

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

UNIVERSITE 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 GENIE DES PROCEDES

Spécialité : **Génie Chimique**

Intitulé du mémoire

**CONVERSION DE L'ETHANOL SUR DES
CATALYSEURS OXYDE DE VANADIUM
SUPPORTE SUR DOLOMIE**

Présenté par :

AID WISSAM

ROUABAH SOUMIA

Encadré par :

Dr. BENOMAR SOUHILA

Co-encadré par :

Mr. GUETTACHE Abderrahmane

Année universitaire 2021/2022

Dédicace

Avec l'aide et la grâce du bon Dieu

Tout puissant est achevé ce modeste travail que

Je dédie :

Ma très chère mère, qui a œuvré pour ma réussite, par son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance.

Et mon père, pour son affection et son amour que Dieu le protège.

Je dédie également :

A mes chères sœurs « *Selma, Yasmine, Soukaina* ».

A mon binôme *Wissam* qui a été d'une grande patience.

A mes chères amies pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral.

Et toutes les personnes qui me sont chères.

Pour leur amour, patience et soutien, et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit possible,

Je vous remercie.

Dédicace

Je souhaite dédicacer ce mémoire à Madame «*Ben Omar Souhila*», qui en tant qu'encadreur, s'est toujours montré à l'écoute et très disponible tout au long de la réalisation de ce mémoire.

Je tiens à remercier très chaleureusement mes parents pour leur contribution, leur soutien et leur patience, merci mes parents.

Je n'oublie pas mes frères : «*Abdelkader* » et «*Bilel*», et mes sœurs : «*Khadija* » et «*Nesrine*» ainsi que leur enfant «*Rouaa*», merci de vos encouragements durant toutes ces années.

J'adresse mes plus sincères remerciements à toute ma famille, merci de votre amour et encouragement.

J'exprime mes remerciements à mes amies qui m'ont toujours soutenue et encouragée durant toute ma vie.

Enfin, je remercie ma sœur, mon amie et mon partenaire: «*Rouabah Soumia*» Pour sa patience, son amour et sa coopération pour accomplir ce travail modeste.

Merci à tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.

REMERCIEMENTS

Ce mémoire de master a été réalisé au sein du Laboratoire d'application énergétique d'hydrogène, et de génie chimique Faculté de Technologie de l'université de Blida1, sous la direction de Mme **BENOMAR Souhila**., à l'université de **SAAD DAHLEB BLIDA1**.

Nous tenons profondément à remercier tout d'abord **ALLAH** Seigneur de l'univers qui a prescrit que ce travail voie la lumière, et qui m'a donné le savoir, la volonté, la force et le courage pendant toute la période de ma vie et de mes études.

Nous voudrions tout d'abord remercier chaleureusement Madame **BENOMAR Souhila**, pour la qualité de son encadrement, pour sa disponibilité et sa simplicité dans sa présence, ses précieux conseils, ses longues discussions constructives et ses encouragements durant la période de préparation de ce mémoire.

Nous tenons également à remercier sincèrement monsieur **GUETTACHE Abderrahmane**, doctorant chercheur à l'université de Blida1. De nous avoir co-dirigé, pour les informations et la bibliographie qu'il nous a fournies, pour ses encouragements, son aide, et pour ses nombreux conseils.

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

Nous tenons à remercier en particulier **M^{me} N.TERADI KEBIR** Ingénieur du laboratoire d'analyse du département Génie des Procédés pour son aide et pour sa disponibilité.

Un grand merci à Nos amis (es) et collègues de la faculté des sciences et de l'université de Blida1 pour leur concours sympathique et leurs encouragements, pour leur aide et leur soutien.

الملخص

يهدف هذا العمل إلى دراسة تخليق وخصائص محفزات $VO_x / Dolomite$ وتطبيقها كمحفز لنزع الهيدروجين من الإيثانول إلى أسيتالديهيد. يستخدم الدولوميت القائم على MgO المكلس عند 500 درجة مئوية و 800 درجة مئوية كدعم تحفيزي لإعداد المحفزات على أساس أكسيد الفاناديوم VOX / الدولوميت عن طريق التثريب الرطب. تتميز هذه المواد الصلبة بتقنيات حيود الأشعة السينية (XRD). يتضح أن معدل الفاناديوم المشبع هو عامل محدد للخصائص الأساسية وخواص الأكسدة والاختزال للمحفز الناتج. يتضح أيضاً أن نزع الهيدروجين من الإيثانول يمكن أن يؤدي إلى إنتاج الأسيتالديهيد تحت ظروف درجة حرارة التفاعل العالية. المحفز المحضر على دعم V / DoI عند 15٪ يعرض أداءً أفضل في نزع الهيدروجين من الإيثانول. الكلمات المفتاحية: أكسيد الفاناديوم ، الدولوميت ، الإيثانول ، نزع الهيدروجين ، الأسيتالديهيد.

RESUME

ce travail vise à étudier la préparation, les caractéristiques des catalyseurs $VO_x/Dolomie$ et l'application comme catalyseur de déshydrogénation de l'éthanol en acétaldéhyde.

La Dolomie à base de MgO calciné à 500°C et à 800°C est utilisée comme support catalytique pour la préparation des catalyseurs à base d'oxyde de vanadium $VO_x/Dolomite$ par imprégnation humide. Ces solides sont caractérisés par les techniques de diffraction des rayons X (DRX) .

On montre que le taux de Vanadium imprégné est un facteur déterminant sur les propriétés basiques et redox du catalyseur résultant. On montre également que la déshydrogénation du l'éthanol peut conduire à la production d'acétaldéhyde dans des conditions de température élevée de réaction. . Le catalyseur préparé sur le support V/DoI à 15% présente meilleures performances dans la déshydrogénation du l'éthanol.

Mots clés : Oxyde de vanadium, Dolomie, L'éthanol, Déshydrogénation, Acétaldéhyde.

ABSTRACT

Ethanol is one of the renewable energy sources, which can be easily produced by fermentation of biomass such as sugarcane, this work aims to study the preparation, characteristics of VOx/Dolomite catalysts and application as catalyst for the dehydrogenation of ethanol into acetaldehyde.

Dolomite based on MgO calcined at 500°C and 800°C is used as a catalytic support for the preparation of catalysts based on vanadium oxide VOX/Dolomite by wet impregnation. These solids are characterized by X-ray diffraction (XRD) techniques.

It is shown that the rate of vanadium impregnated is a determining factor on the basic and redox properties of the resulting catalyst. It is also shown that the dehydrogenation of ethanol can lead to the production of acetaldehyde under high reaction temperature conditions. . The catalyst prepared on the V/Dol support at 15% exhibits better performance in the dehydrogenation of ethanol.

Keywords: Vanadium oxide, Dolomite, Ethanol, Dehydrogenation, Acetaldehyde.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
I.1. Généralités	2
I.1.1. Les catalyseurs solides	3
I.1.2. Classification des catalyseurs solides	4
I.1.3. Recherche d'un nouveau catalyseur	5
I.1.4 Rappels des propriétés d'un catalyseur	5
I.1.5 Méthodes et Préparation des catalyseurs	6
I.1.5.1 Méthode d'imprégnation	6
I.1.5.2 Méthode de co-précipitation	7
I.1.5.3 Méthode de précipitation	7
I.1.6. L'utilisation des oxydes métalliques comme catalyseur	8
I.1.7. Les catalyseurs supportés	9
I.2. La Dolomie	9
I.2.1. Généralités	9
I.2.2. Classification des dolomites	10
I.2.3. Application industriels	11
I.2.4. Propriétés physico Chimiques	11
I.3. Généralités sur vanadium	12
I.3.1. Structures moléculaires des oxydes de vanadium a l'état solide	12
I.3.2. Le dioxyde de vanadium	13
I.3.3. Oxydes métallique supportés avec des propriétés redox : le vanadium supporté	15
I.4. Le bio éthanol	18
I.4.1. Définition	18
I.4.2. Procédes de fabrication de bio éthanol	18
I.4.3. Utilisation	19
I.4.4. Production mondiale	19
I.5. L'éthanol	19

SOMMAIRE

I.5.1.Présentation de la molécule d'éthanol	19
I.5.2.Proprietes physiques de l'éthanol	20
I.5.3.Propriétés chimiques	20
I.5.4.Utilisation industriels de l'éthanol	21
I.6.Généralites sur l'acétaldéhyde	21
I.6.1 Caractérisation de l'acétaldéhyde	22
I.7.Synthèse bibliographique	23
CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES	
II.1.Introduction	25
II.2.Préparation et caractérisation des catalyseurs	25
II.2.1.Préparation de Dolomite	25
II.2.2.Préparation de support	25
II.2.3.Préparation d'oxyde de vanadium	26
II.3.Synthèse des catalyseurs	26
II.3.1.La synthèse de catalyseur par la méthode d'imprégnation	26
II.4. Technique de caractérisation physico-chimique des catalyseurs	27
II.4.1.Diffraction des rayons X (DRX)	27
II.5. Tests catalytiques	28
II.5.1. Analyse par Chromatographie en phase gaz(CPG)	28
II.6.1. Dispositif expérimental	28
II.5.2. Conditions des tests catalytique	28
II.5.3. Dispositif expérimental	29
Traitement des résultats chromatographiques	30
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION	
III.1Caractérisation des catalyseurs	32
III.1.1.La diffraction des rayons X (DRX) des dolomies calcinés à 500°C et calciné à 800°C	32
III.2.Résultats des tests catalytiques dans la conversion de l'éthanol	33
III.2.1.Etude l'activité catalytique	33

SOMMAIRE

III.2.2L'effet de pourcentage de vanadium	40
CONCLUSION GENERALE	42
REFERENESES BIBLIOGRAPHIQUE	43
ANNEXE	46

LISTE DES ABREVIATIONS

AcH : L'acétaldéhyde

CPG : chromatographie en phase gazeuse

DOH : déshydrogénation oxydante ou oxydés de hydrogénation

DRX : Diffraction des rayons X

Dol : La dolomite

Dol.800 : la dolomite calcinée à 800°C

Dol.500 : La dolomite calcinée à 500 °C

LISTE DES TABLEAUX

TableauI.1 : Classification des catalyseurs solides.	4
TableauI.2 : Propriétés générales des composantes du VO_2 .	14
TableauI.3 : Processus catalytiques industriels utilisant les oxydes de vanadium.	17
TableauI.4 : Propriétés physiques de l'éthanol.	20
TableauII.1 : Caractéristique du produit chimique utilisé lors de différentes préparations.	25
TableauII.2 : Les quantités des produits utilisées dans la synthèse des catalyseurs.	26
TableauII.3 : Liste de composition de lors temps de rétention.	30
TableauIII.1 : Résultats des tests catalytiques.	33

LISTE DES FIGURES

Figure I.1. La dolomie a l'état rocheux.	10
Figure I.2. Structure de V_2O_5 cristallin	12
Figure I.3. L'importance de vanadium dans les catalyseurs supportés a base d'oxydes de métaux	14
Figure I.4. La représentation de la formule structurale de la molécule de l'éthanol en deux formes différentes.	20
Figure II.1. La synthèse des catalyseurs par la méthode d'imprégnation humide.	27
Figure II.2. Schéma du montage expérimental de test catalytique.	29
Figure III.1. Spectres DRX de la dol.500 (A) et dol.800 (B).	32
Figure III.2. : Variation du taux de conversion de l'éthanol en fonction de la température de réaction du catalyseur 2% Calciné à 500°C.	34
Figure III.3. La sélectivité en acétaldéhyde en utilisant 2%de vanadium sur la dolomite calciné à 500° en fonction de taux de conversion.	34
Figure III.4. Variation du taux de conversion de l'éthanol en fonction de la température de réaction de catalyse 6% Calciné à500°C.	35
Figure III.5. La sélectivité en acétaldéhyde en utilisant 6%de vanadium sur la dolomite calciné à 500° en fonction de taux de conversion.	35
Figure III.6. Variation du taux de conversion de l'éthanol en fonction de la température de réaction de catalyse 15% Calciné à500°C.	36
Figure III.7. : La sélectivité en acétaldéhyde en utilisant 15%de vanadium sur la dolomite calciné à 500° en fonction de taux de conversion.	36
Figure III.8 : Variation de la conversion de l'éthanol en utilisant 2% de vanadium sur la dolomite calciné à 800°des différentes températures de réaction.	37

LISTE DES FIGURES

- Figure III.9 :** la sélectivité en acétaldéhyde en utilisant 2% de vanadium sur la dolomite calciné à 800° en fonction de taux de conversion. 37
- Figure III.10 :** Variation de la conversion de l'éthanol en utilisant 6% de vanadium sur la dolomite calciné à 800° des différentes températures de réaction. 38
- Figure III.11 :** la sélectivité en acétaldéhyde en utilisant 6% de vanadium sur la dolomite calciné à 800° en fonction de taux de conversion. 38
- Figure III.12 :** Variation de la conversion de l'éthanol en utilisant 15% de vanadium sur la dolomite calciné à 800° des différentes températures de réaction. 39
- Figure III.13 :** la sélectivité en acétaldéhyde en utilisant 15% de vanadium sur la dolomite calciné à 800° en fonction de taux de conversion. 39
- Figure III.14 :** Variation de la conversion de l'éthanol en fonction de pourcentage de vanadium calciné à 500°. 40
- Figure III.15 :** Variation de la conversion de l'éthanol en fonction de pourcentage de vanadium calciné à 800°. 40

Introduction générale

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 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.

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 des groupes hydroxyles de surface. [1]

Parmi les oxydes de métaux de transition (ZrO_2 , Fe_2O_3 , Mn_2O_3), les catalyseurs d'oxyde de vanadium ont été étudiés par plusieurs auteurs dans l'oxydation de l'éthanol.

L'éthanol est utilisé dans l'industrie chimique comme composé de départ dans la synthèse de plusieurs produits où il sert comme matière première pour la fabrication de divers composés, tel que l'acétaldéhyde, l'acide acétique, le butanol, le butadiène, l'hydrogène, ...

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, l'anhydride acétique, l'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. [2]

L'objectif de ce travail est l'utilisation de la dolomite comme support catalytique calciné à différentes températures. Ce support est imprégné par le vanadium à différents pourcentages massiques pour obtenir des catalyseurs $\text{VO}_x/\text{Dolomite}$. 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

Chapitre 2 : Comporte la partie expérimentale dans laquelle on exposera les méthodes de préparation, les techniques de caractérisations et les conditions des tests catalytiques.

Chapitre 3 : est consacré aux résultats et discussions qui sera suivi par une conclusion générale.

I.1 Généralités :

En chimie, un **catalyseur** est une substance qui augmente la vitesse d'une réaction chimique, il participe à la réaction mais il ne fait partie ni des produits, ni des réactifs et n'apparaît donc pas dans l'équation-bilan de cette réaction [3].

Un catalyseur est dit **homogène** lorsqu'il ne forme qu'une seule phase avec les réactifs. Jouant son rôle de catalyse, il est consommé lors de la première étape de la réaction, puis il est restitué sous sa forme initiale. Il n'apparaît donc pas dans la réaction globale [4].

On distingue deux catégories de catalyseurs homogènes, selon qu'il s'agit de :

- acides ou bases. On la qualifie de catalyse homogène acido-basique.
- oxydants ou réducteurs. On la qualifie de catalyse homogène oxyde-réductrice.

Un catalyseur hétérogène : Sur le plan fondamental, on considère un catalyseur comme un composé chimique capable d'exercer sur l'évolution d'une transformation thermodynamiquement possible, un effet accélérateur et un effet d'orientation ; il doit de surcroît se retrouver inaltéré à la fin de la réaction dont il ne peut, par conséquent, modifier l'équilibre thermodynamique.

Lorsque le catalyseur est soluble dans le milieu réactionnel, la catalyse impliquée est homogène ; lorsque le catalyseur constitue une phase distincte de la phase réactionnelle, la catalyse correspondante est qualifiée d'hétérogène ; dans la majorité des cas que recouvre la catalyse hétérogène, est généralement un catalyseur à l'état solide alors que la phase réactive est soit une solution, soit un gaz « catalyse par contact ». Ce type de catalyse est extrêmement important pour l'industrie [5].

En catalyse de contact, la réaction se déroule entre réactifs adsorbés à la surface du catalyseur. Le cycle catalytique comporte cinq étapes consécutives qui peuvent avoir une influence plus ou moins importante sur la vitesse globale de la transformation.

- ❖ Diffusion des réactifs sur le catalyseur.
- ❖ Adsorption des réactifs sur le catalyseur.
- ❖ Interaction en surface des réactifs adsorbés.
- ❖ Désorption des produits de la surface du catalyseur.

- ❖ Diffusion des produits quittant la surface vers le milieu entourant le catalyseur.

Les étapes 1 et 5 correspondent à des processus physiques de transfert de matière vers le grain du catalyseur et à l'intérieur de ce grain généralement poreux ; les étapes 2, 3 et 4 correspondent à des phénomènes chimiques dont l'ensemble constitue la transformation chimique proprement dite [6].

I.1.1 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'hydrogèneolyse.

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 modifie pas la conductivité électrique ; on les nomme oxydes isolants [7].

Particularités des catalyseurs solides :

Les catalyseurs solides utilisés dans l'industrie sont constitués essentiellement par un centre actif ou composant actif, un support et les promoteurs. La catalyse étant un phénomène de surface, l'activité du site 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.

I.1.2 Classification des catalyseurs solides :

Tableau I.1 : Classification des catalyseurs solides [8]

CLASSES DE SOLIDES	FAMILLES DE REACTION	EXEMPLES
Métaux (conducteurs)	Hydrogénations Déshydrogénations Hydrogénolyses Oxydations (synthèse de NH₃)	Fe ,Co ,Ni, Ru,Rh,Pd Ir,Pt Ag,Cu ,Zn
Oxydes sulfures métallique (semi-conducteurs)	Oxydations Réductions Déshydrogénations Cyclisations Hydrogénations Désulfurations désazotations	NiO,CuO,Zno CoO ,Cr₂O₃ V₂O₅, MoO₃ ,ect WS₂,MoS₂ Ni₃S₂,Co₉S₈
Oxydes isolants et acides	Hydratations Déshydratations Isomérisations Polymérisations Alkylation Cracking ect	Zéolites échangées SiO₂_Al₂O₃ SiO₂_MgO Al₂O₃+(Cl ou F) Acides supportés ect.

La durée de vie d'un catalyseur solide (activité/ et ou sélectivité) est limitée par celle de ses centres actifs. Parmi les causes les plus fréquentes concernant la désactivation, on citera

- L'attrition, c'est à dire la chute de l'aire spécifique par coalescence des grains avec, comme effet, la disparition progressive de la porosité provoquée par une température trop élevée [9].

L'empoisonnement du catalyseur se produit lorsqu'on introduit accidentellement dans le milieu, un corps, dit « poison », dont les molécules sont très fortement adsorbées par les centres actifs, qui se trouvent ainsi bloqués

- L'encrassement du catalyseur est observé lorsqu'une réaction secondaire forme à sa surface des produits indésirables de grande masse moléculaire. L'empoisonnement et l'encrassement sont considérés comme réversibles.

I.1.3 Recherche d'un nouveau catalyseur

- La chimie du solide a fait d'énormes progrès ces dernières années qu'il est à priori aisé de choisir des produits d'addition "prometteurs". Cependant, comment obtenir un catalyseur à partir de ces solides? Quel cheminement exige cette recherche?
- Les qualités principales d'un catalyseur sont:
- l'activité, la sélectivité et la stabilité.
- Pour qu'un solide soit utilisable il faut, que ces trois qualités coexistent pratiquement, qu'elles soient supérieures ou égales à celles des catalyseurs en service actuellement dans l'industrie et que l'on arrive à le produire de façon économique.

I.1.4 Rappels des propriétés d'un catalyseur:

Parmi les propriétés que doit posséder un catalyseur, on distingue les propriétés fondamentales, dites qualités principales, qui sont: l'activité, la sélectivité et la stabilité; et les propriétés dites secondaires telles que: la régénérable, la reproductivité et les caractéristiques morphologiques, mécaniques et thermiques. [10].

❖ L'activité:

Pour une réaction donnée, l'activité d'un catalyseur est la vitesse de cette réaction. Cette vitesse peut être rapportée à l'unité de masse du catalyseur ou à l'unité de surface du catalyseur. Selon le cas, on parle d'activité spécifique (mole/h.g) ou d'activité intrinsèque (mole/h.m²). Lorsque l'expression de la vitesse est connue, la vitesse est caractérisée par la valeur de la constante de vitesse globale: dans le cas contraire, cette activité peut s'exprimer en termes de conversion.

Une grande activité se traduit par:

- une production élevée,
- un réacteur de faible volume,
- la mise en œuvre d'une faible quantité de catalyseur.

❖ La sélectivité:

Une bonne sélectivité permet d'obtenir de bons rendements du produit désiré en inhibant les réactions parasites.

La texture du catalyseur et la répartition poreuse, par une plus ou moins grande diffusion interne dans les pores, peuvent faire varier la sélectivité.

❖ **La stabilité:**

La stabilité traduit l'évolution du catalyseur dans le temps. La stabilité est parfois liée à la sélectivité puisque le dépôt de coke par exemple, est la conséquence d'une mauvaise sélectivité.

D'autres critères essentiels doivent aussi être pris en compte tels que :

- le prix de revient,
- la reproductibilité.

I.1.5 Méthodes et Préparation des catalyseurs :

Les catalyseurs solides sont aujourd'hui des produits très élaborés, souvent très complexes, obtenus à partir de produits chimiques commercialement disponibles ; la majeure partie des catalyseurs industriels sont préparés selon un enchaînement donné qu'on peut regrouper selon trois grandes catégories caractérisées par la nature des produits obtenus

- les catalyseurs massiques;
- les catalyseurs imprégnés sur supports préformés ;
- les catalyseurs malaxés-agglomérés.

La synthèse d'un catalyseur se fait en deux étapes: la préparation du précurseur suivie de sa réduction. Il existe plusieurs méthodes de préparation d'un catalyseur supporté selon la nature du support et celle du produit recherché. Chaque procédé de synthèse présente des avantages et des inconvénients. Les techniques les plus répandues sont : la méthode d'imprégnation, Co-précipitation et précipitation.

I.1.5.1 Méthode d'imprégnation

Le principe de cette méthode d'imprégnation pendant une certaine période consiste à effectuer un mouillage d'un support solide avec une solution de sel métallique appelée précurseur, [11] suivi du séchage et de la calcination.

Selon le rapport volume de la solution contenant le précurseur au volume poreux, deux méthodes peuvent être distinguées :

- **Le mouillage sans interaction** ou « incipient – witness ». Dans cette méthode le volume de la solution du précurseur est inférieur au volume poreux du

support.

- **Le mouillage avec interaction** ou « wet-soaking ». Ici le volume de la solution contenant le précurseur est supérieur à celui des pores du support.[12].

I.1.5.2 Méthode de Co-précipitation

Quand la charge en métal dépasse 10-15%, la méthode de Co-précipitation est préférée. Elle consiste à mélanger en solution un sel métallique à un composé se convertissant en support. Les résidus sont des précipités (hydroxydes, silicates, nitrates, carbonates,...), qui se transforment en oxyde après lavage et calcination [12].

I.1.5.3 Méthode de précipitation

Dans la méthode de précipitation la solution contient un support en poudre et un sel métallique. Ceux-ci réagissent pour donner un hydroxyde ou un carbonate sur les particules du support. Des petites particules de dispersion uniforme se forment sur la surface du support. Par contre, la croissance rapide en solution mène à une distribution non homogène des cristallites. Ce phénomène peut être évité par un ajout contrôlé de base avec une bonne agitation du milieu [13].

Ces procédés nécessitent une série de différentes opérations unitaires dont les principales sont:

- la séparation,
- la calcination,
- la mise en forme.

▪ La séparation

La décantation, filtration, centrifugation et lavage : ces techniques permettent la séparation de solides à partir d'une solution mère. La technique choisie dépendra de la taille des particules.

▪ Le séchage :

il permet d'éliminer le solvant, le plus souvent l'eau, des pores du solide. Là encore, cette étape sera facile dans le cas d'une précipitation et plus compliquée avec un gel et surtout avec un floculat car il présente une forte teneur en eau (supérieure à 90% dans certains cas).

▪ **La calcination**

La calcination correspond à un traitement thermique effectué après le séchage et permet, selon les cas, l'activation ou la réduction du précurseur métallique. Les paramètres réactionnels de cette étape sont la durée, la température atteinte et la nature de l'atmosphère ambiante. Ils peuvent avoir un effet non négligeable sur la dispersion des éléments actifs. La calcination peut être dans certains cas accompagnée d'une étape d'activation/réduction.

▪ **La mise en forme**

Par la technique de préparation de catalyseur dite « en masse » le produit obtenu se présente sous forme d'une poudre constituée d'un mélange de fines particules. Son utilisation en catalyse à l'échelle industrielle nécessite une étape de mise en forme qui sert à modifier la taille des grains du catalyseur. Cette opération peut être mise en œuvre selon trois procédés : la granulation, le compactage, l'extrusion.

I.1.6 L'utilisation des oxydes métalliques comme catalyseur

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, tellure ou le phosphore.

A côté des principaux composants qui composent la phase active, ils contiennent une large gamme de petites quantités d'additifs [1]. 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 [1]

La présence d'un support est d'intérêt économique afin de réduire la quantité de la phase catalytique Zn modifiant l'exposition de ces sites et modifier leur nature par interaction avec le support [1]. Comme il a été proposé auparavant [14], la classe des matériaux catalytiques d'oxydes métalliques mixtes consiste en nombreux arrangements d'oxydes métalliques différents.

I.1.7 Les catalyseurs supportés

a) Définition

Un catalyseur supporté se présente sous la forme d'un solide finement divisé. Il comporte une matrice (ou support) inorganique servant d'ossature qui contient la phase active. Il s'agit donc d'un assemblage d'au moins deux matériaux solides non miscibles mais ayant une forte capacité d'adhésion et formant un matériau composite. C'est la phase active qui va catalyser une réaction chimique en la facilitant tout en se retrouvant intacte à l'issue celle-ci [15]

b) Intérêts

L'association des deux composantes d'un catalyseur supporté, dont les qualités respectives se complètent, permet d'obtenir un matériau aux performances améliorées.

L'utilisation d'un support pour la phase active entraîne plusieurs avantages. En effet, en fixant la substance active au sein du support, l'agglomération des espèces métalliques est réduite. De plus, il est beaucoup plus facile de récupérer un catalyseur à la fin d'une réaction catalytique lorsqu'il est supporté.

c) Contraintes :

Le matériau catalytique préparé devra répondre à certaines exigences concernant les éléments actifs :

- leur répartition en tailles
- leur dispersion au sein du support.

Le but est donc d'obtenir une surface active la plus grande possible avec une très faible teneur en métal et donc une très petite taille des éléments. Il est à noter que ceci sera d'autant plus vrai que les métaux concernés seront des métaux nobles (Rh, Pd, Pt, Ir,...) lesquels sont assez coûteux. [15].

I.2 La Dolomie :

I.2.1 Généralités

La dolomie est un minéral double de carbonates de calcium et de magnésium (CaCO_3 , MgCO_3), (figure I.1). Son nom vient de celui du géologue et minéralogiste français, Déodat de Dolomieu, qui l'a identifié au 18^e siècle. Théoriquement, le minéral contient 54,3 % de CaCO_3 et 45,7% de MgCO_3 [16].



Figure I.1: La dolomie à l'état rocheux.

La dolomie est formée soit par précipitation directe des solutions riches en magnésium, d'où la dolomie primaire, soit par imprégnation des roches calciques par des eaux très salines riches en magnésium, d'où la dolomie secondaire. La formation de la dolomie par précipitation sous conditions normales est rare, par suite on pense que la plus part des dépôts sont du type secondaire [16]. La dolomie est souvent associée à des impuretés tels que : SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , Na_2O , SO_3 plus de traces de d'autres oxydes. Elle est souvent rose, incolore, blanche, jaune, grise ou marron [16].

I.2.2 Classification des dolomites

- **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 côtiers des pays chauds [2].
- **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 (CaCO_3) est transformé en carbonate double de calcium et de magnésium par remplacement de la moitié des ions Ca^{2+} par des ions Mg^{2+} [2].
- **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 rhomboédrique sont isolées et accompagnées des particules détritiques corrodé[2]

I.2.3 Applications industrielles

La dolomie est un minéral industriel très important, utilisé dans les domaines suivants [17-18-19]

- Réfractaires (Aciérie, fours à ciments,...)
- Bétons et ciments
- Pâtes à dents
- Verres et verres optiques à haute réfractivité
- Plastiques
 - Cosmétiques
 - Industrie pharmaceutiques

I.2.4 Propriétés physicochimiques

1) Propriétés Physique:

Poudre blanche

Odeur : sans odeur.

Dureté: 3,5 à 4 à l'échelle Mohs.

Masse volumique: de 2,7 à 2,8 g/cm²

Oxydation: non oxydable.

Solubilité: Soluble dans les acides, insoluble dans l'eau

Mobilité: solide non volatile

Ecotoxicité: toxicité négligeable, aucune toxicité pour la terre, les plantes, 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⁺⁺ (CO₃)₂.

Avec: A⁺⁺: calcium (Ca²⁺) et B⁺⁺: magnésium (Mg²⁺)

Porosité: le remplacement de carbonate de calcium par le magnésium conduit à une certaine porosité, en raison de son faible volume molaire [2].

2) Propriétés chimique

L'interaction dolomite-eau produit un phénomène de précipitation; la précipitation de la dolomite dans l'eau se produit selon la réaction suivante: $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$

I.3 Généralités sur le vanadium

Le Vanadium, symbole V, Numéro atomique 23 est un métal pas très abondant, blanc argenté, de masse atomique 50,9 et de densité $d = 6$. Il est de structure cubique centrée, il s'oxyde au-delà de 900°C mais il est très stable à température ordinaire. Il fait partie des métaux de transition. Ses états d'oxydations varient de 2 à 5, et ce fait il est responsable de son utilisation comme espèce active dans plusieurs réactions de la catalyse hétérogène [20].

I.3.1 Structures moléculaires des oxydes de vanadium :

La configuration électronique du vanadium est $[\text{Ar}] 3d^3 4s^2$. Les principaux états d'oxydation sont +2, +3, +4 et +5 ; ils sont caractérisés comme suit :

- V^{5+} (d^0) peut être dans un environnement tétraédrique (VO_4), pentaédrique (VO_5) et octaédrique (VO_6), il a tendance à former des polyoxanions.
- V^{4+} (d^1), il est également stable et présent dans la coordination pyramidale à base carré ou pseudo octaédrique comme un cation isolé.

D'autres états d'oxydation comme V^{3+} (d^2) et V^{2+} (d^3) sont moins stables et sont présents seulement sous les conditions réductrices. Les oxydes de vanadium se trouvent Structures des oxydes de vanadium en milieux aqueux .

Les états d'oxydation les plus importants dans une solution aqueuse sont V^{5+} et V^{4+} . Les espèces spécifiques des oxydes de vanadium qui peuvent exister dépendent du pH de la solution et de la concentration des oxydes[21]. Les espèces V^{2+} et V^{3+} sont instables et sont oxydés respectivement par l'eau et l'air. Les espèces V^{2+} ne sont pas très connus tandis que les espèces V^{3+} sont présentes sous forme hexa-aqua dans des solutions acides [22].

❖ Structures des oxydes de vanadium à l'état solide

Les principaux oxydes de vanadium sont V_2O_5 , VO_2 , V_2O_3 et VO . Dans ces oxydes, l'état d'oxydation du vanadium décroît respectivement de +5 à +2. Il existe d'autres oxydes de vanadium moins stables de formule générale V_nO_{2n-1} tels que : V_3O_5 , V_4O_7 et V_7O_{13} .

a) Le pentoxyde de vanadium V_2O_5

Le pentoxyde de vanadium V_2O_5 est un oxyde acide de couleur rouge-orange dans lequel les cations de vanadium sont présents en octaèdres déformés. La structure de V_2O_5 est souvent approchée à des rubans en zig zag formant des pyramides à base carrée de VO_5 comme la montre la figure I.1. Par conséquent, une unité d'oxyde de vanadium se compose d'une liaison courte $V=O$ et quatre liaisons $V-O$ [23]. Le pentoxyde de vanadium cristallise dans une structure orthorhombique. Il est légèrement soluble dans l'eau, conduisant à une solution jaune pâle. Il se dissout également dans $NaOH$ pour donner des solutions incolores des ions de vanadates $(VO_4)^{3-}$. Par ailleurs, dans des milieux très acides, on a la formation des ions dioxovanadium (VO_2^+) [24]

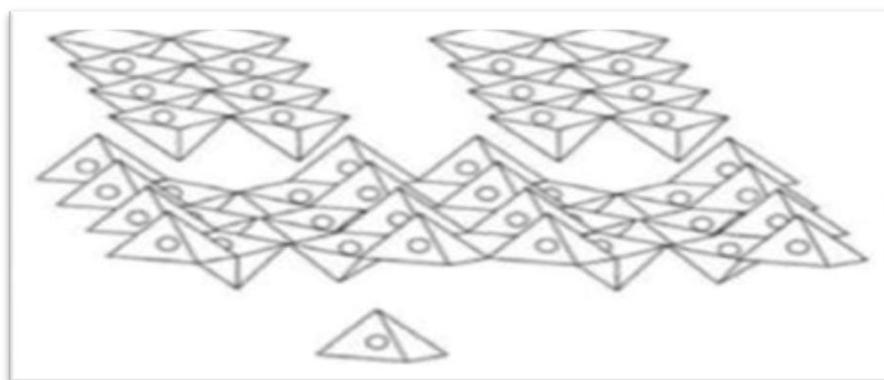


Figure I.2: Structure de V_2O_5 cristallin.

I.3.2 Le dioxyde de vanadium

❖ Le vanadium et ses différents oxydes

L'utilisation du vanadium est justifiée par ses propriétés mais aussi par sa relative abondance sur terre, le tableau I.1 et résume certaines de ces propriétés. Il possède une large gamme d'oxydes montrés sur le tableau I.2 et figure I.1 allant des oxydes

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LA CATALYSE ET LES CATALYSEURS

métalliques (V_7O_{13}) aux oxydes isolants (V_2O_5) en passant par un groupe d'oxydes qui transitent d'un état à un autre selon des températures variant de 70 à 430K.[25]

Tableau I.2: Propriétés générales des composantes du VO_2

Symbol chimique	Numéro atomique	Masse molaire	Configuration électronique
V	23	50,94 g/mol	$3d^3 4s^2$
O	8	15,99 g/mol	$2s^2 2p^4$

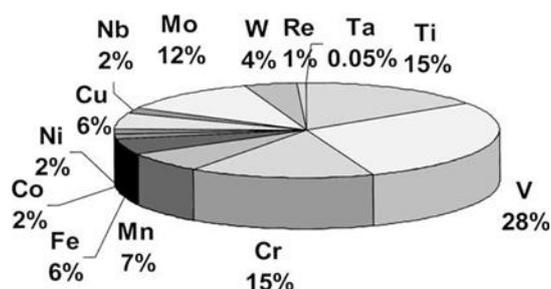


Figure I.3 : L'importance de vanadium dans les catalyseurs supportés à base d'oxydes de métaux

Les structures de surface de vanadium supporté sur différents oxydes sont très différentes de celui de vanadium massif. Les oxydes massifs ne peuvent généralement pas être utilisés dans les procédés industriels, car ils confèrent de pauvre stabilité thermique et résistance mécanique au catalyseur.

Les connaissances fondamentales sur la chimie des oxydes de vanadium supportés est d'une importance clé dans la catalyse hétérogène et les outils spectroscopiques sont nécessaires pour construire cette connaissance. [26]

L'existence de différents oxydes de vanadium sur différents supports a été l'objet de plusieurs études. En général, l'influence des paramètres telles que la méthode de préparation, la nature du support, la teneur en phase active, et le traitement thermique (calcination après imprégnation) peut influencer fortement sur la surface et les propriétés catalytiques de systèmes d'oxyde de vanadium supporté. [27]

I.3.3 Oxydes métallique supportés avec des propriétés redox : Le vanadium supporté

Les oxydes de vanadium supporté ont été signalés comme des catalyseurs sélectifs dans plusieurs réactions catalytiques. Plus récemment, certains d'entre eux ont également été proposés comme catalyseurs sélectifs dans les réactions d'ODH [1].

Les avantages que présentent ces oxydes métalliques supportés sont : une plus grande résistance mécanique, une meilleure stabilité thermique et une surface spécifique plus grande. Toute fois, le comportement catalytique de l'oxyde de vanadium supporté est modifié par la nature du support oxyde métallique et le chargement de vanadium [1]. En fait, les catalyseurs à base d'oxyde de vanadium supportés sur divers oxydes montrent des résultats prometteurs pour l'ODH des alcanes C₂-C₄.

La performance catalytique des catalyseurs oxyde de vanadium supporté l'ODH des alcanes dépend de la nature du support, la procédure de préparation et le changement en vanadium.

La nature acido-basique ainsi que le caractère redox sont les facteurs les plus importants qui affectent la performance des catalyseurs d'oxydation sélective [1]

Les catalyseurs contenant du vanadium supporté sont des systèmes d'oxyde complexe montrant une surface intéressante et des propriétés catalytiques qui dépendent de divers facteurs.

Les plus importants comprennent la méthode de préparation, traitement thermique, chargement en V₂O₅ présence d'additifs de métaux alcalins, la nature du support et son interaction avec le vanadium déposé. D'autre part, les produits de la réaction catalytique telle-que l'eau peut considérablement affecter les propriétés des catalyseurs au vanadium supporté. Tous ces facteurs jouent un rôle essentiel dans la formation et la stabilité de la surface VO_x hétérogène et sont déterminants pour l'activité catalytique [1]

Il a été généralement reconnu que le caractère acide-base et les propriétés redox sont deux des principaux facteurs régissant la catalyse des oxydes métalliques [1]. Ces facteurs sont souvent traités séparément dans la catalyse des oxydations en hydrocarbures. Dans la plupart des cas, les propriétés redox sont étroitement liées à

l'activité catalytique, tandis-que la nature acide-base est habituellement liée à la sélectivité du produit [1].

Les oxydes métalliques ayant des oxygènes du réseau amovibles, des liaisons M-O appropriés, et une structure hôte appropriée, doivent également présenter des propriétés redox, afin de devenir utile soit dans un procédé d'oxydation cyclique ou un procédé d'oxydation catalytique .L'élimination de l'oxygène du réseau est nécessaire pour la réduction du solide et l'oxydation de l'hydrocarbure, mais l'oxygène éliminé doit aussi être réapprovisionné par le dioxygène d'une manière directe ou plus souvent indirect :l'oxygène du réseau de la masse remplit la vacance anionique à la surface tandis-que la vacance se déplace vers un autre site, ou il est finalement réapprovisionné via le dioxygène de la phase gazeuse, en complétant le site redox (dans les catalyseurs les plus efficaces, le centre du dioxygène et l'incorporation dans le solide est différente du centre catalytiquement (actif).La régénération de l'oxyde métallique réduit doit être plus rapide que sa réduction pour que le système fonctionne comme un catalyseur.

Les catalyseurs de vanadium supporté possèdent des propriétés uniques, parmi les catalyseurs à base d'oxyde métallique supporté .La densité de surface de la monocouche de vanadium de surface est typiquement environ deux fois que celle d'autres catalyseurs d'oxydes métallique supportés (les oxydes de Mo, Cr, Re, etc.....) en outre, les catalyseurs de vanadium supporté tendent à être parmi les catalyseurs d'oxyde métallique supporté les plus actifs et sélectifs pour les réaction d'oxydation des hydrocarbures.

Il a eu des progrès significatifs dans les années récentes dans la détermination de structure moléculaire des espèces de vanadium de surface présentes dans les catalyseurs d'oxydes métallique supporté et beaucoup a été appris sur les structures des espèces V^{5+} de surface .

En revanche, il y'a encore peu de connaissance sur les structures moléculaires des espèces réduites V^{4+} et V^{5+} car ces structures sont plus difficiles à caractériser [1]. Cependant, une méthode quantitative a été proposée pour déterminer la concentration superficielle des espèces de VO_4 de surface isolée jusqu' au maximum de dispersion des Eso espèces de vanadium de surface ($6,6 V/nm^2$) ; tandis que pour les catalyseurs.

Tableau I.3 : Processus catalytiques industriels utilisant les oxydes de vanadium.

Matériau catalyseur	Processus industriel
V₂O₅	<ul style="list-style-type: none"> • Oxydation de SO₂ à SO₃ dans la production de l'acide sulfurique • Oxydation du benzène en anhydride maléique
Oxydes V, Mo	<ul style="list-style-type: none"> • Oxydation du naphthalène en anhydride phtalique
Oxydes Mo, V, W	<ul style="list-style-type: none"> • Oxydation de l'acroléine à l'acide acrylique
Oxydes V, P	<ul style="list-style-type: none"> • Oxydation du n-butane en anhydride maléique • Oxydation du butène en anhydride maléique
Oxydes V, Ti	<ul style="list-style-type: none"> • Oxydation de l'o-xylène en anhydride phtalique
V₂O₅/WO₃/TiO₂	<ul style="list-style-type: none"> • Réduction sélective de NO_x avec NH₃

Si le molybdène est l'élément principal dans l'oxydation partielle des oléfines [1]. Tous les catalyseurs d'oxydes hétérogènes utilisés à l'échelle industrielle pour la production des anhydrides organiques et les acides contiennent du vanadium comme composant principal de la phase active

Plus récemment [1], le vanadium a été considéré aussi comme un important élément dans les nouveaux systèmes catalytiques. C'est le cas de bronze à base de molybdène contenant du V ; les oxydes métalliques multi-composants Mo-V-Te(Sb)-NbO qui sont actifs et sélectifs pour l'ammoxydation partielle des alcanes à courtes chaînes [1] et pour l'ODH de l'éthane et l'éthylène [1] des catalyseurs à base d'antimonate et du vanadium pour l'ammoxydation du propane [1], des catalyseurs à base de FeVO₄ pour l'oxydation des alcools [1] et l'alkylation du phénol avec le

méthanol ,des bronzes tungstène hexagonal contenant du vanadium pour la synthèse direct de l'acide acrylique .

I.4 Le bioéthanol :

I.4.1 Définition :

Le bioéthanol est tout simplement une source d'énergie renouvelable de par son procédé de fabrication qui consiste en la fermentation de sucre ou de composés d'amidon de produits végétaux naturels tels que la betterave, la canne à sucre et les grains, maïs et blé. Le bioéthanol est un alcool absolu dénaturé, il peut être également produit à partir de pommes de terre, de riz, etc. Le bioéthanol étant une source d'énergie tirée de l'agriculture, il est un produit d'avenir qui respecte à la fois l'atmosphère et l'environnement car sa combustion permet une émission propre puisque elle dégage uniquement de chaleur, vapeur d'eau et CO₂ [28].

I.4.2 Procédés de fabrication de bioéthanol :

Le procédé de production du bioéthanol est constitué de 3 principales étapes quel que soit le substrat utilisé. Le produit est obtenu par un procédé de fermentation industrielle permettant la transformation du sucre contenu dans la biomasse en présence d'une levure en alcool. Cet alcool brut (éthanol) est ensuite distillé puis déshydraté pour obtenir du bioéthanol.

Pour la production du bioéthanol à partir de ressources saccharifiées, le bioéthanol formé est appelé de première génération, deux matières premières agricoles saccharifères sont exploitées : la betterave et la canne à sucre.

L'étape spécifique de la préparation du moût est l'extraction du saccharose qui se fait par un pressage, ou un lavage à l'eau chaude suivi d'un pressage. On obtient un jus sucré, très fermentescible en présence de levures. La liqueur fermentée ou bière doit subir une distillation qui consiste en la séparation de l'alcool des vinasses à une température de 78°C [29].

Pour la production de bioéthanol à partir de ressources amylicées, le bioéthanol résultant est appelé aussi de première génération est produit à partir des céréales ou les grains de maïs. L'amidon contenu dans ces produits n'est pas utilisé directement par les levures. Il est transformé en sucre soluble.

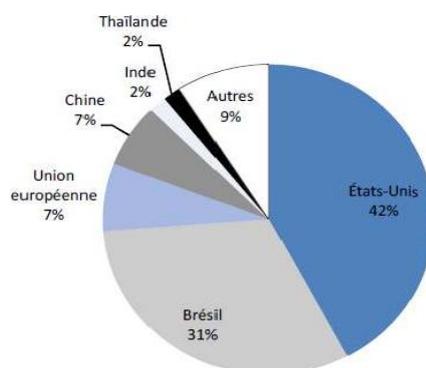
I.4.3 Utilisation :

Le bioéthanol peut être utilisé par toutes les voitures essence, quand il est directement mélangé dans le carburant. L'incorporation directe de bioéthanol dans l'essence est une mesure immédiate facile à réaliser puisque tout moteur de voiture peut fonctionner avec 10% d'incorporation, sans être modifié. Le taux réglementaire d'incorporation du bioéthanol dans l'essence varie selon les pays. [44]

I.4.4 Production mondiale :

La production de biocarburants est aujourd'hui une réalité économique et industrielle, et leur usage banalisé en mélange dans les carburants conventionnels est consommation mondial d'éthanol [3] et prissent dans la figure suivante t la preuve de leur réussite technique.

La répartition de la production et de la consommation mondial d'éthanol [3] et présentée dans la figure suivante .



FigureI.5: La production mondiale de bioéthanol en 2013 [28]

I.5 L'éthanol

I.5.1 Présentation de la molécule d'éthanol

L'éthanol, l'alcool ou encore l'alcool éthylique sont toutes les trois des appellations qui désignent la même molécule qui est composée de deux atomes de carbone (C), six atomes d'hydrogène (H) et d'un atome d'oxygène (O). Les formules brutes et semi-développées de la molécule d'éthanol sont respectivement le C_2H_6O , le C_2H_5OH et le CH_3-CH_2-OH [46]..

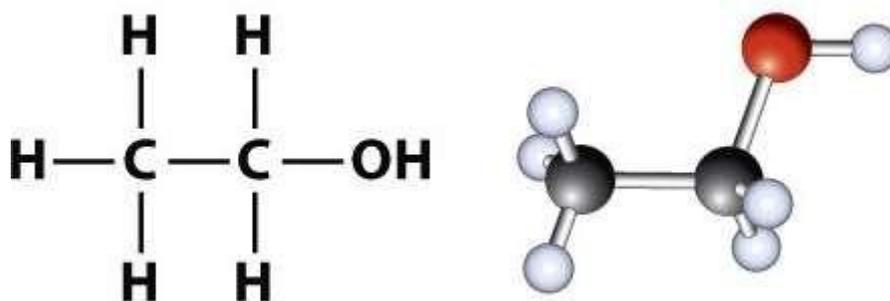


Figure I.4 : La représentation de la formule structurale de la molécule de l'éthanol en deux formes différentes.

I.5.2 Propriétés physiques de l'éthanol :

L'éthanol est un composé incolore, volatil, hygroscopique, miscible à l'eau. Ses principales propriétés physiques sont résumées dans le tableau suivant [32] [3] :

Tableau I.4 : Propriétés physiques de l'éthanol

Masse molaire	Point de fusion	Point d'ébullition	Densité	Densité de vapeur
46,07	-114°C	78,5°C	0,789	1,59
Tension de vapeur			Points d'éclair	
20°C	34,9°C	63,5°C	Coupelle fermée	Coupelle ouverte
5,85 kPa	13,3 kPa	53,3 kPa	12,8	16

I.5.3 Propriétés chimique

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, peroxydes, permanganates, trioxyde de chrome etc. La réaction avec les métaux alcalins conduit à la formation d'éthylène et a 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 insensible à l'éthanol [33][34]

I.5.4 Utilisations industrielles de l'éthanol

L'éthanol occupe une place importante dans les procédés industriels. Outre le fait que l'éthanol sert 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 et les produits pharmaceutiques. Réputé pour ses qualités de solvant, il est également utilisé dans l'industrie de nettoyage contre les graisses et les matières plastiques. Les applications industrielles de l'éthanol se sont étendues à l'industrie des carburants au point de vouloir en faire.

I.6 Généralités sur l'acétaldéhyde

L'acétaldéhyde est un liquide incolore produit industriellement. Il est utilisé comme intermédiaire en synthèse organique, dans la fabrication de colorants, dans la synthèse du caoutchouc, comme accélérateur de vulcanisation. Il est également utilisé dans l'industrie alimentaire et en parfumerie. L'acétaldéhyde est une substance intermédiaire du métabolisme de certaines substances chez les espèces animales, de la respiration des végétaux supérieurs et de la fermentation de l'alcool [34].

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 [36]. L'acétaldéhyde est utilisé aussi dans la fabrication des colorants et dans la synthèse du caoutchouc, comme accélérateur de vulcanisation.
- 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 [36]

L'acétaldéhyde fut préparé pour la première fois en 1774 par Scheele, par réaction de l'acide sulfurique sur de l'éthanol en présence de dioxyde de manganèse. Mais ce fut Liebig, qui en 1835, établit la structure de l'acétaldéhyde en préparant un produit pur en oxydant l'alcool éthylique par du bichromate de potassium [37].

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

- l'éthanol, en phase vapeur, oxydé par l'oxygène de l'air préchauffé à 480°C en présence de catalyseurs à base d'argent [38].
- l'acétylène, 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 éthyliène formes a partir d'un mélange acétylène-méthanol [38].
- 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. [38].
- le monoxyde de carbone : avec l'hydrogène, par passage sur SiO₂ 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 [38].
- 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), [38].

Le tonnage d'acétaldéhyde produit industriellement, se répartit suivant les besoins des utilisateurs. Par exemple, pour l'année 1982, la production des 706000 t d'acétaldéhyde a été utilisée de la façon suivante : acide acétique 62 %, acétate d'éthyle 19 %, pentaerythritol 5 %, pyridines 3 %, autres utilisations 11 % [38].

L.6.1 Caractérisation de l'acétaldéhyde

L'acétaldéhyde est un liquide incolore [33], mobile, à faible point d'ébullition, hautement inflammable [39], à l'odeur piquante et fruitée [34], c'est également un liquide volatil [39] qui est miscible à l'eau, à l'alcool, à l'éther, au benzène l'essence, et d'autres solvants organiques courants [39].

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 [40]

I.7 SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIE :

Récents résultats obtenus dans la réaction de déshydrogénation de l'éthanol :

Le catalyseur $\text{VO}_x/\text{MIL-101 Cr}$ étudié par Ishtvan Boldog et al, représente un système intéressant et prometteur pour la conversion de l'éthanol à l'acétaldéhyde à valeur ajoutée, et il est capable de concourir avec les catalyseurs vanadium déposés sur les supports inorganiques traditionnels. A une température de 200°C , $\text{VO}_x/\text{MIL-101 Cr}$ a représenté une activité catalytique remarquable et une sélectivité très élevée en acétaldéhyde résultant en une productivité qui est 75% plus élevée par comparaison avec VO_x/ZrO_2 . [41]

Les résultats obtenus lors de l'étude menée par Zdeněk Tisler et al dans la réaction de déshydrogénation de l'éthanol en acétaldéhyde sur les catalyseurs VO_x/ZrO_2 , ont montré que l'activité catalytique des catalyseurs VO_x/ZrO_2 dépend fortement de la nature et la population des complexes VO_x de surface. Cette activité élevée est représentée par les complexes de surface de vanadate oligomères dominant sur la surface des catalyseurs avec un contenu en vanadium au dessus de la moitié de la capacité de monocouche. Les espèces VO_x monomériques présentent une faible activité catalytique, probablement dû à la ré-oxydation lente des espèces actives comme il a été prouvé par la faible énergie d'activation de la réaction. [42]

La performance catalytique des différents catalyseurs $\text{VO}_x/\text{SBA-15}$ synthétisés pour les méthodes sol-gel et hydrothermales a été étudiée dans les réactions de déshydrogénation non-oxydative et la déshydrogénation oxydative dans une gamme de température de 150 à 400°C . Il a été trouvé que la variation dans les espèces VO_x avec différentes basicité, spécialement le site basique faible, influence la performance catalytique des deux réactions. [43]

Les travaux de Boldog et al [44] ont montré que les catalyseurs VO_x/ZrO_2 préparés par différentes méthodes de synthèse présentent des activités remarquables et sont

sélectifs en acétaldéhyde dans l'oxydation partielle de l'éthanol. Il a été démontré que le catalyseur VO_x/ZrO_2 avec le contenu le plus élevé en vanadium (19,8%) est le plus sélectif, mais il montre l'activité la plus faible [44].

Tresatayawed, A et al [45] dans leur étude ont trouvé ce qui suit: le catalyseur $\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-SV}$ est prometteur pour la déshydratation de l'éthanol en éthylène et en DEE ayant le taux d'éthylène le plus élevé de 77% à 400°C et le rendement le plus élevé de 26% à 250°C.

Les silices méso-poreuses ordonnées contenant du vanadium avec une structure MCM-41 de 0,09-0,9 en masse de V préparés par la méthode d'échange d'ions sont des catalyseurs actifs pour l'oxydation de l'éthanol en phase gazeuse en présence d'oxygène. La réaction suit un réseau réactionnel consécutif parallèle où l'acétaldéhyde est le principal produit primaire et le CO_2 se forme par oxydation de l'éthanol et de l'acétaldéhyde. Pour cette raison la production de l'acétaldéhyde passe par un maximum à 673 K lors de la modification de la température de réaction. [46]

II.1 Introduction :

Dans cette partie, nous donnerons en premier lieu quelques généralités et principes sur les méthodes de préparation des catalyseurs en particulier les techniques d'imprégnation utilisés dans notre travail. Nous détaillerons par la suite, les techniques expérimentales de caractérisation utilisées pour l'analyse physico-chimique de nos matériaux (principes et modes opératoires) enfin, nous allons décrire les dispositifs et les conditions des tests catalytiques.

II.2 Préparations et caractérisations des catalyseurs :**Produits chimique utilisées pour la synthèse des catalyseurs :****Produits solide :**

Méta vanadate ammonium, NH_4VO_3 (Sigma-Aldrich).
Dolomie (roché) .

Les produits liquides :

L'éthanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Le tableau ci-dessous regroupe les caractéristiques du précurseur utilisé dans les préparations de nos catalyseurs.

TableauII.1 : caractéristiques du produit chimique utilisé lors de différentes préparations.

Produit	formule	fournisseur	Pureté(%)	Masse molaire (g/mol)
Méta vanadate	NH_4VO_3	Merck	99	40,00

Dolomie (voir fiche technique **Annexe1et 2**)

II.2.1 Préparation de dolomie :**Concassage et broyage le dolomie:**

L'échantillon prélevé a subit les opérations unitaires suivantes :

- concassage des roches de dolomie en morceaux par un mortier.
- broyage des morceaux de dolomie dans le broyeur.

II.2.2 Préparation de support :

Afin d'étudier l'effet de calcination sur la performance des catalyseurs ; la dolomie a été utilisé à son état brute sans calcination, calcinée à 500°C et 800°C dans un four programmée pendant 5h avec une montée en température de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ($5^\circ\text{C}/\text{min}$), pour éliminer les composés organique résiduels et former l'oxyde métallique désiré.

II.2.3 Préparation des catalyseurs oxyde de vanadium supporté:

Les catalyseur oxyde de vanadium supporté sur les supports dolomie calciné à 500°C et dolomie calciné à 800°C sont préparés par la méthode d'imprégnation utilisant des solutions aqueuse de méta vanadate d'ammonium, les échantillons obtenus sont placés dans un bain de sable à 40°C afin d'évaporer l'eau , le gel obtenu est séché à 100°C pendant 24h puis calciné à 500°C pendant 5h sous air , pour les deux supports utilisés des chargement en Vde 2 ,6 et 15% (en masse) sont utilisés.

II.3 Synthèse des catalyseurs :

Les catalyseurs supportés sont généralement préparés par la méthode qui est : l'imprégnation humide.

Dans ce présent travail, nous avons préparé une série de catalyseurs à base de Dolomie supporté sur l'oxyde métallique qui est l'ammonium de vanadium (NH_4VO_3), en utilisant la méthode de synthèse différente à savoir : la méthode d'imprégnation humide.

II.3.1 La synthèse de catalyseur par la méthode d'imprégnation :

La synthèse de 5g de catalyseur **V/Dolomie** à 2% ,6%,15 % par la méthode d'imprégnation est réalisée en trois étapes :

1. La dissolution

La première étape consiste à dissoudre une quantité de sel métallique correspondant à ce catalyseur dans un volume d'eau distillé sous agitation simple dans un bain d'huile chauffée à 80°C jusqu'à obtention d'une couleur jeune clair .

2. L'imprégnation et le séchage

La deuxième étape est l'imprégnation goutte à goutte de support qui est La dolomie avec la solution de vanadium dans un bain de sable chauffée à 40°C, puis le séchage dans une étuve à 100°C pendant une nuit pour éliminer le solvant (l'eau).

3. La calcination

La calcination est réalisée à températures (500°C) pendant 5h avec une montée en température de 5°C/min dans le but d'éliminer l'ammonium et d'avoir la structure finale de nos oxydes.

Exemple de calcul pour la préparation des catalyseurs à différents pourcentages en vanadium : (voir **Annexe3**).

Le tableau II.2 résume toutes les masses utilisées pour la synthèse des catalyseurs.

TableauII.2 : les quantités des produits utilisées dans la synthèse des catalyseurs.

Catalyseur	Précurseur	Le	La	La masse du	Masse de
------------	------------	----	----	-------------	----------

	Symbole chimique	Masse molaire (g/mol)	pourcentage du métal(%)	masse du métal(g)	précurseur(g)	support(g)
V/Dolomie	NH ₄ VO ₃	116,98	2	0,1	0,23	4,9
			6	0,3	0,69	4,7
			15	0,75	1,72	4,25

Le schéma suivant explique la synthèse des catalyseurs par la méthode d'imprégnation :

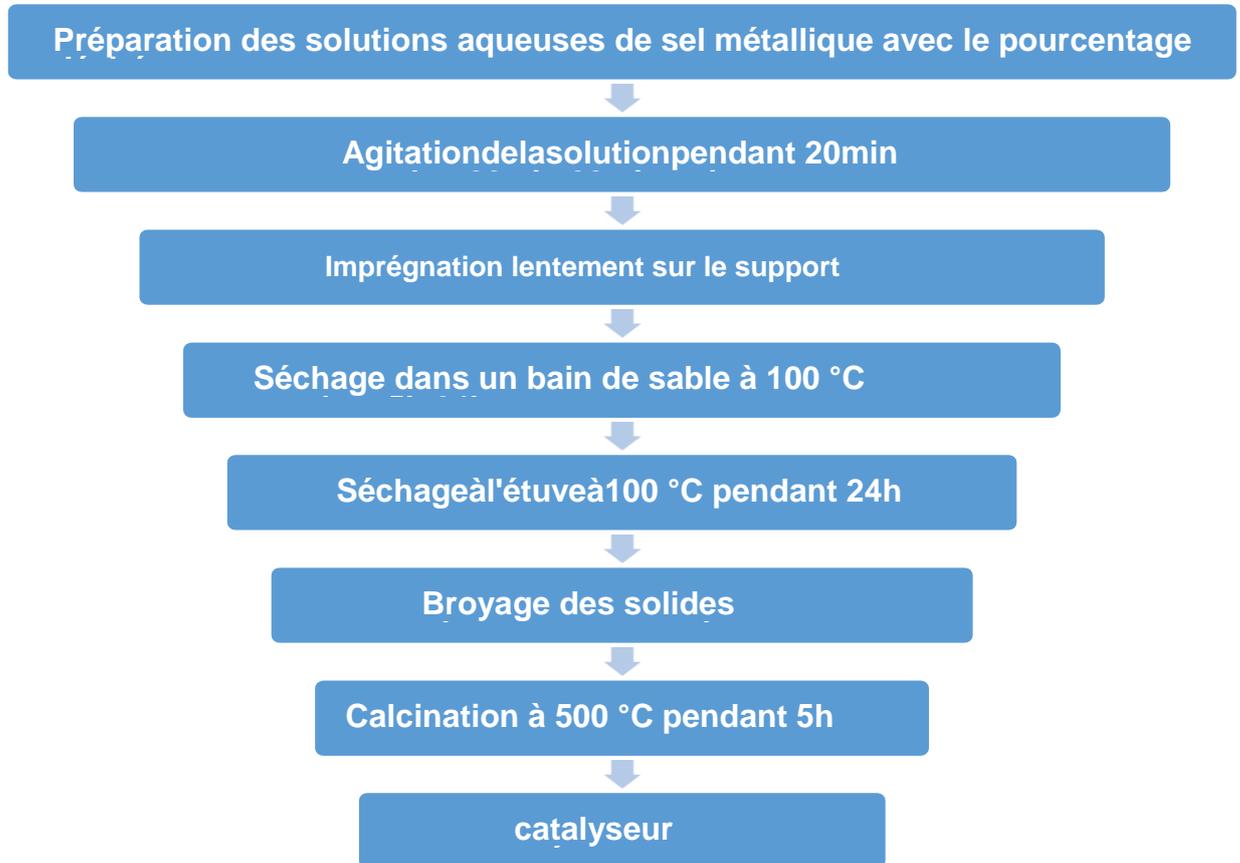


Figure II.1 : la synthèse des catalyseurs par la méthode d'imprégnation humide

II.5 Techniques de Caractérisations des catalyseurs :

Les catalyseurs préparés sont caractérisés par différentes techniques à savoir :

II.5.1 La diffraction des rayons X (DRX) :

L'analyse par diffraction des rayons X (XRD) est la plus connue des méthodes cristallographiques. Elle permet la détermination et l'étude des phases minérales micro et poly-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 de nos oxydes étudiés.[48]

La DRX permet d'identifier les phases cristallines présentes dans un échantillon. Un faisceau de rayons X incident à la surface de l'échantillon est diffracté par les plans cristallins. Le faisceau interfère en fonction de la différence de parcours optique engendrée

par la réflexion de plans ayant différents espacements inter planaires. Cela donne lieu à des pics d'interférence constructive à des angles définis par l'équation de Bragg :

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

où n est l'ordre de diffraction, λ est la longueur d'onde, d est l'espacement inter planaire et θ est l'angle de Bragg. Des bases de données répertorient l'angle et l'intensité des pics associés aux différentes phases.[49]

II.6 Testes catalytiques

II.6.1 Analyse par Chromatographie en phase gaz(CPG) :

Principe de la CPG :

La chromatographie en phase gaz est une méthode analytique très pratique basée sur la séparation. Ces séparations exigent des quantités de l'ordre du milligramme, parfois même du microgramme. En outre, la méthode permet la séparation des mélanges très complexes (analyse qualitative) et l'analyse quantitative est très aisée.

En chromatographie en phase gazeuse, nous avons une alimentation d'un gaz vecteur qui doit être chimiquement inerte, généralement l'azote, l'hélium ou l'argon. Lorsque l'échantillon à analyser est injecté dans la colonne, il est vaporisé puis ses constituants sont entraînés à des vitesses différentes par le gaz vecteur. A la sortie de la colonne se trouve un détecteur relié à un enregistreur, lorsqu'un constituant du mélange la traverse, un pic apparaît sur l'enregistreur[50]

II.6.2 Les conditions des tests catalytiques :

L'étude de 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.

La figure II.2 qui suit donne un aperçu sur le dispositif expérimental utilisé.

II.6.3 Dispositif expérimental :

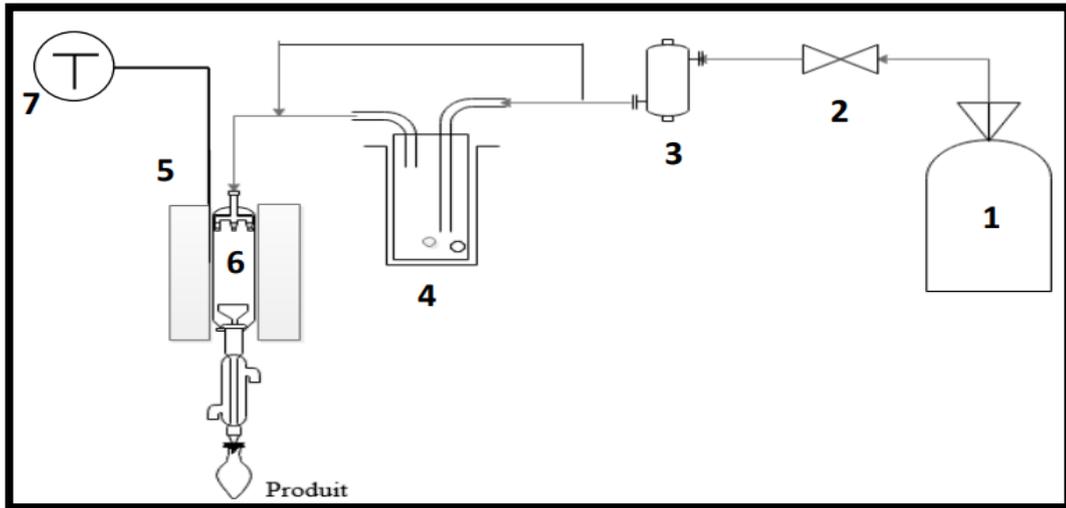


Figure II.2 : schéma du montage expérimental de test catalytique.

- 1) Bouteille de gaz d'azote
- 2) Une vanne
- 3) Un Débitmètre
- 4) Un Saturateur
- 5) Un four
- 6) Un réacteur
- 7) Régulateur de température

La réaction a été menée à 200-400°C dans un réacteur en verre à lit fixe, une masse de catalyseur de 300 mg est utilisée, les catalyseurs subissent un prétraitement neutre sous flux d'azote à la température 400°C de la réaction pendant 20min, le débit de gaz vecteur de prétraitement est maintenu constant et égale à 0,028 l/min

Les tests ont été effectués à pression atmosphérique et à une vapeur saturante de l'éthanol gazeux obtenue en faisant barboter de l'azote dans l'éthanol liquide (PANREAC, 99.8%) placé dans un saturateur plongé dans un bain à 40°C [PERRY], avec un débit volumique est de 0,028l/min.

Les produits condensables de la réaction sont condensés en passant à travers un réfrigérant, les autres sont évacués après barbotage dans de l'eau distillé vers l'atmosphère.

Les produits de la réaction sont prélevés sous forme de vapeur à l'aide de micro seringues, et analysés par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'un CPG Shimadzu type GC17A équipé d'une colonne capillaire de type OV 1701.CB.0,25 de diamètre intérieur 0.25 mm et une longueur 25mm.[51]

Pour la séparation des produits et des réactifs nous avons fixé les conditions opératoires suivantes :

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

La durée d'une analyse chromatographie est d'environ 4min dans des conditions isothermes à 30°C ; l'analyse quantitative des différents produits se fait par intégration des pics chromatographiques, pour obtenir une bonne séparation des produits de la réaction .nous ont testés plusieurs colonnes. Les détails de cette partie sont donnés en annexe dans laquelle nous présentons également un exemple de chromatogramme.

Le temps de rétention des produits étalons dont nous disposons ont été déterminés et sont donnés par le tableau suivant :

Tableau II.3 : liste de composé et de leur temps de rétention

Composé	Temps de rétention
Ethanol	7,654
Acétaldéhyde	7,026
Ethylène	6,160

II.7 Traitement des résultats chromatographiques :

Conversion de l'éthanol : la conversion de l'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 (1) :

$$X(\%) = \frac{n_{C_2H_6O^i} - n_{C_2H_6O^f}}{n_{C_2H_6O^i}} \times 100 \quad (1)$$

$n_{C_2H_6O^i}$ = Nombre de moles d'éthanol en entrée de réacteur.

$n_{C_2H_6O^f}$ = Nombre de moles d'éthanol en sortie de réacteur.

Sélectivité en produits de réaction :

La sélectivité en produits est donnée par rapport entre le nombre de moles d'éthanol ayant été converties en ce produits et le nombre totale de moles d'éthanol ayant réagi. Cette grandeur est également généralement exprimée en pourcentage. Le calcul pour chaque produit de réaction est donne par l'équation (2) :

$$S(\%) = \frac{n_{CH_3CHO}}{n_{C_2H_6O^i} - n_{C_2H_6O^f}} \times 100 \quad (2)$$

Avec :

n_{CH_3CHO} : Nombre de moles de produit.

Rendement en produit de réaction :

Le rendement d'un produits de réaction de 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 produits CH_3CHO (R) se calcule par l'équation (3):

$$R(\%) = \frac{S(\%) \times X(\%)}{100} \quad (3)$$

Avec :

S(%) : Sélectivité(%)

X : conversion (%)

III.1 Caractérisation des catalyseurs :

III.1.1. La diffraction des rayons X (DRX) des dolomies calcinées à 500°C et calcinée à 800°C :

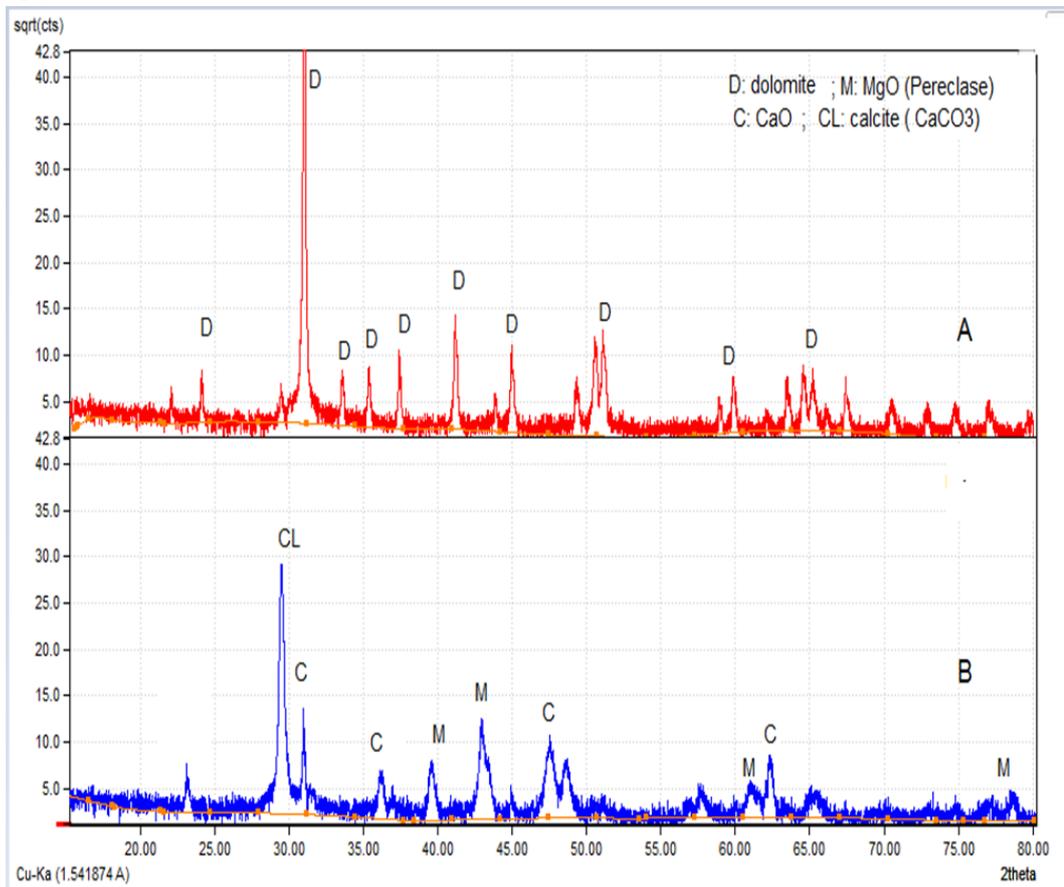


Figure III.1. Diffractogrammes DRX de la Dol (500à (A) et Dol (800) (B)

La figure (III .1) montre les diffractogrammes de la dolomite calcinée à 500°C (Figure **III.1 A**) et la dolomite calcinée à 800°C (**Figure III.1 B**).

Les résultats de l'analyse par diffraction des rayons X dans le cas de la dolomite calcinée à 500°C (Figure **III.1 A**), ont montré les mêmes diffractogrammes observés sur la dolomite naturelle, ces spectres sont repérés à 2θ 30,8 ; 41,1 ; 45,0 ; 50,5 ; 51 et 64,5° et qui sont caractéristiques de $\text{Ca Mg}(\text{CO}_3)$ (JCPDS 01-073-2361) [2]. Ce résultat peut être expliqué par la non décomposition de la dolomite à 500°C.

Cependant, la dolomite calcinée à 800°C présente de nouveaux diffractogrammes qui sont liés à la décomposition complète de la dolomite naturelle.

Les nouveaux diffractogrammes sont détectés à 2θ 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) et (311) respectivement, en plus les diffractogrammes à 2θ 43,5 ; 39 et 62,16 ° correspondant aux réflexions (111) et (220) caractéristiques de l'oxyde de magnésium. [2]

III.2. Résultats des tests catalytiques dans la conversion de l'éthanol :

III.2.1. 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 V supporté sur la dolomite. Chacun des pourcentages des catalyseurs favorise la réaction de l'éthanol pour produire de l'acétaldéhyde.

Le tableau III.1 regroupe tous les résultats des tests catalytiques obtenus sur les différents catalyseurs synthétisés.

Tableau III.1 : Résultats des tests catalytiques

catalyseur	$T_R(^{\circ}C)$	Conversion (%)	Sélectivité (%)			Rendement (%)		
			éthylène	AcH	Autres produits	éthylène	AcH	Autres produits
2%V/Dol 500 °C	300	1,23	98,77	0	0	1,2149	0	0
	350	7,25	39,44	60,41	0	2,8594	4,37	0
	400	26,92	64,26	35,77	0	17,30	9,63	0
	300	0,7	99,30	0	0	0,69	0	0
	350	6,27	49,92	50,08	0	3,13	3,14	0
	400	71,64	48,65	51,34	0	34,85	36,78	0
15%/Dol 500 °C	250	61,64	45,80	39,33	14,89	28,23	24,24	9,18
	300	97,60	11,00	88,34	0,66	10,74	86,22	0,64
	350	90,14	8,64	80,70	2,30	7,78	72,74	2,07
	400	0	0	0	0	0	0	0
2%V/Dol 800 °C	250	0	0	0	0	0	0	0
	300	90,07	83,67	4,8	11,57	75,36	4,32	10,42
	350	86,89	70,05	4,02	25,56	60,86	3,49	22,20
	400	87,6	72,5	3,41	24,13	63,51	2,98	21,13
6%V/Dol 800 °C	250	61,5	63,66	20,73	15,56	39,15	12,74	9,56
	300	90,07	83,67	4,8	11,57	75,36	4,32	10,42
	350	68,89	70,05	4,02	25,56	48,25	2,76	17,60
	400	61,6	87,28	4,72	8,00	53,76	2,90	4,92
15%/Dol 800 °C	250	90,54	85,87	4,96	9,1	77,74	4,50	8,24
	300	88,01	73,33	2,54	4,72	64,54	2,24	4,15
	350	95,2	92,00	2,56	5,43	87,58	2,43	5,16
	400	15,67	9,96	49,00	41,02	1,56	7,68	6,42

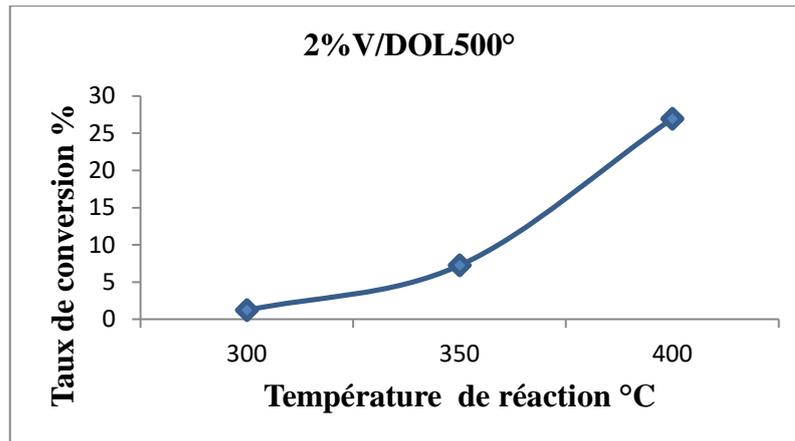


Figure III.2 : Variation du taux de conversion de l'éthanol en fonction de la température de réaction du catalyseur 2% Calciné à 500°C

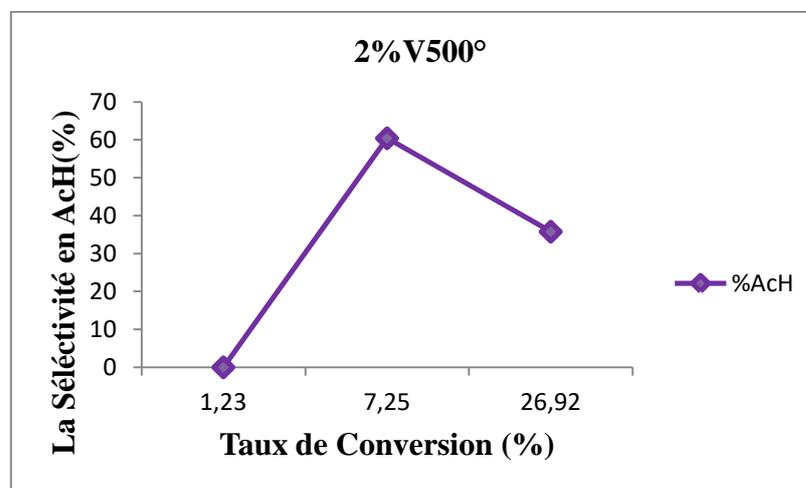


Figure III.3 : La sélectivité en acétaldéhyde en utilisant 2% de vanadium sur la dolomite calciné à 500° en fonction de taux de conversion

Pour la série des catalyseurs oxyde de vanadium supporté sur la dolomite calciné à 500°C, les résultats des tests catalytiques dans la réaction de conversion de l'éthanol ont montré que, dans le cas du catalyseur 2%V/Dol (500°C), lorsque la température de réaction augmente de 350 à 400°C la conversion de l'éthanol augmente de 7,25 à 26,92 %.

La sélectivité en éthylène qui est un produit secondaire augmente de 39,44 à 64,26% par contre celle de l'acétaldéhyde elle diminue de 60,41 à 35,77, ce qui nous conduit à dire que l'augmentation de la température de la réaction oriente la réaction vers la déshydratation de l'éthanol en plus de la déshydrogénation.

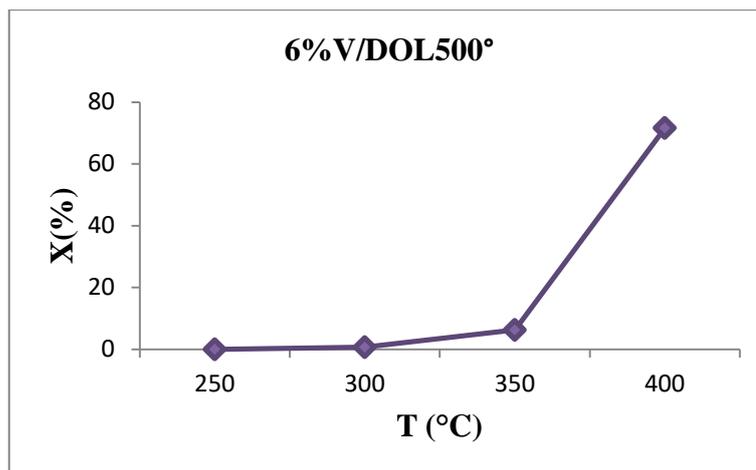


Figure III.4 : Variation du taux de conversion de l'éthanol en fonction de la température de réaction de catalyse 6% Calciné à 500°C

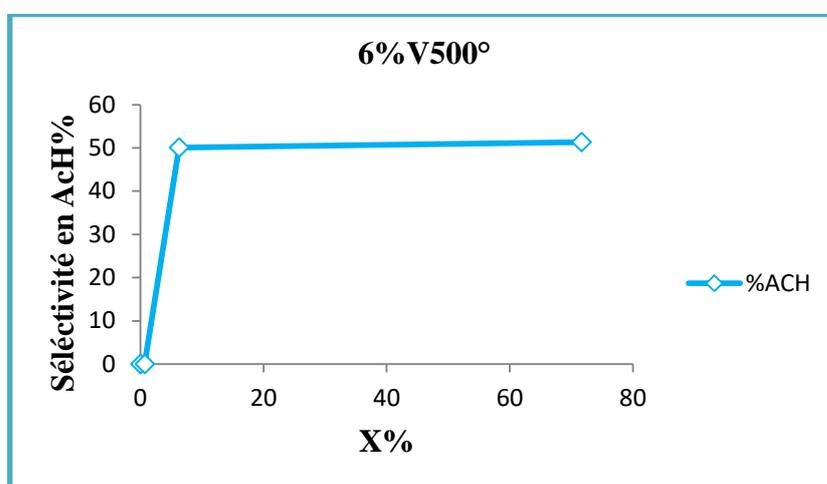


Figure III.5 : La sélectivité en acétaldéhyde en utilisant 6% de vanadium sur la dolomite calciné à 500° en fonction de taux de conversion

Pour le catalyseur **6%V/Dol (500°C)**, lorsque la température de la réaction augmente de 350° à 400°C la conversion de l'éthanol augmente de 6,27 à 71,64 %.

La sélectivité en éthylène formé diminue de 49,92 à 48,65% par contre celle de l'acétaldéhyde augmente légèrement de 50,08 à 51,34%, ce qui nous conduit à dire la sélectivité en acétaldéhyde est influencée par la production de l'éthylène.

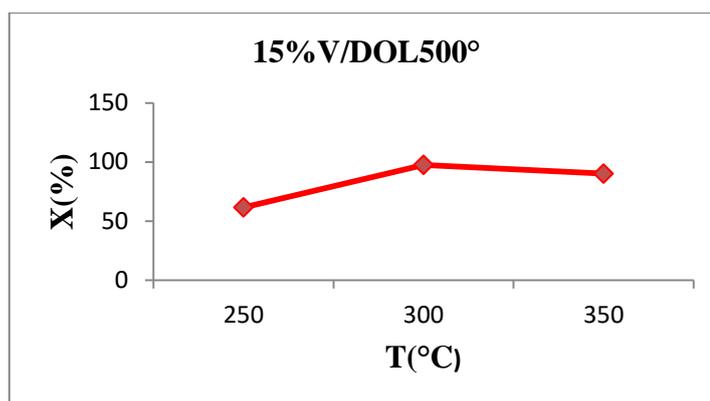


Figure III.6 : Variation du taux de conversion de l'éthanol en fonction de la température de réaction de catalyse 15% Calciné à 500°C

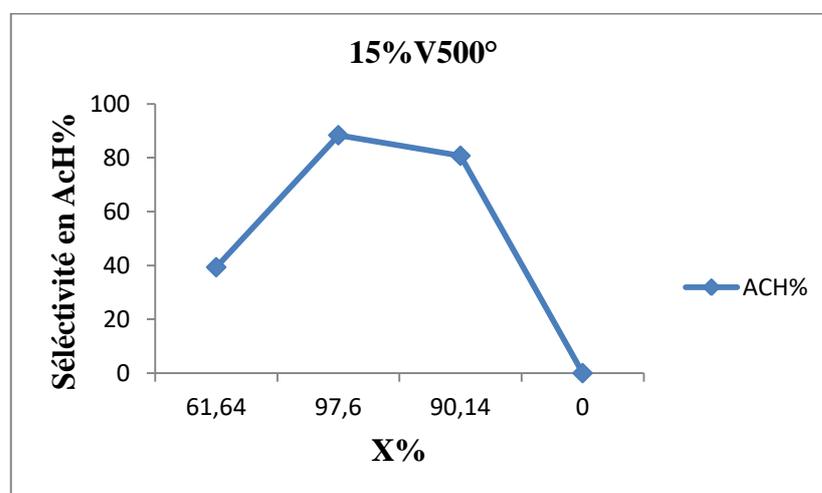


Figure III.7 : La sélectivité en acétaldéhyde en utilisant 15% de vanadium sur la dolomite calcinée à 500°C en fonction de taux de conversion

Dans le cas du catalyseur **15%V/Dol (500°C)**, lorsque la température de la réaction augmente de 250° à 350°C la conversion de l'éthanol augmente de 61,46 à 90,14%.

Par contre la sélectivité en éthylène diminue de 45,80 à 8,64 % et celle de l'acétaldéhyde augmente de 39,33 à 80,70%, ce qui nous conduit à dire que pour cette charge en vanadium, la réaction de déshydrogénation de l'éthanol en acétaldéhyde est plus favorisée que la déshydratation de l'éthanol en éthylène.

Lorsqu'on augmente la température de calcination du support (dolomie) de 500°C jusqu'à 800°C et en maintenant les mêmes quantités de vanadium (2%, 6% et 15% massique), nous avons observé différentes réactivités pour tous les catalyseurs testés.

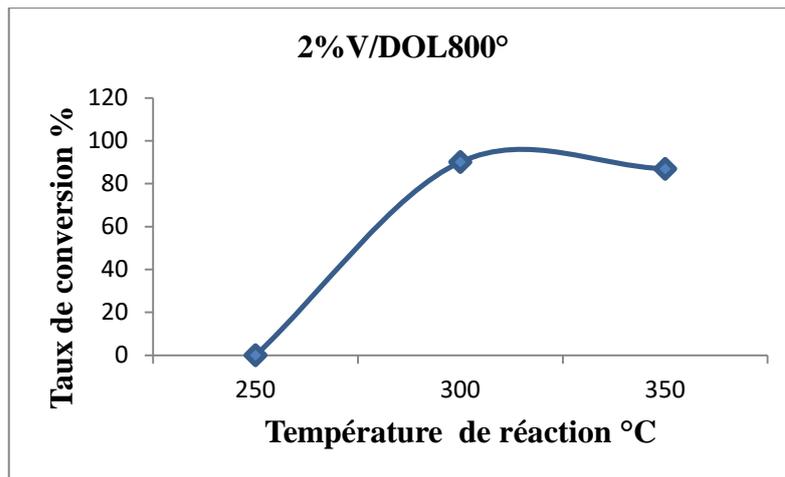


Figure III.8 : Variation de la conversion de l'éthanol en utilisant 2% de vanadium sur la dolomite calcinée à 800° des différentes températures de réaction.

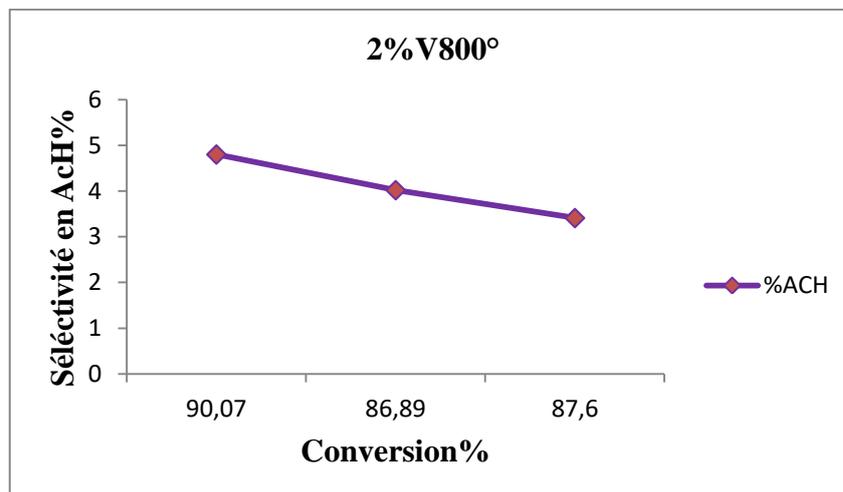


Figure III.9 : la sélectivité en acétaldéhyde en utilisant 2% de vanadium sur la dolomite calcinée à 800° en fonction de taux de conversion.

Pour le catalyser **2V% /Dol (800°C)**, lorsque la température de la réaction augmente de 350° à 400°C la conversion de l'éthanol augmente légèrement de 86,89 à 87,60%.

La sélectivité en éthylène qui est un produit secondaire augmente de 70,05 à 72,50, par contre celle de l'acétaldéhyde elle diminue de 4,02 à 3,41, ce qui nous conduit à dire que l'augmentation de la température de la réaction oriente la réaction vers la déshydratation de l'éthanol en plus de la déshydrogénation.

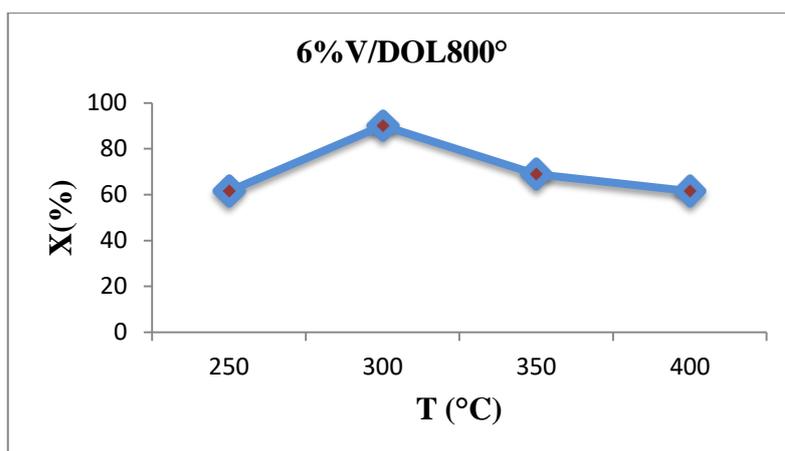


Figure III.10 : Variation de la conversion de l'éthanol en utilisant 6% de vanadium sur la dolomite calcinée à 800°C des différentes températures de réaction.

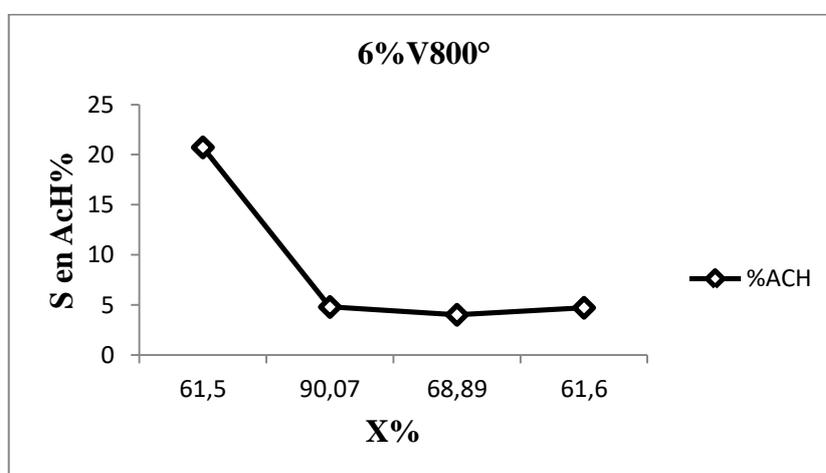


Figure III.11 : la sélectivité en acétaldéhyde en utilisant 6% de vanadium sur la dolomite calcinée à 800°C en fonction de taux de conversion.

Dans le cas du catalyseur **6%V/Dol (800°C)**, lorsque la température de la réaction augmente de 300°C à 400°C la conversion de l'éthanol diminue de 90,07 à 61,6%.

La sélectivité en éthylène augmente de 70,05 à 87,28% à des températures 350°C à 400°C respectivement, et de même la sélectivité en acétaldéhyde augmente de 4,02 à 4,72%.

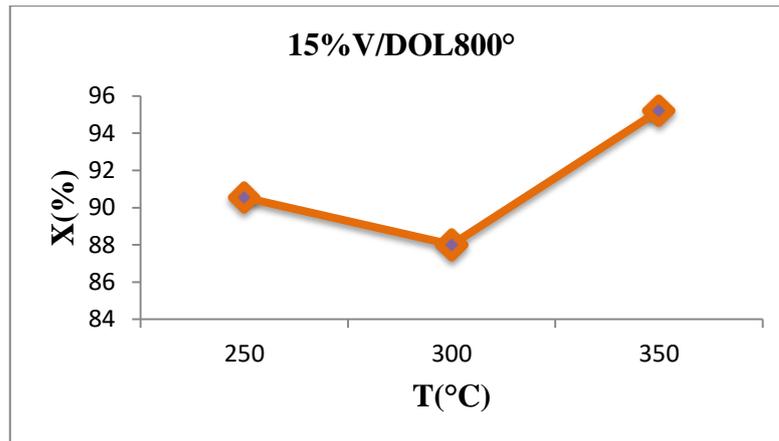


Figure III.12 : Variation de la conversion de l'éthanol en utilisant 15% de vanadium sur la dolomite calcinée à 800°C des différentes températures de réaction.

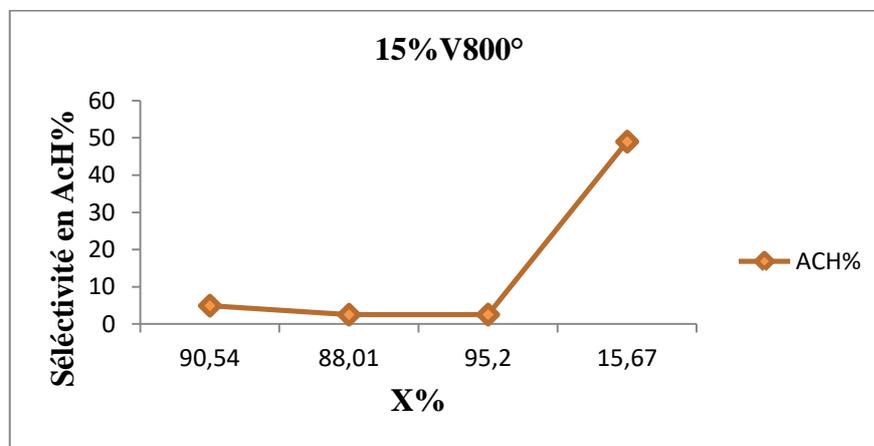


Figure III.13 : la sélectivité en acétaldéhyde en utilisant 15% de vanadium sur la dolomite calcinée à 800°C en fonction de taux de conversion.

Pour le catalyseur **15%V/Dol (800°C)**, lorsque la température de la réaction augmente de 250°C à 300°C la conversion de l'éthanol diminue de 90,54 à 88,01%.

La sélectivité en éthylène qui est détecté pour chaque catalyseur diminue de 85,87 à 73,33% entre 250°C à 300°C et diminue de 92,00 à 9,96 entre 350°C à 400°C, et de même pour l'acétaldéhyde elle diminue de 4,96 à 2,56 et augmente à 49,00 à 400°C.

Nous avons observé sur les catalyseurs 15%VO_x/Dol (500°C) et sur les catalyseurs 2%VO_x/Dol (800°C), 6%VO_x/Dol(800°C) et 15%VO_x/Dol (800°C), l'apparition d'autres produits non identifiés en plus de l'acétaldéhyde et de l'éthylène.

III.2.2 L'effet de pourcentage de vanadium :

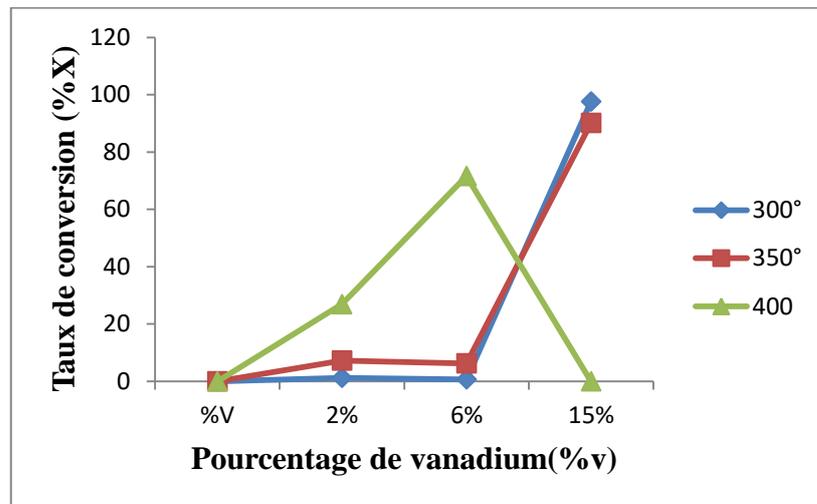


Figure III.14 : Variation de la conversion de l'éthanol en fonction de pourcentage de vanadium calciné à 500°

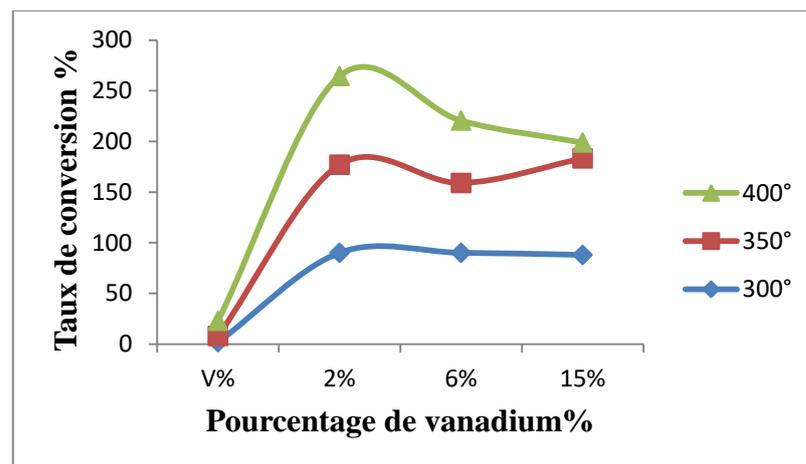


Figure III.15: Variation de la conversion de l'éthanol en fonction de pourcentage de vanadium calciné à 800°

Discussions :

Les trois paramètres qui peuvent caractériser l'activité catalytique sont ; La conversion du réactif dans notre cas l'éthanol, la sélectivité et le rendement en produit désiré (acétaldéhyde).

L'activité catalytique dépend énormément de la nature et de la population des espèces VO_x de surface.

Selon les résultats obtenus l'effet de la température de réaction sur la conversion de l'éthanol a été nettement observé sur tous les catalyseurs testé (VO_x/DoI 500°C et VO_x/DoI 800°C)

Cependant la sélectivité en acétaldéhyde diminue lorsque la conversion de l'éthanol augmente.

Les principaux produits obtenus pour chaque catalyseur (VO_x/Dolomie) sont l'acétaldéhyde et l'éthylène, dans le cas des catalyseurs (2% VO_x, 6% VO_x et 15% VO_x déposé sur dolomie calciné à 500°C par contre on a obtenu beaucoup plus de l'éthylène et sous-produits non identifiés que l'acétaldéhyde dans les catalyseurs calcinée à 800°C.

Au cours de l'analyse de la phase réactionnelle des tests catalytiques de la réaction de conversion de l'éthanol sur les catalyseurs (2% VO_x, 6% VO_x et 15% VO_x déposé sur dolomie calciné à 500°C nous avons identifié en plus de la réaction de déshydrogénation qui a conduit à l'acétaldéhyde, la formation du sous-produit (l'éthylène) qui est probablement due à la réaction de déshydratation de l'éthanol, tel qu'il a été démontré dans les travaux de Roman Bulanek et al dans la réaction de conversion de l'éthanol sur les catalyseurs VO_x/ZrO₂. [42]

Lorsqu'on a augmenté la température de calcination du support (dolomie) de 500° à 800°C, nous avons observé l'apparition de plusieurs produits non identifiés. Ces produits ont est aussi formés lorsqu'on a varié la charge du vanadium de 2 à 15%.

Cependant, en plus de l'acétaldéhyde et l'éthylène la présence d'autres produits non identifiés sur les catalyseurs (15% Dol (500°C), et 2,6,15% Dol (800°C)), peut être liée au fait de l'absence d'oxygène, qui favorise la formation de quantité équimolaire d'éthane avec l'aldéhyde (acétaldéhyde), cette réaction dépend principalement du degré d'oxydation du composé vanadium et non de la structure elle-même.

Un mécanisme de transfert d'hydrogène pour la formation de quantité équimolaire d'éthane et d'acétaldéhyde sur les oxydes de vanadium réduits peut être suggéré.[52]

Cela pourra être lié au fait que l'éthylène formé et l'acétaldéhyde peuvent se recombinaer pour former le 3-buten-2-ol qui selon notre hypothèse, peut conduire au butanol 2 par hydrogénation sur un site basique- redox ou encore au 1,3-butadiène par déshydratation sur un site acide.[51]

CONCLUSION GENERALE

Cette étude avait pour objectif l'étude de l'effet de la charge de vanadium sur la conversion de l'éthanol en acétaldéhyde, une série de catalyseur VO_x/Dolomie (VO_x/D500 et VO_x/D800) avec des pourcentages massique de vanadium de 2 à 15% a été préparé par méthode d'imprégnation humide et caractériser par diffraction DRX.

L'activité de ces solides est testée dans la réaction de déshydrogénation de l'éthanol.

Nous avons montré par diffraction des rayons X, des supports (D500° et D800°) que dans le cas de la dolomite à 500°C, les mêmes diffractogrammes observés sur la dolomite naturelle sont repérés, par contre la dolomite à 800°C présente de nouveaux diffractogrammes qui sont liés à la décomposition complète de la dolomite naturelle.

La réaction de conversion de l'éthanol a mis en évidence des réactivités différentes des catalyseurs (2% VO_x, 6% VO_x et 15% VO_x déposé sur Dol (500°C) et les catalyseurs 2% VO_x, 6% VO_x et 15% VO_x déposé sur Dol (800°C), dépendant du pourcentage massique de vanadium, et de la température de réaction.

D'après ces résultats on peut conclure que les espèces VO_x de surface sont responsable de la réactivité, la nature de ces espèces change en fonction de la quantité du vanadium déposé.

Ces résultats expliquent que la quantité du vanadium imprégnée sur le support conduit à des catalyseurs de réactivités différentes.

On note aussi que la méthode de synthèse des catalyseurs joue aussi un rôle dans la nature des espèces de surface et dans la structure du matériau.

En perspective, on propose de synthétiser ces mêmes catalyseurs avec d'autres méthodes, et aussi d'utilisé d'autre supports à base d'oxyde de métaux de transition.

Les références

- [1] BEN OMAR SOUHILA ,Formation de l'éthylène par déshydrogénation oxydative de l'éthane sur des catalyseurs MOx/Alumine-Zircone(M=V,W),Blida,Thèse de doctorat en sciences,UNIVERSITE SAAD DAHLAB ,2019
- [2]AZZI IKRAM ET SOUILLAH AMINA ,conversion de l'éthanol en acétaldéhyde sur des catalyseurs à base de dolomite, mémoire de master , UNIVERSITE SAAD DAHLAB (2021)
- [3] wikipedia, [http : // distillerie-mette](http://distillerie-mette) (septembre 2018)
- [4] <http://www.ifpenergiesnouvelles.fr/Espace-Decouverte/Les-grands-debats/Quel-avenir-pour-les-biocarburants/La-fabrication-des-biocarburants-3-generations> (juin2018) J.F.Le page, “ Catalyse de contact”, Editions Technip, (1978).
- [6] (en) Laidler Keith J. et Meiser John H., Physical Chemistry (Benjamin/Cummings 1982), p. 424 (ISBN 0-8053-5682-7).
- [7] Emilian Koller, <<Genie chimique>>, Aide-mémoire, 2^{ème} édition (DUNOD)
- [8] J.F.Le page, “ Catalyse de contact”, Editions Technip, (1978).
- [9] Emilian., “Génie chimique”, Dunod, (2001).
- [10] Issaadi. R., , Thèse de magister, école nationale polytechnique, Alger, (1990).
- [11] F.Pinna, “catalysis today”. 41(1998) P 129-137.
- [12] OUAFAEK. N., thèse de Magister, Université de MENTOURI CONSTANTINE, (2007).
- [13] D.Cournet, Technique de l'ingénieur, génie des procédés, « catalyse hétérogène », J 1250(1994).
- [14] P.Botella, B.Solsona, JM.Lopéz Nieto, P.Concepcion, J.L.Jordà, M.T.Doménech carbo Catal.Today 158(2010) 162-169 ; b) N.Blanch Raga, M.D.Soriano, A.E. Palomares, P.Concepcion, J.Martinez-Tringuero, J.M.Lopez Nieto Appl.catal.B :130-131(2013)36-43.[15] Laurie BARTHE, Thèse de Doctorat, UNIVERSITE TOULOUSE, (2007).
- [16] Charles A. S., ‘ Refractories Handbook ’, Marcel Dekker, Inc., 2004.
- [17] P. A. Ciullo, .Industrial Minerals and Their Uses, Noyes Publications, 1996.
- [18] M. Rabah, E.M.M. Ewais, Multi-impregnating pitch-bonded Egyptian dolomite refractory brick for application in ladle furnaces, Ceram. Int. 35 (2009) 813–819.
- [19] R.J. Reeder, H.R. Wenk, Structure refinements of some thermally disordered dolomites, Am. Mineral. 68 (1983) 76.
- [20] J. Arfaoui, L. Khalfallah Boudali, A. Ghorbel , G. Delahay ., Catal. Today, (2008).
- [21] M. Bert, Weckhuysen, E. Daphne, Keller. Cata Today 78 (2003) 25.
- [22] Y. Lin, C. Chang, C. Chen, J. Jehng, S. Shyu. Cata Comm 9 (2008) 675.
- [23] S. Narayanan, K. Deshpande, B P. Prasad., J. Mol. Catal, 88 (1994) L271.
- [24] J. Ojiang, C. Cooper, S. Ouki., Chemosphère, 47 (2002) 711.
- [25] Aurelien Didelot, These « Films d'oxydes de vanadium thermochromés », HAL archives.fr, 2017.
- [26] B.M. Weckhuysen, D.E. Keller , Catalysis Today, 78, (2003) 25–46.

- [27] Komandur V.R. Chary, *Applied Catalysis A: General* 246 (2003) 335–350.
- [28] rapport de l'agence internationale de l'énergie internationale, world energy outlook, paris (2000).
- [29] S. Da Rosa, D. Matthew Jones, D. Mattiac, M. Schwaabd, Fabio B.
- [30] B. M. Weckhuysen and D.E. Keller, "Chemistry, Catalysis Today. 78, no. 1–4.
- [31] FILIERE BANANE « Filières de l'Agriculture, de l'Élevage et de la Pêche, et Actions du Ministère de l'Agriculture, de l'Élevage et de la Pêche » ; p 4-6 Juillet 2004 (juin 2018).
- [32] MEEDDAT 2008, p. 26 +A10, (juin 2018).
- [33] HASSAIN Chérifa, Contribution à l'étude des catalyseurs VO_x/ZrO₂ Application à la conversion de l'éthanol en acétaldéhyde, Mémoire de Master, UNIVERSITE SAADDAHLEB BLIDA, 2020.
- [34] FAROUK Chaa, Production du bioéthanol. Analyse et modélisation par la loi de Michaelis-Menten, MOSTAGANEM, 2019.
- [35] P. A. Ciullo, *Industrial Minerals and Their Uses*, Noyes Publications, 1996.
- [36] M. Rabah, E.M.M. Ewais, Multi-impregnating pitch-bonded Egyptian dolomite refractory brick for application in ladle furnaces, *Ceram. Int.* 35 (2009) 813–819
- [37] R.J. Reeder, H.R. Wenk, Structure refinements of some thermally disordered dolomites, *Am. Mineral.* 68 (1983) 769–776.
- [38] R.J. Reeder, S.A. Markgraf, High-temperature crystal chemistry of Dolomite, *Am. Mineral.* 71 (1986) 795–804.
- [39] KLAUSGOLKA, Acetaldehyde, Institut de physiologie du travail de L'université de Dortmund, DORTMUND, ALLEMAGNE.
- [40] Bunjerd jongsomjit.e.al << Dehydrogenation of Ethanol to Acetaldehyde over Different Metals Supported on Carbon Catalysts >> Catalysts, 2019.
- [41] Efficient oxidative dehydrogenation of ethanol by VO_x@MIL-101: on part with VO_x/ZrO₂ and much better than MIL-47 (V) 2019 .
- [42] The effect of vanadium content and speciation on the activity of VO_x/ZrO₂ catalysts in the conversion of ethanol to acetaldehyde, Pavel Ciemanec, Yadolah Ganjkanlou, Jiri Kotera, José M. Hildago, Zdenek Tisler, Roman Bulanek, *Applied catalysis A, G.*
- [43] Oxidative and non-oxidative dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde over different VO_x/SBA-15 catalysts », Chaowat Autthanit, Piyassan Praserttham, bunjerd Jongsomjit, *Journal of environmental chemical engineering* 6 (2018) 6516-6529.
- [44] Surfactant templated synthesis of porous VO_x/ZrO₂ catalysts for ethanol conversion to acetaldehyde, Ishtvan boldog, Pavel Ciemanec, Yadolah Ganjkanlou, Roman Bulanek ; *Catalysis Today* 304 (2018) 64-71.
- [45] Tresatayawed, A., Glinrun, P., & Jongsomjit, B. (2019). Ethanol Dehydration over WO₃/TiO₂ Catalysts Using Titania Derived from Sol-Gel and Solvothermal Methods.

International Journal of Chemical Engineering, 2019. (s.d.).

[46] Selective oxidation of ethanol on V-MCM-41 catalysts 2019.

[47] J. Ed. Regalbuto, science and engineering 52 (2007)297 -318.

[48]/HADJEM ILYES et 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 performance catalytique,mémoire masterUNIVERSITE MOULOUD MAMMERI ,TIZI-OUZOU.

[49]CADIEUX CATHERINE, MICROSTRUCTURE ET PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DE L'OXYDE DE VANADIUM POUR LES MICROBOLOMÈTRES (ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL).

[50]ABDELALI-Amiri ,préparation et caractérisation du vanadium supporté sur la bentonite activé par acide.Memoir masterUNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID- TELEMEN 2011.

[51] BECHOU Razika et SEDDI khadidja, Déshydrogénation de l'éthanol par des métaux mixtes,Memoir master,UNIVERSITE SAAD DAHLAB ,2017.

[52]Ethanol aerobic and anaerobic oxidation with FeVO_4 and V_2O_5 catalysts Andrea Malmusi, Juliana velasquez Ochoa, Tomaso Tabenelli, Francesco basile, Carlo Lucarelli, Stefano Agnoli, Francesco Carraro, Gaetano Granozzi, Fabrizio Cavani, applied catalysis A, General 570 (2019) 139-147.

Annexe 1 : Fiche technique de la dolomite.

CIMPROGETTI
LIME TECHNOLOGIES

Technological Test Laboratory

Sample Identification
Identificaz. campione

07/02/2013
date

Sample Protocol: 1433
Raw Material: Dolomite
Sample Name:

PHYSICO-CHEMICAL ANALYSIS
Analisi fisico-chimica

COMPONENTS	METHOD	FORMULA	%
Componenti	Metodo	Formula	
Loss on ignition	TM-01	Loi	47,69
Silicon dioxide	TM-10	SiO ₂	0,31
Aluminium oxide	TM-10	Al ₂ O ₃	0,11
Iron oxide	TM-10	Fe ₂ O ₃	0,06
Calcium oxide	TM-10	CaO	31,57
Magnesium oxide	TM-10	MgO	20,01
Sulphur trioxide	TM-12	SO ₃	
Sodium oxide	TM-13	Na ₂ O	0,00
Potassium oxide	TM-13	K ₂ O	0,00
Manganese oxide	TM-10	Mn ₂ O ₃	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 (Fluorine, Chlorine, Bromine, Iodine)	TM-14	F, Cl, Br, I	0,031
TOTAL			99,79
Water	TM-03	H ₂ O	0,2
Carbonates (calculated as CO ₂)	TM-15	CO ₂	

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 (%)	1,15% (Normal value <3%)
Radioactive radiation (mR/h)	<0.01 mR/h

II.5-MESURE DU POIDS SPECIFIQUE

Code échantillon	Masse de l'échantillon (g)	Volume d'eau initial (cm ³)	Volume d'eau final (cm ³)	Masse spécifique (g/cm ³)
AA19 01374	55,0	250,0	269,4	2,84

II.6-ANALYSE ELEMENTAIRE PAR SPECTROMETRIE DE FLUORESCENCE X :

Code échantillon	Teneurs (%)										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	PF
AA19 01374	0,09	0,01	0,04	31,66	70,86	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	47,58

Annexe 3 : Exemple de calcul pour la préparation des catalyseurs**Préparation de 5g du catalyseur à 2% V/DOLOMIE :**

5g de catalyseur à 2% du vanadium supporté sur la dolomie contient 0.1g du vanadium et de la dolomie. (Voir le tableau II.2)

100g de support \longrightarrow 2g de vanadium

5g de support \longrightarrow m de vanadium

$$m_v = (5 \cdot 2) / 100$$

$m_v = 0.1$ g de vanadium

$$V_{\text{eau}} = 10 \cdot m_{\text{support}}$$

$$V_{\text{eau}} = 50 \text{ g} = 50 \text{ ml}$$

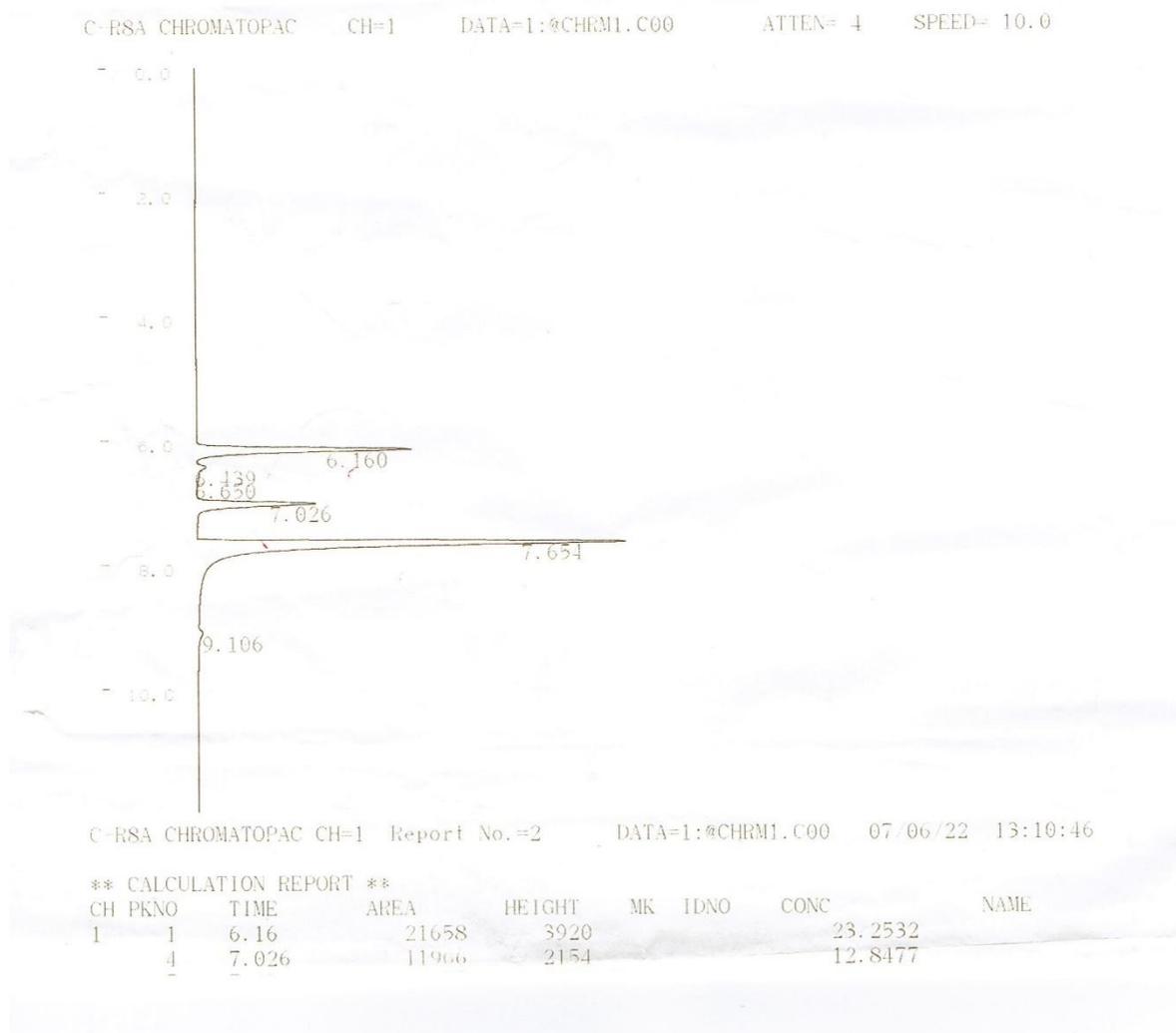
1mol de NH_4VO_3 \longrightarrow 1mol de V

116,98g/mole \longrightarrow 50,94g/mole

0.23 g \longleftarrow 0.1 g

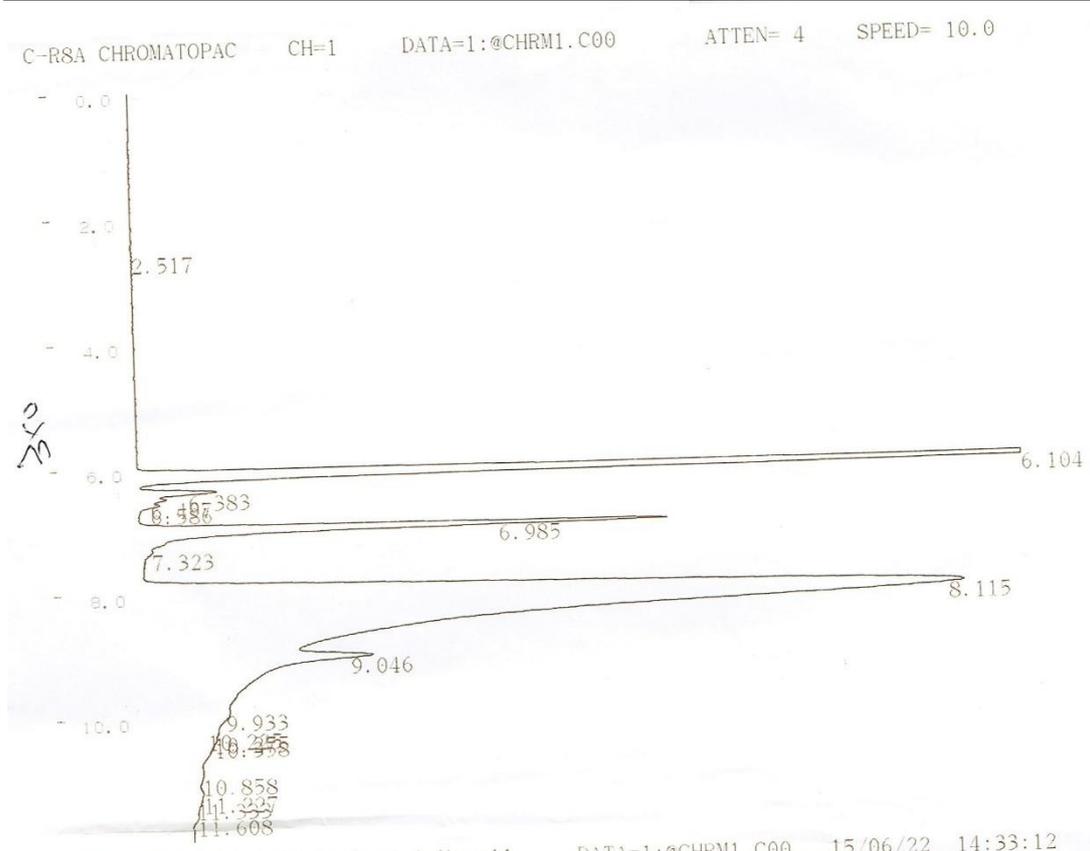
$$m_{\text{support}} = m_{\text{catalyseur}} - m_v = 5 - 0.1 = 4.9$$

ANNEXE



Annexe 4 : chromatogramme de la déshydrogénation de l' éthanol pour la propotion 6% de V/Dolomie 500°C

ANNEXE



C-RSA CHROMATOPAC CH=1 Report No.=11 DATA=1:@CHRM1.C00 15/06/22 14:33:12

**** CALCULATION REPORT ****

CH	PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	2	6.104	167515	34541			18.7406	
	3	6.383	7931	1436	V		0.8872	
	4	6.497	2148	518	V		0.2404	
	5	6.586	1951	404	V		0.2182	
	6	6.985	64837	9584	S		7.2536	
	8	8.115	484790	14811			54.2355	
	9	9.046	108504	3872	V		12.1388	
	10	9.933	19559	1080	V		2.1881	
	11	10.225	3221	814	V		0.3603	
	12	10.275	3076	794	V		0.3442	
	13	10.358	15539	749	V		1.7384	
	14	10.858	7016	398	V		0.7849	
	15	11.227	3988	317	V		0.4462	
	16	11.333	2385	267	V		0.2668	
	17	11.608	1401	139	V		0.1567	
TOTAL			893862	69722			100	

Annex 5 : chromatogramme de la déshydrogénation de l' éthanol pour la propotion 6% de V/Dolomie 800°C