DE CUISSON DANS L'ESPACE "UEMOA", RAPPORT PROVISoire, Septembre 2006.
- [17] HASSAIN Chérifa, Contribution à l'étude des catalyseurs VOx/ZrO2 Application à la conversion de l'éthanol en acétaldéhyde, Mémoire de Master, UNIVERSITE SAAD DAHLEB BLIDA, 2020.
- [18] FAROUK Chaa, Production du bioéthanol. Analyse et modélisation par la loi de Michaelis-Menten, MOSTAGANEM, 2019.
- [19] Pr As. Youssef KHAYATI, L'ÉTHANOL, SA QUALITÉ ET SES UTILISATIONS EN PHARMACIE, Laboratoire de Pharmacie Galénique, Faculté de Médecine et de Pharmacie de Casablanca, UNIVERSITE HASSAN II.
- [20] Meersseman Arango, Hippolyte, Preparation of nano-sized beta zeolites aggregated by spray drying for bioethanol conversion, Faculté des bioingénieurs, UNIVERSITE CATHOLIQUE DE LOUVAIN, 2020.
- [21] Nurali Alaudini Alaudin, Pendeke Tafadzwa John, Contribution à la conversion catalytique de l'éthanol sur l'oxyde mixte Mg O- Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> et Mg O- Si O<sub>2</sub>, BLIDA, Département génie des procédés, 2019.
- [22] Mme Guetni.-Larass Lilia, Production de bioéthanol à partir de dattes de faible valeur marchande, BLIDA, 2014.
- [23] KLAUSGOLKA, Acetaldehyde, Institut de physiologie du travail de l'université de Dortmund, DORTMUND, ALLEMAGNE.
- [24] Stephan Jaenicke. e. al, «Highly efficient and robust Cu catalyst for non-oxidative dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde and hydrogen,» Journal of Catalysis, 2020.
- [25] MEKHLouFI Meriem, SOUFI El Batoul, Etude de l'effet de l'ajout de l'éthanol sur la quantité de l'acétaldéhyde formée lors de la combustion du benzène, OUM EL BOUAGHI, département de génie des procédés, 2013.
- [26] Bunjerd Jongsomjit. e. al, «Dehydrogenation of Ethanol to Acetaldehyde over Different Metals Supported on Carbon Catalysts,» Catalysts, 2019.
- [27] Farnaz Sotoodeh, Hydrogenation and Dehydrogenation Kinetics and Catalysts for New Hydrogen Storage Liquids, Thèse de doctorat, 2011.

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

---

- [28] STEPHAN PATRICK TONNER, THE COPPER-CATALYSED DEHYDROGENATION OF METHANOL, Thèse de doctorat .
- [29] Lei ZHANG, Catalyseurs à base de ruthénium pour la transformation des bio-alcools, Thèse de doctorat, Ecole doctorale des sciences de la matieres, du rayonnement et de l'environnement, LILLE, 2014.
- [30] Anne BIROT, Caractérisation de catalyseurs Rh et Ni/CexZr1-xO2 pour la production d'hydrogène par vaporeformage de l'éthanol, 2005.
- [31] Petr Chladek, Catalytic separation of Pure hydrogen from Synthesis Gas by an Ethanol Dehydrogenation / Acetaldehyde Hydrogenation Loop, Thèse de doctorat, 2007.
- [32] Bram De Maesschalck, Bio-ethanol dehydrogenation to acetaldehyde over PdZn/Mg(Al)Ox, Mémoire de Master, 2016.
- [33] Boni kakhuzwayo Mchlomakulu, PARTIAL OXIDATION OF ETHANOL OVER VANADIUM IRON ANTIMONATE CATALYSTS, Thèse de doctora, 2003.
- [34] Damien Dussol, Étude expérimentale et modélisation cinétique de la transformation d'éthanol en butadiène, Génie chimique, UNIVERSITE DE LYON, 2019.
- [35] Giuseppina Carotenuto, Innovative processes for the production of acetaldehyde, ethyl acetate and pure hydrogen by Ethanol, UNIVERSITY OF NAPLES "FEDERICO II", 2011.
- [36] Bunjerd. Jongsomjit, Jeerati Ob-eye, «Dehydrogenation of Ethanol to Acetaldehyde over Co/C Catalysts,» ENGINEERING JOURNAL, 2019.
- [37] Arthit Neramittagapong. e. al, «Acetaldehyde Production from Ethanol over Ni-Based Catalysts,» Journal science, 2007.
- [38] Guido Busca. e. al, «A study of ethanol dehydrogenation to acetaldehyde over copper/zinc aluminate catalysts,» Catalysis Today, 2019.
- [39] Roman Bulanek. e. al, «The effect of vanadium content and speciation on the activity of VOx/ZrO catalysts in the conversion of ethanol to acetaldehyde,» Applied Catalysis A, General, 2018.
- [40] Hayder Alalwan, «Conversion of ethanol to acetaldehyde using (NiO/Al2O3) as a catalyst,» Wasit Journall for Science & Medicine, 2011.
- [41] K. Gallucci, F. Paolini, L.D. Felice, C. Courson, P.U. Foscolo, A. Kiennemann, SEM analysis application to study CO2 capture by means of dolomite, Diffus. Fundam. 7 (2007) 5.1–5.11..
- [42] S. Gunasekaran, G. Angalaban, Thermal decomposition of natural dolomite, Bull. Mater. Sci. 30 (2007) 339–344..

## ***REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES***

---

- [43] Correia, Leandro Marques; Characterization and application of dolomite as catalytic precursor for canola and sunflower oils for biodiesel production, *Chemical Engineering Journal* 269 (2015) 35–43.
- [44] H.D. Lutz, H. Möller, M. Schmidt, Lattice vibration spectra. Part LXXXII. Brucitetype hydroxides  $M(OH)_2$  ( $M = Ca, Mn, Co, Fe, Cd$ ) – IR and Raman spectra, neutron diffraction of  $Fe(OH)_2$ , *J. Mol. Struct.* 328 (1994) 121–132.
- [45] Tamaddon F, Tayefi M, Hosseini E, Zare E (2013) Dolomite ( $CaMg(CO_3)_2$ ) as a recyclable natural catalyst in Henry, Knoevenagel, and Michael reactions. *J Mol Catal A* 366:36–42..
- [46] Olutoye M, Lee SC, Hameed BH. Synthesis of fatty acid methyl ester from palm oil (*Elaeis guineensis*) with  $K_y(MgCa)_2xO_3$  as heterogeneous catalyst. *Bioresour Technol* 2011;102:10777–83..
- [47] Simanjuntak FSH, Lim SR, Ahn BS, Kim HS, Lee H. Surfactant-assisted synthesis of MgO: characterization and catalytic activity on the transesterification of dimethyl carbonate with glycerol. *Appl Catal A Gen* 2014;484:33–8..
- [48] Srinakruang J, Sato K, Vitidsant T, Fujimoto K. Highly efficient sulphur and coking resistance catalysts for tar gasification with steam. *Fuel* 2006;85: 2419–26.
- [49] Norsahida Azri. Promotional effect of transition metals (Cu, Ni, Co, Fe, Zn)–supported on dolomite for hydrogenolysis of glycerol into 1,2-propanediol. *Arabian Journal of Chemistry* (2021) 14, 103047..
- [45] A. I. Rat'ko, A. I. Ivanets., Thermal Decomposition of Natural Dolomite, *Inorganic Materials*, 2011, Vol. 47, No. 12, pp. 1372–1377.
- [51] Hen Ohayon Dahan, Effect of surface acidity-basicity balance in modified  $ZnxZryOz$  catalyst on its performance in the conversion of hydrous ethanol, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 95 (2021) 156–169.
- [52] Olga V. Larinal, Karina V. Valihura, Catalytic performance of ternary Mg-Al-Ce oxides for ethanol conversion into 1-butanol in a flow reactor, *J Fuel Chem Technol*, 2021, 49(3), 347-358.
- [53] D.-V. N. V. Sonil Nanda, *Biorefinery of Alternative Resources: Targeting Green Fuels and Platform Chemicals*, 2020.
- [54] Nicolas Perciani de Moraes, Development of a new zinc oxide/tin oxide/carbon xerogel, *Materials Science and Engineering B* 269 (2021) 115183..

**Annexe 1 : Fiche technique de la dolomite.**

**CIMPROGETTI**  
LIME TECHNOLOGIES

Technological Test Laboratory

07/02/2013  
date

**Sample identification**  
Identificazjone carbone

Sample Protocol: 1433

Raw Material: Dolomite

Sample Name: \_\_\_\_\_

**PHYSICO-CHEMICAL ANALYSIS**

Analisi fisico-chimica

COMPONENTS	METHOD	FORMULA	%
Componenti	Metodi	Formula	
Loss on ignition	TM-01	Loi	47,69
Silicon dioxide	TM-10	SiO <sub>2</sub>	0,31
Aluminium oxide	TM-10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,11
Iron oxide	TM-10	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,06
Calcium oxide	TM-10	CaO	31,57
Magnesium oxide	TM-10	MgO	20,01
Sulphur trioxide	TM-12	SO <sub>3</sub>	
Sodium oxide	TM-13	Na <sub>2</sub> O	0,00
Potassium oxide	TM-13	K <sub>2</sub> O	0,00
Manganese oxide	TM-10	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000
Chromium	TM-10	Cr	0,000
Barium		Ba	0,000
Phosphorus	TM-10	P	
Tin	TM-10	Sn	
Strontium	TM-10	Sr	0,000
Sulphite		S	0,007
Halogens <small>(Fluorine, Chlorine, Bromine, Iodine)</small>	TM-14	F, Cl, Br, I	0,031
<b>TOTAL</b>			<b>99,79</b>
Water	TM-03	H <sub>2</sub> O	0,2
Carbonates (calculated as CO <sub>2</sub> )	TM-15	CO <sub>2</sub>	

**Raw material physico-mechanical tests**  
Testi fisico-meccanici della materia prima

Carbonate rock classification (Frolova, 1959)	Slightly calcareous dolomite
Mechanical degradation test TM-32 (%)	<2%
Dirt contents on stone TM-36 (%)	(Normal value <3%)
Density TM-34 (g/ml)	2,74 g/ml
Maximum moisture TM-35 (%)	1,18%
Expansion test @ 700°C (%)	(Normal value <3%)
Radioactive radiation (mR/h)	<0,01mR/h



**Annexe 3** : Exemple de calcul pour la préparation des catalyseurs

5 g de catalyseur à 5% du nickel supporté sur la dolomite contient 0.25 g du nickel et 4.75 g de la dolomite (voir le tableau II.1).

$$100\% \text{ Ni} \rightarrow 5 \text{ g de Ni}$$

$$5\% \text{ Ni} \rightarrow m = 0,25 \text{ g de Ni}$$

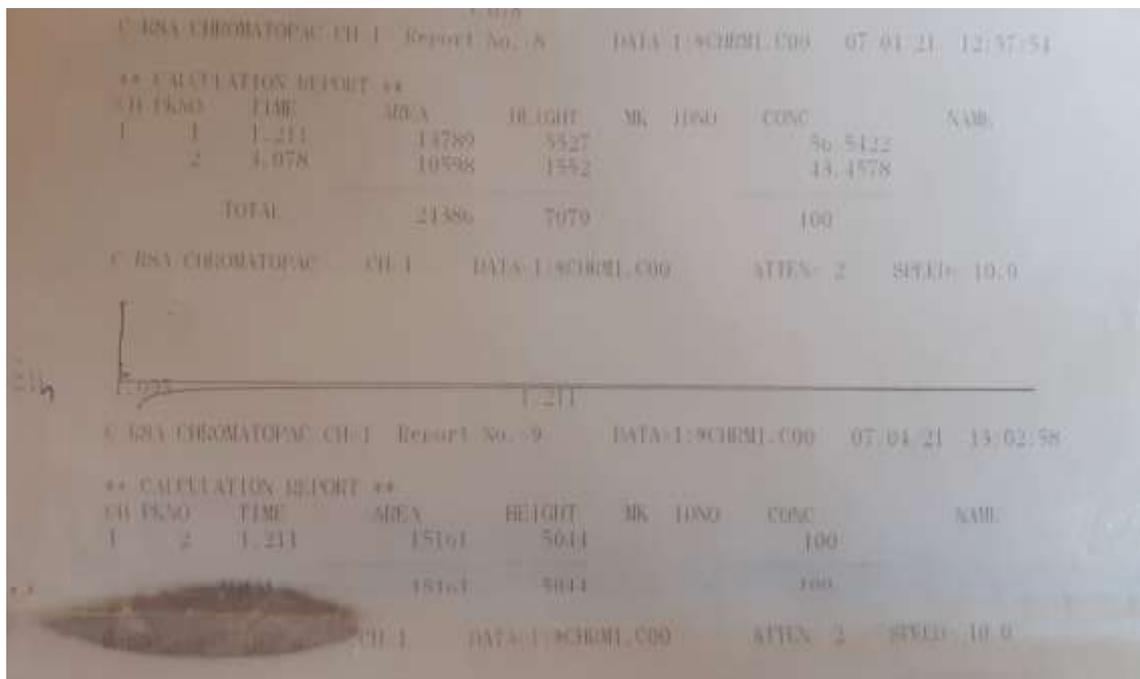
$$1 \text{ mole de Ni} \rightarrow 58,6934 \text{ g}$$

$$1 \text{ mole de Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 290,8 \text{ g}$$

$$58,6934 \text{ g de Ni} \rightarrow 290,8 \text{ g de Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$0,25 \text{ g de Ni} \rightarrow m = 1,24 \text{ g de Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

**Annexe 4 : chromatogramme de l'étalonnage de l'éthanol**



**Annexe 5 : chromatogramme de l'étalonnage de l'acétaldéhyde.**

