

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCINTIFIQUE

UNIVERSITE SAAD DAHLEB BLIDA



FACULTÉ DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES

MEMOIRE DE MASTER

Spécialité: Génie Chimique

Option: Génie catalytique

Déshydrogénation de l'éthanol par des métaux mixtes

Présenté par:

BECHOU Razika

SEDDI khadidja

Encadré par:

Pr : R.ISSAADI

Septembre2017

REMMERCIMENT

Avant tout développement sur cette expérience professionnelle, il apparaît opportun de commencer ce modeste travail par des remerciements, à ceux qui ont beaucoup appris au cours de ce stage, et même à ceux qui ont eu la gentillesse de faire de ce stage un moment très profitable.

Avant toutes choses, nous remercions dieu le tout puissant qui nous a donné la force, la patience, pour achever ce modeste travail.

*Ce travail a été réalisé au laboratoire de génie chimique de l'université de Blida1, sous la direction de **Pr RACHID ISSAADI** que nous remercions chaleureusement pour la confiance et l'autonomie, Pour son aide précieuse ainsi que son soutien et ses conseils et sa disponibilité permanente durant la réalisation de ce travail.*

*Aussi, nous remercions **Mme BENOMAR SOUHILA** docteur chercheur à l'université de Blida1, pour son aide, orientation et ses conseils tout au long de cette expérience avec beaucoup de patience et de pédagogie.*

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

Résumé

Des catalyseurs monométalliques supportés à base de nickel et magnésium sur oxyde d'aluminium (Ni / Al₂O₃), (Mg / Al₂O₃) avec différentes rapports molaires 20/80, 40/60, 60/40, 80/20 sont préparés par la méthode d'imprégnation, calcinés à 500°C et testés dans la déshydrogénation de l'éthanol. Ces catalyseurs sont caractérisés par la diffraction des rayons X et la spectroscopie infrarouge. On montre que le taux de nickel et magnésium imprégné est un facteur déterminant sur les propriétés basiques et redox du catalyseur résultant.

On montre également que la déshydrogénation de l'éthanol peut conduire à la production d'acétaldéhyde dans des conditions de température élevée de réaction. Le catalyseur préparé sur le support Al₂O₃ avec 60% en poids de magnésium présente de meilleures performances dans la déshydrogénation de l'éthanol. La sélectivité en acétaldéhyde est d'ordre 39,37 pour un taux de conversion à 40,27. Ce résultat confirme que la basicité de surface de ce catalyseur est élevée.

Mots clés : l'éthanol, déshydrogénation, acétaldéhyde, oxyde mixte, nickel, magnésium.

Abstract

Supported monometallic catalysts based on nickel and magnesium on aluminium oxide (Ni / Al₂O₃), (Mg / Al₂O₃) with different molar ratios of 20/80, 40/60, 60/40, 80/20 are prepared by the method of Impregnation, calcined at 500 ° C. and tested in the dehydrogenation of ethanol. These catalysts are characterized by X-ray diffraction and infrared spectroscopy. It is shown that the level of impregnated nickel and magnesium is a determining factor on the basic and redox properties of the resultant catalyst.

It is also shown that the dehydrogenation of ethanol can lead to the production of acetaldehyde under conditions of high reaction temperature. The catalyst prepared on the Al₂O₃ support with 60% by weight of magnesium exhibits better performances in the dehydrogenation of ethanol. The selectivity to acetaldehyde is of the order 39, 37 for a conversion to 40, 27. This result confirms that the surface basicity of this catalyst is high.

Key words : ethanol, dehydrogenation, acetaldehyde, mixed oxide, nickel, magnesium.

ملخص

يهتم ه ذا العمل بدراسة محفزات النيكل و المغنيزيوم المحملة على اكسيد الألومنيوم بنسب مولية مختلفة 20/80 - 40/60 - 60/40 - 80/20 و المكلسة في 500 درجة مئوية التي تم اعدادها من خلال طريقة التشريب و اختبارها في عملية نزع الهيدروجين من الايثانول . و تم الكشف عن خصائص المواد الحافزة عن طريق حيود الأشعة السينية و عن طريق التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء . كما اظهرنا ان نسبة النيكل و المغنيزيوم المحملة على الدعم هي عامل اساسي في الخصائص الاساسية و الاكسدة للمواد الحافزة.

نعرض ايضا ان نزع الهيدروجين للايثانول يمكن ان يؤدي الى انتاج الأسيتالديهيد في درجة حرارة مرتفعة اثناء التفاعل .

المحفز الذي تم اعداده مع دعم ومع وزن 60% من المغنيزيوم لديه افضل اداء في نزع الهيدروجين من الايثانول. الانتقائية في الأسيتالديهيد حوالي 39.27% لمعدل التحويل يقترب من 40.37%. ه ذه النتيجة تؤكد ان اساسية سطح ه ذا الحافز عالية .

الكلمات المفتاحية : الايثانول, نزع الهيدروجين, الاسيتالديهيد, اكسيد مختلط, النيكل, المغنيزيوم.

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Etude bibliographique	
I.1 Bioéthanol.....	3
I.1.1 Définition.....	3
I.1.2 Le procédé de fabrication de bioéthanol.....	3
I.1.3 L'utilisation.....	4
I.1.4 La productivité mondiale.....	5
I.2 Les alcools.....	6
I.2.1 Définition.....	6
I.2.2 Classification.....	6
I.2.3 Transformation des alcools.....	6
I.2.4 Les propriétés des alcools.....	11
I.2.5 Utilisation.....	12
I.3 Les catalyseurs.....	12
I.3.1 Généralité.....	12
I.3.2 Le support.....	13
I.3.2.1 Généralité.....	13
I.3.2.2 Le support alumine gamma.....	13
I.3.2.3 Morphologie et structure.....	14
I.3.2.4 Réactivité des alcools sur l'alumine gamma.....	17
I.3.2.5 Réactivité des alcools sur d'autres solides inorganiques.....	19
I.4 Méthode de préparation des catalyseurs.....	19
I.4.1 Co précipitation.....	19
I.4.2 Imprégnation liquide.....	19
I.4.3 Imprégnation sec.....	20

I.4.4 Le procédé sol-gel.....	20
-------------------------------	----

Chapitre II : Partie pratique

II.1 Préparation des catalyseurs.....	21
II.1.1 Le support utilisé.....	21
II.1.2 Le catalyseur monométallique Ni / Al ₂ O ₃	21
II.1.3 Le catalyseur monométallique Mg / Al ₂ O ₃	22
II.2 Dispositif expérimental.....	22
II.3 Traitement des résultats chromatographiques.....	24
II.4 Techniques de caractérisation.....	25
II.4.1 Diffraction des rayons X.....	25
II.4.2 Spectroscopie infrarouge (IRTF).....	26

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1 Caractérisation des catalyseurs.....	27
III.1.1 La diffraction des rayons X.....	27
III.1.2 Spectroscopie infrarouge (IR).....	29
III.2 Testes catalytiques.....	32

Conclusion générale	38
----------------------------------	----

Références bibliographiques

ANNEXES

Liste des figures

Figure I.1 : Etapes de préparation du bioéthanol à partir des ressources amylacées.....	4
Figure I.2 La production mondiale de bioéthanol.....	5
Figure I.3 : Réactions principales mises en jeu dans la conversion des alcools sur un catalyseur hétérogène.....	7
Figure I.4 : Morphologie des particules de boehmite et d'alumine γ les dimensions et indices des Plans cristallographiques.....	14
Figure I.5 : Schéma de l'effondrement de la boehmite vers l'alumine γ , avec déshydratation entre les feuillets. La contraction suivant l'axe de l'effondrement est d'environ 30%.....	15
Figure I.6 : Structure cristalline de l'alumine gamma, type non-spinelle, d'après Krokidis Et Coll. Les atomes d'oxygène figurent en rouge, les atomes d'aluminium en rose.....	16
Figure I.7 : Chemins réactionnels de la réactivité des alcools sur alumine. A : Alcool, O : Oléfine, W :Eau, E : Ether. D'après Knoezinger et Koehne.....	17
Figure II.1 : Schéma du montage expérimental de test catalytique.....	23
Figure III.1 : Diffraction de rayons X des catalyseurs Mg/Al ₂ O ₃	27
Figure III.2 : Diffraction de rayons X des catalyseurs Ni/Al ₂ O ₃	28
Figure III.3: Spectres infrarouge de support Al ₂ O ₃	29
Figure III.4 : Spectres infrarouge des catalyseurs Mg/Al ₂ O ₃	30
Figure III.5 : Spectres infrarouge des catalyseurs Ni/Al ₂ O ₃	31
Figure III.6 : Taux conversion de l'éthanol en fonction de teneur de Mg/Al ₂ O ₃	32
Figure III.7 : La sélectivité de butanol et l'acétaldéhyde en fonction de teneur de Mg/Al ₂ O ₃	33
Figure III.8 : Quelques Produits à forte valeur ajoutée pouvant être produits à partir de L'éthanol.....	34
Figure III.9 : Mécanisme de formation de butanol 2 et du butadiène à partir de l'éthanol.....	35
Figure III.10: Mécanisme réactionnel de la formation du butanol 1 à partir de l'éthanol.....	36

Liste des tableaux

Tableau I.1 1 : Les résultats expérimentaux de conversion des alcools sur l'alumine...8	8
Tableau II.1 : Valeurs clés des différents catalyseurs Ni / Al₂O₃ synthétisés.....21	21
Tableau II.2 : Valeurs clés des différents catalyseurs Mg / Al₂O₃ synthétisé.....22	22
Tableau II.3 : Liste des composés et de leur temps de retentions.....24	24
Tableau III.1 : Conversion de l'éthanol sur catalyseurs	

Introduction générale:

Depuis quelques années, l'environnement fait l'objet de toutes les attentions. Le changement climatique, la pollution atmosphérique, le réchauffement planétaire sont des thèmes qui nous concernent tous. Le secteur des transports est à lui seul en grande partie responsable de la pollution atmosphérique et de l'émission de gaz à effet de serre. Par ailleurs, les énergies que nous utilisons actuellement comme le pétrole ou le charbon sont des combustibles fossiles et par conséquent non renouvelables. Or, l'épuisement dans un futur proche de ces ressources fossiles nous amène à développer de nouveaux vecteurs énergétiques. L'attention des chercheurs s'est donc portée vers l'exploitation de la biomasse.

Le bioéthanol est le seul carburant liquide pour moteurs essence qui soit renouvelable et immédiatement disponible puisqu'il est produit à partir de matière première végétale. C'est un biocarburant produit à partir de céréales (blé, maïs...) ou de betteraves à sucre [1].

Les réactions de transformation des alcools ont été étudiées de façon détaillée au cours du XXe siècle, mais la problématique de la conversion de la biomasse entraîne actuellement un regain d'intérêt pour ces réactions au sein des laboratoires de recherche.

Les réactions de déshydratation des alcools, qui permettent d'éliminer un groupement hydroxyle pour obtenir une double liaison carbone-carbone, sont d'un intérêt crucial pour l'industrie des polymères (polyéthylène, polypropylène, ...). Les réactions d'oxydation des alcools sont également très intéressantes pour former les composés carbonylés correspondants pour une application immédiate (solvants organiques comme l'acétone aldéhyde ou encore la conversion catalytique des alcools à courtes chaînes en alcool à longue chaîne par alkylation avec perte d'une molécule d'eau (condensation aldol) qui connaissent un intérêt grandissant ces dernières années (ex : éthanol en n-butanol) [2]. Du point de vue industriel, la catalyse hétérogène est une méthode de choix pour réaliser ces transformations. Elle permet d'une manière générale de limiter les températures de réaction et, contrôler la sélectivité pour un produit. Des catalyseurs du type oxydes mixtes avec des propriétés acido-basiques et/ou d'oxydo-réduction ont été identifiés comme étant efficaces pour catalyser les réactions de conversion des alcools [3].

Notre étude réalisée dans le cadre d'un mémoire de fin d'études de master s'insère dans ce contexte. On s'intéresse aux catalyseurs du type oxydes mixtes Mg-Al, Ni-Al et Ni/Mg-Al et en particulier à l'effet du rapport Mg/Al et Ni/Al sur leur activité dans la réaction de l'éthanol.

Dans un premier chapitre, des rappels bibliographiques sur l'importance du bioéthanol, sur les alcools et la possibilité de leur transformation essentiellement catalytique pour produire des molécules à forte valeur ajoutée et sur les différents types de catalyseurs susceptibles d'activer la transformation des alcools, sont développés.

Dans un deuxième chapitre, nous présentons les méthodes expérimentales adoptées pour la préparation des différents catalyseurs, le dispositif expérimental pour la mise en œuvre de la réaction de conversion de l'éthanol ainsi que les techniques de caractérisation physicochimiques des catalyseurs et la méthodologie pour l'exploitation des résultats.

Dans un troisième chapitre, nous présentons et discutons les résultats des caractérisations des catalyseurs ainsi que les ceux de la conversion de l'éthanol.

Nous terminons enfin par une conclusion ainsi que des recommandations pour la poursuite de ce travail.

I.1 Le bioéthanol :

I.1.1 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[4].

I.1.2 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 [5].

Pour la production de bioéthanol à partir de ressources amylacées, 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 et fermentescibles comme schématisé sur **la figure I.1**[6].

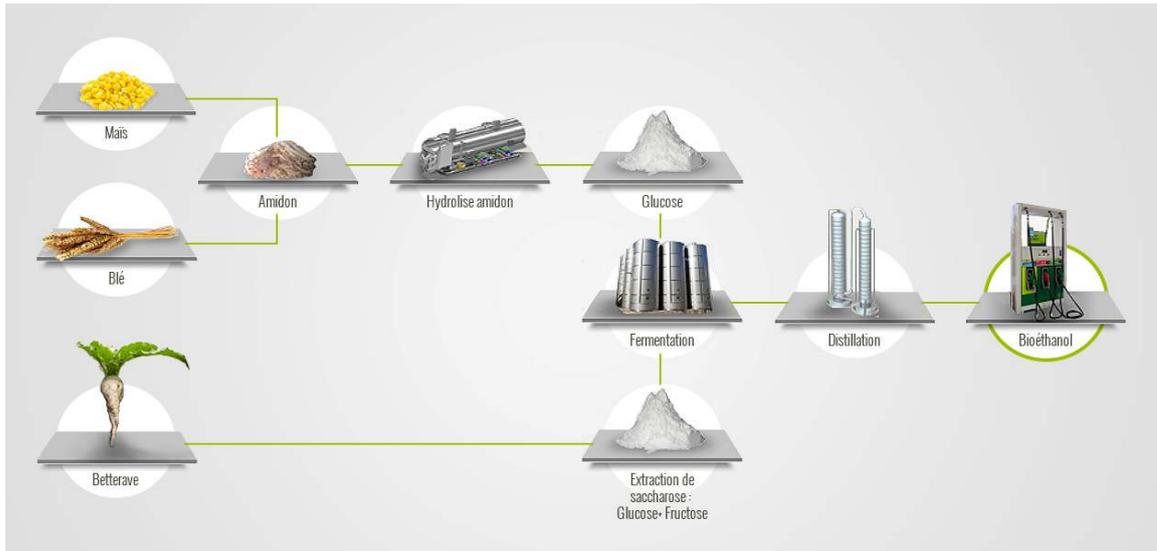


Figure I.1 : étapes de préparation du bioéthanol à partir des ressources amyliacées[6].

I.1.3. 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.

Plusieurs types de mélange sont commercialisés dont les plus fréquents sont :

- **Super éthanol E85 :**

E85 est un carburant composé de 65% à 85% de bioéthanol en incorporation directe, et d'essence SP 95. Il a été reconnu comme carburant au Journal Officiel du 1er juin 2006, et la commercialisation est autorisée depuis le 1er janvier 2007. Les voitures Flex Fuel fonctionnent au Super éthanol E85 ainsi qu'au carburant essence 100%. [7]

- **SP 95- E10 :**

Le SP95-E10 (aussi appelé E10) est un nouveau carburant sans plomb pouvant contenir jusqu'à 10% de bioéthanol en incorporation directe. Ce carburant est disponible dans les stations essence en France depuis le 1er avril 2009 et se développe progressivement sur l'ensemble de l'hexagone. Le SP95-E10 a l'avantage de produire moins de CO₂ que l'essence ordinaire (car ce carburant contient 10% d'énergie renouvelable) et d'être un peu moins cher à la pompe. Tous les véhicules mis en circulation après l'an 2000 (sauf exception), ainsi que de nombreux véhicules d'avant 2000, peuvent utiliser le SP95-E10[8].

- **SP95 et SP98 :**

Le SP95 et SP98 actuellement sur le marché contiennent déjà tous les deux du bioéthanol dans une concentration pouvant aller jusqu'à 5%. Tous les véhicules essence peuvent utiliser ces carburants[7].

Aujourd'hui, 80% de la production de bioéthanol est dédiée à la production d'ETBE, mais ce chiffre devrait rapidement décroître, avec le développement de l'incorporation directe dans les essences[9]. L'ETBE est le résultat de la synthèse entre 49% de bioéthanol et 51% d'isobutylène, une base pétrolière issue des raffineries. Il est destiné à être incorporé à de l'essence, jusqu'à 15%.

I.1.4. 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 la preuve de leur réussite technique. La répartition régionale de la production et de la consommation mondiale d'éthanol[5] est présentée de **la figure I.2** suivante:

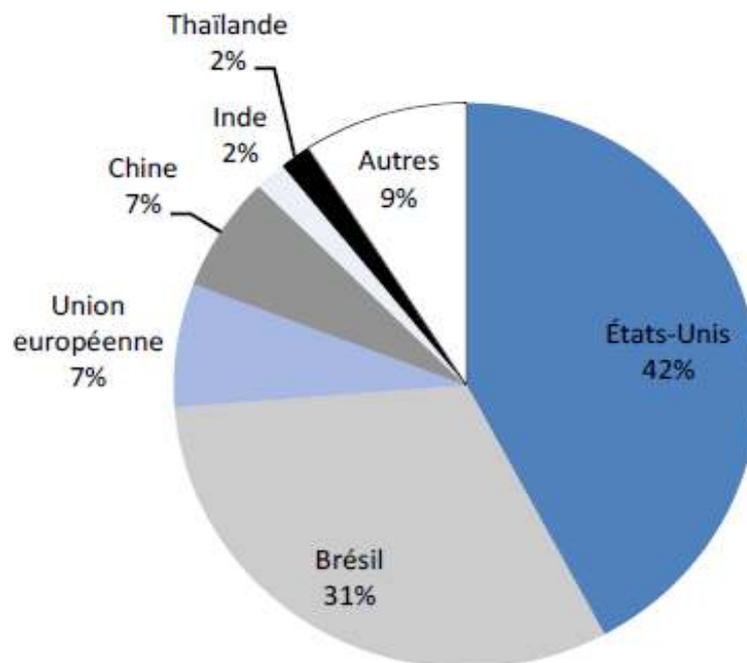


Figure I.2 : la production mondiale de bioéthanol en 2013 [5].

La production mondiale de bioéthanol a atteint près de 1033 MhL en 2013. Aux Etats-Unis, elle a été d'environ 500 MhL pour 250 MhL pour le Brésil. Ces deux pays assurent à eux seuls les trois quarts de la production mondiale [5].

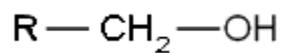
I.2 les alcools :

I.2.1 définition :

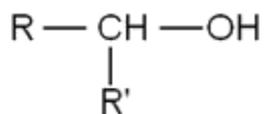
Les alcools sont des espèces chimiques dont un atome de carbone tétragonal, lié lui-même à des atomes de carbone ou d'hydrogène, porte un groupe hydroxyle OH. Ils sont notés ROH.

I.2.2 classification des alcools:

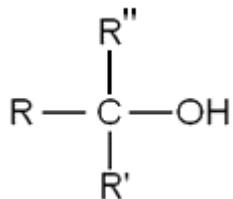
- les **alcools primaires**, dont le carbone comportant le groupement hydroxyle est lié à au moins deux atomes d'hydrogène et **un** radical organique R : [10]



- les **alcools secondaires**, dont le carbone comportant le groupement hydroxyle est lié à un atome d'hydrogène et **deux** radicaux organiques R et R' : [10]



- les **alcools tertiaires**, dont le carbone comportant le groupement hydroxyle est lié à **trois** radicaux organiques R, R' et R'' : [10]



I.2.3 transformations des alcools :

Il est possible, en usant d'ingénierie génétique, d'orienter la conversion de la biomasse vers la production d'alcools à chaînes courtes.

S'ils sont eux-mêmes directement valorisables, ils permettent également d'atteindre d'autres molécules intéressantes représentées dans **la figure I.3** suivante :

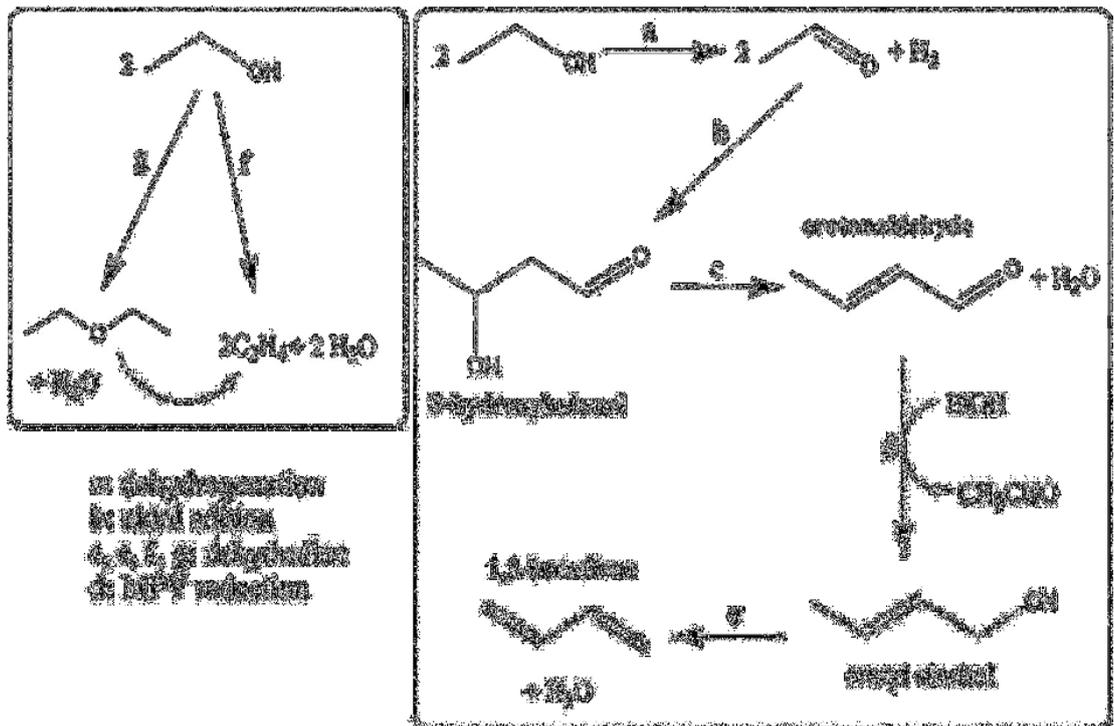


Figure I.3: Réactions principales mises en jeu dans la conversion des alcools sur un catalyseur hétérogène[11].

Les alcools présentent un squelette carboné fonctionnalisé par un groupement hydroxyle.

L'isolement de la partie carbonée, par élimination de la fonction hydroxyle et d'un proton (réaction de déshydratation intramoléculaire) permet d'obtenir un alcène, valorisé comme intermédiaire chimique ou pétrochimique (le propène par exemple entre dans la composition de polymères et dans la synthèse de divers composés chimiques). D'autre part, la fonction alcool peut être transformée en une fonction carbonyle, par une réaction de déshydrogénation, ce qui mène à une cétone ou un aldéhyde, produits de base de l'industrie chimique.

A noter que les alcènes et les aldéhydes peuvent en outre subir des réactions d'isomérisation de la double liaison C=C ou C=O tandis que les composés carbonylés peuvent subir des réactions de condensation (du type aldolisation) également catalysées par un acide ou une base. Par ailleurs, deux molécules d'alcool peuvent se condenser moyennant l'élimination d'une molécule d'eau pour donner un éther (déshydratation intermoléculaire). Les réactions évoquées ci-dessus nécessitent l'emploi d'un catalyseur afin d'améliorer la cinétique de formation des produits. Pour l'application à l'échelle

industrielle, les catalyseurs hétérogènes représentent une solution de choix, d'une part par leur grande facilité d'emploi –en particulier du point de vue de la séparation entre les produits et le catalyseur - d'autre part par la grande diversité de solides pouvant être employés afin d'orienter la réaction vers l'un ou l'autre des produits possible[8].

Les solides acido-basiques et notamment les oxydes métalliques, sont de bons catalyseurs pour ce type de réactions. Par exemple, l'alumine gamma catalyse de manière efficace la déshydratation des alcools, tandis que l'oxyde de magnésium (basique) permet également leur déshydrogénation. Cette propriété a d'ailleurs constitué le principe d'un test des propriétés acido-basiques des matériaux : un matériau présentant une forte activité de déshydratation de l'isopropanol était considéré comme acide, tandis qu'une activité de déshydrogénation désignait le matériau comme basique. Cependant, si la relation entre acidité et déshydratation des alcools est bien admise dans la communauté scientifique, le lien entre basicité et activité de déshydrogénation est sujet à controverse. En effet, la réaction de déshydrogénation d'un alcool pour donner une cétone (ou un aldéhyde) s'apparente à une réaction d'oxydation[12].

De nombreux travaux ont donc été publiés sur la réaction de conversion des alcools sur oxydes de métaux. Certains de ces travaux sont résumés dans le tableau I.1 suivant :

Année	auteur	Catalyseur	produit	conversion	Sélectivité	Réf
2012	Yanli Wang	Si/Mn	O-cresol	99,8	15,9	[13]
2013	Yanhua Zhang	Pt/Ti ₉₀ W ₁₀	propanediol	18,4	40,3	[14]
2015	Zheng Han	ZrO ₂ / SiO ₂	Butadiène	76.2	69.7	[15]
2015	Kim Lamier	La ₂ O ₃	HexoL	75.4	79.9	[1]
2016	Jifeng Pang	Ni ₄ MgO	n-Butanol	5,6	45,7	[16]
2016	J-Pang	NiAlO	Butanol	7,4	30,2	[16]
2016	Empyo Hong	WO ₃ / ZrO ₂	Propène	93.6	91.3	[17]
2017	Simoni. Da Rosa	K ₂ O :ZrO ₂ :ZnO/ MgO- SiO ₂	Butadiène	23,6	51,9	[11]

Tableau I.1 : Travaux relatifs à la conversion du bioéthanol.

➤ Déshydrogénation oxydante des alcools à courte chaîne:

Le formaldéhyde et l'acétaldéhyde peuvent être obtenus à partir de méthanol et d'éthanol, respectivement, par déshydrogénation, oxydation, et différentes techniques industrielles ont été développées dans le passé. Au cours des dernières années, l'intérêt pour la production de formaldéhyde et d'acétaldéhyde par la déshydrogénation oxydante (ODH) des alcools correspondants augmente fortement. L'ODH des alcools aux aldéhydes semble, en fait, être une voie alternative prometteuse pour les oxydations partielles, se produisant plus simplement en une seule étape et dans des réacteurs tubulaires, à condition que des activités élevées et des sélectivités puissent être obtenues dans des conditions de température douces (140- 250 ° C) et la pression (1atm)[18].

Bien que, on ait constaté que les systèmes basés à base de vanadium étaient des catalyseurs actifs et sélectifs dans la promotion de la déshydrogénation oxydante du méthanol et de l'éthanol dans le formaldéhyde et l'acétaldéhyde, respectivement. En dépit de ces différents autres catalyseurs, on le préfère encore dans le domaine industriel. Ceci est probablement dû au fait que les performances des catalyseurs à base d'oxyde de vanadium sont fortement affectées par l'interaction spécifique entre le support. Il est généralement reconnu que le support a un fort impact sur le comportement catalytique de ces réactions d'ODH et d'autres favorisant ou inhibant l'agrégation de l'oxyde de vanadium en surface et en permettant aux liaisons de support de VO d'être plus ou moins impliquées dans la réaction[13].

Le TiO₂, en particulier, interagit fortement avec l'oxyde de vanadium, favorisant ainsi la dispersion moléculaire de la phase active. Outre le rôle du soutien, l'importance de la méthode de préparation sur le comportement final du catalyseur a été largement discutée dans la littérature. À cette fin, la préparation du catalyseur en utilisant la technique de greffage s'est intéressée ces dernières années en tant que voie d'obtention de catalyseurs bien dispersés [18].

➤ Les réactions de condensation « aldol » des alcools à courte chaîne:

Dès 1931, La conversion catalytique de l'éthanol en n-butanol via une réaction de condensation a été observée sur un catalyseur mixte MgO, Al₂O₃ et CuO_x[19].

Depuis, 03 types de catalyseurs ont été développées pour cette réaction : les oxydes de métaux, les métaux de transitions et les l'hydroxyapatite (HAP). Les oxydes de métaux du type Al-Mg-O et les HAP sont les plus prometteurs pour la conversion de l'éthanol car

ils conduisent à des sélectivités élevées en n-butanol. En effet, les conditions de leur préparation permettent d'optimiser le caractère acido-basique de ces catalyseurs [20-22].

Plusieurs métaux de transition incluant, Ni, Cu, Co, Fe, Pd, Ru, Au ont été également montré un intérêt pour la réaction de condensation aldol avec une activité élevée dans la conversion de l'éthanol dans des conditions modérées de réaction.

L'alkylation de 02 molécules d'éthanol avec perte d'une molécule d'eau nécessite une succession d'étapes réactionnelles : déshydrogénation de l'éthanol, aldol addition, déshydratation et hydrogénation. Le catalyseur doit donc posséder une balance de différents types sites actifs : métal, acide et basique.

➤ Vaporeformage du bioéthanol :

Le bioéthanol a un potentiel important pour la production d'hydrogène via le vaporeformage avec si possible une formation exclusive de CO₂ selon la réaction :



Dans le procédé permettant la transformation des sucres vers l'éthanol puis vers l'hydrogène, l'enrichissement à bas coût en éthanol de la solution de fermentation et le design d'un catalyseur de vaporeformage actif, sélectif et surtout stable sont les points clés du développement. L'objectif du catalyseur est d'orienter la réaction vers l'hydrogène en défavorisant les produits secondaires comme l'éthylène, l'acétone ou l'acétaldéhyde, et vers le CO₂ pour une capture ultérieure éventuelle.

De très nombreuses familles de catalyseurs ont été étudiées pour la réaction de vaporeformage: oxydes et métaux de transition supportés sur oxydes métaux nobles supportés [23-28].

Ces catalyseurs sont généralement préparés par imprégnation, méthode qui ne permet pas facilement de générer des interactions fortes métal-support. Cette interaction apparaît comme essentielle pour la stabilité du catalyseur dans le temps et elle nécessite une bonne compréhension de la phase active, avant et pendant la réaction [29-30].

➤ Oxydation des alcools :

L'oxydation sélective d'un alcool primaire en aldéhyde ou acide carboxylique ou l'oxydation d'un alcool secondaire en cétone sont des réactions majeures en chimie fine. Ces réactions sont souvent menées en présence d'oxydant non toxique comme l'oxygène de l'air et d'un catalyseur qui peut être un complexe métallique en solution (catalyse

homogène) un métal (catalyse hétérogène) supporté de la famille du platine ou encore des oxydes mixtes[29-30].

I.2.4 Propriétés des alcools :

Les propriétés physico- chimiques des alcools sont les suivants :

✚ Aspect :

Les alcools de faible masse moléculaire se présentent à température ambiante comme des liquides incolores[12].

✚ Polarité et la liaison hydrogène :

Le groupe hydroxyle rend généralement la molécule d'alcool polaire. Cela est dû à sa géométrie coudée et aux électronégativités respectives du carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène. Ces groupes peuvent former des liaisons hydrogène entre eux ou avec d'autres composés (ce qui explique leur solubilité dans l'eau et dans les autres alcools)[12].

✚ Point d'ébullition :

Le point d'ébullition est élevé chez les alcools :

- en raison du groupement hydroxyle qui permet les liaisons hydrogène.
- en raison de la chaîne carbonée qui subit des forces de van der Waals.

Aussi, le point d'ébullition des alcools est-il d'autant plus élevé que :

- le nombre de fonctions alcools est grand : un diol a une température d'ébullition supérieure à celle de l'alcool simple équivalent, qui lui-même a une température d'ébullition supérieure à l'hydrocarbure correspondant. Par exemple, parmi les alcools dérivés de l'isopropane, le glycérol (propan-1,2,3-triol) bout à 290 °C, le propylèneglycol (propan-1,2-diol) à 187 °C, le propan-1-ol à 97 °C et le propane à -42,1 °C.
- la chaîne carbonée est longue : parmi les alcools linéaires, le méthanol bout à 65 °C, l'éthanol à 78 °C, le propan-1-ol à 97 °C, le butan-1-ol à 118 °C, le pentan-1-ol à 138 °C et l'hexan-1-ol à 157 °C.
- la chaîne carbonée est linéaire, par maximisation de la surface de la molécule susceptible de subir les forces de van der Waals. Par exemple, parmi les pentanols, le 2,2-diméthyl-propan-1-ol à 102 °C, le 2-méthyl-butan-1-ol à 131 °C et le pentan-1-ol bout à 138 °C [31].

✚ Solubilité :

La solubilité dans l'eau des alcools dépend des deux mêmes facteurs que précédemment, mais qui sont ici antagonistes :

- la chaîne carbonée, hydrophobe, tend à rendre la molécule non soluble ;
- le groupement hydroxyle, hydrophile (grâce à ses liaisons hydrogène) tend à rendre la molécule soluble.

Ainsi, les alcools sont d'autant plus solubles dans l'eau que :

- la chaîne carbonée est courte : le méthanol, l'éthanol et le propan-1-ol sont solubles en toutes proportions dans l'eau, le butan-1-ol a une solubilité de $77 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ à 20°C , le pentan-1-ol de $22 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, l'hexan-1-ol de $5,9 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, l'heptan-1-ol de $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ et les alcools plus lourds sont pratiquement insolubles.
- le nombre de fonctions alcools est élevé. Par exemple, les butanediols sont solubles en toutes proportions tandis que le butan-1-ol a une solubilité de $77 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.
- la chaîne carbonée est ramifiée : parmi les pentanols, le 2,2-diméthyl-propan-1-ol a une solubilité de $102 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, le 2-méthyl-butan-1-ol de $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ et le pentan-1-ol de $22 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Les alcools de faible masse moléculaire sont généralement solubles dans les solvants organiques comme l'acétone éther [32].

I.2.5 Utilisation:

Les alcools sont utilisés dans l'industrie chimique comme :

- solvants : l'éthanol, peu toxique, est utilisé dans les parfums et les médicaments .
- combustibles : le méthanol et l'éthanol peuvent remplacer l'essence et le fioul car leur combustion ne produit pas de fumées toxiques.
- réactifs : les polyuréthanes, les esters ou les alcènes peuvent être synthétisés à partir des alcools.

Antigels : la basse température de solidification de certains alcools comme le méthanol et l'éthylène glycol en font de bons antigels[33].

I.3 Les Catalyseurs:

I.3.1 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 [34].

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[35].

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 oxydo-réductrice.

Un **catalyseur hétérogène** est généralement un catalyseur à l'état solide alors que la phase réactive est soit une solution, soit un gaz. Ce type de catalyse est extrêmement important pour l'industrie [29].

I.3.2 Le support :

I.3.2.1 Généralités :

L'activité des catalyseurs est souvent liée à la morphologie des supports utilisés. Les interactions du métal avec le support permettent au métal d'acquérir une certaine stabilité à l'état dispersé et d'augmenter ainsi sa surface active [36].

Cependant, l'efficacité d'un support dépend de certaines caractéristiques géométriques et mécaniques.

- géométriques tout d'abord, puisqu'il doit:
 - offrir une surface et une porosité convenables pour permettre au métal de bien se disperser et d'éviter le phénomène de diffusion dans les pores.
 - permettre le passage des gaz sans accroissement exagéré de la contre-pression.
- mécaniques ensuite, puisqu'il doit posséder une bonne résistance aux chocs thermiques et à l'usure par frottements.

Le support peut donc avoir un impact sur les performances du catalyseur. Les catalyseurs préparés dans cette étude seront testés en déshydrogénation éthanol. Dans un premier temps, il est nécessaire que le support soit stable dans l'eau.

En effet, l'eau à la température de réaction, de l'ordre de 150-200°C, est relativement agressive et elle est capable de modifier et de dissoudre des supports conventionnels comme l'alumine, la silice,...

I.3.2.2 Le support Al_2O_3 :

L'alumine gamma est un matériau très utilisé en catalyse hétérogène en raison de sa surface spécifique élevée et de son faible coût de production. L'alumine est produite

à hauteur de 6 Mt/an à partir d'hydroxyde d'aluminium, lui-même obtenu par traitement basique du minerai d'aluminium appelé bauxite. Elle est employée en tant que support pour des catalyseurs métalliques ou en tant que catalyseur, par exemple dans le procédé Claus ou pour la déshydratation des alcools. Ses propriétés de surface peuvent être altérées par la présence (souhaitée ou non) d'hétéroéléments en surface, anioniques (Cl⁻ par exemple) ou cationiques (Na⁺, K⁺, Mg²⁺, ...) [37].

I.3.2.3 Morphologie et structure :

L'alumine gamma fait partie de la famille des « alumines de transition ». Ces alumines

Sont des variétés allotropiques métastables dans les conditions normales de température et de pression. La forme thermodynamiquement la plus stable est l'alumine α , formée après calcination de l'hydroxyde à des températures supérieures à 1000 °K[37].

L'évolution des hydroxydes d'aluminium est fonction de la température de calcination. Il apparaît que l'alumine γ est formée par calcination à 700 K environ de l'hydroxyde d'aluminium γ , qui se transforme dans un premier temps en un intermédiaire oxyhydroxyde d'aluminium AlOOH lamellaire, appelé boehmite[38] comme schématisé par la figure I.4. Les dimensions et indices des plans cristallographiques sont indiqués sur le schéma de la figure I.5.

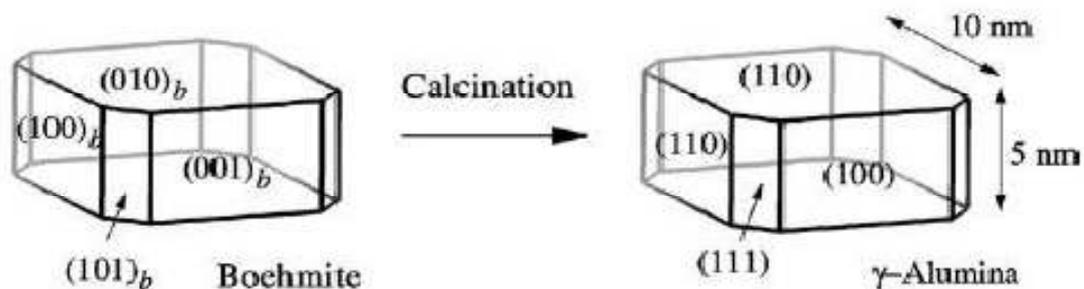


Figure I.4: Morphologie des particules de boehmite et d'alumine γ . [38]

a- Morphologie :

La morphologie des particules d'alumine γ est héritée de celle des particules de boehmite. La transformation de l'une à l'autre est topotactique, c'est-à-dire que la morphologie des nanoparticules reste inchangée. Comme présenté en Figure I.4, ces particules sont des plaquettes à base octogonale irrégulière. L'alumine gamma expose trois variétés de plans cristallographiques dans des proportions différentes : (100) environ 20%,

et (111) environ 10%[39]. La **figure I.5** donne un schéma de l'effondrement de la boehmite vers l'alumine γ , avec déshydratation entre les feuillets. La contraction suivant l'axe de l'effondrement est d'environ 30 % (soit 3 Å) [1].

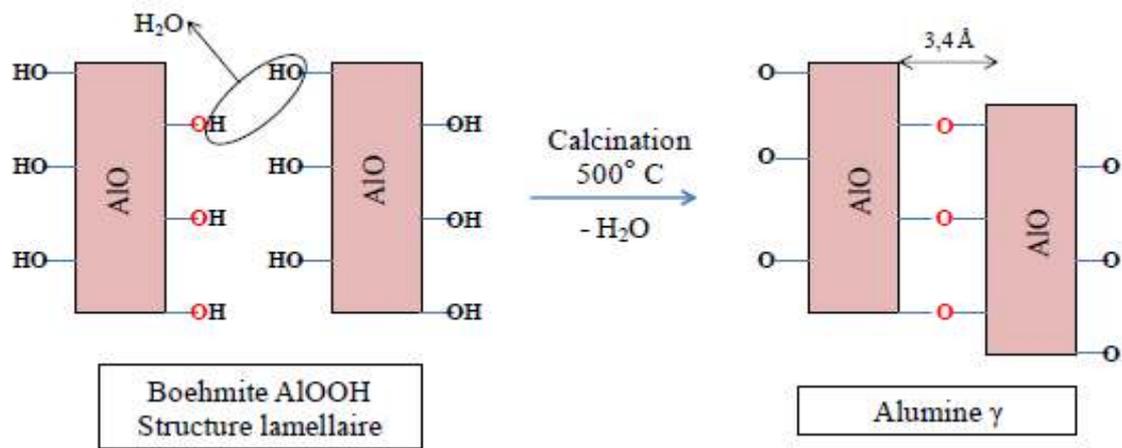


Figure I.5: Schéma de l'effondrement de la boehmite vers l'alumine γ , avec déshydratation entre les feuillets[34].

b- Structure cristallographique :

La structure cristallographique de l'alumine γ a été débattue dans la littérature : en effet, le mode de formation de l'alumine par calcination de particules de boehmite très fines rend toute analyse par diffraction des rayons X délicate à interpréter. S'il est largement admis que les atomes d'oxygène sont organisés en un réseau cubique à faces centrées (ce qui est observable par diffraction des rayons X sur poudre, l'occupation des sites cationiques par les atomes d'aluminium est discutée. Depuis les travaux de Verwey[1], la structure usuellement proposée est de type spinelle présentant des lacunes d'aluminium pour conserver la stœchiométrie (parfois appelée « spinelle lacunaire déficiente »). Une telle structure impose leurs positions aux ions aluminium, ont montré par calcul le caractère énergétiquement favorable des lacunes d'aluminium octaédriques devant les lacunes tétraédriques[40]. Néanmoins, Wolverton et coll. [41]. Ont mis en évidence l'existence d'une fraction d'atomes d'aluminium en position extra-spinelle. Cette observation est également confirmée par les travaux de Krokidis[42] dans le cadre de travaux réalisés à IFPEN. Ils ont obtenu par modélisation moléculaire (périodique) un modèle d'alumine gamma issu d'un effondrement de la structure lamellaire de la boehmite suivi d'une migration d'une partie des ions aluminium d'une position octaédrique à une position tétraédrique.

Il résulte de ces travaux que la structure la plus stable possède 25 % des atomes d'aluminium dans des positions tétraédriques, en bon accord avec les observations expérimentales de RMN de Al [43-44]. Un tel modèle est dit « non-spinelle », puisqu'il n'est pas obtenu par la formation de lacunes d'Al dans une structure spinelle **la figure I.6.**

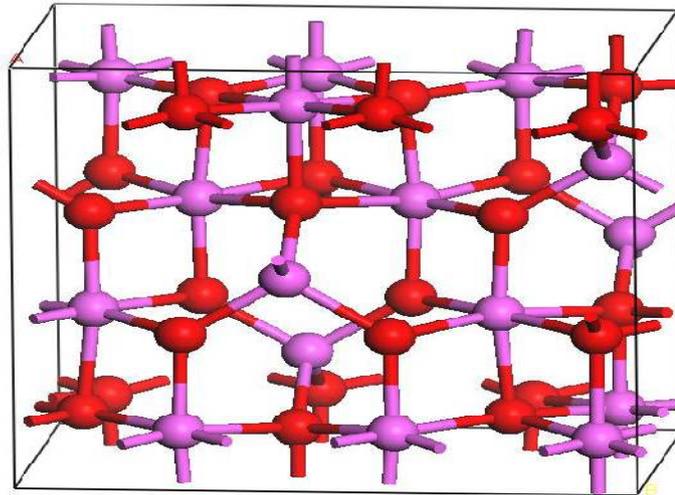


Figure I.6: Structure cristalline de l'alumine gamma, type non-spinelle, d'après Krokidis et Coll. Les atomes d'oxygène figurent en rouge, les atomes d'aluminium en rose [42].

D'autres auteurs ont débattu cette question. Sun et coll. [45] n'ont considéré qu'un modèle non spinellene permette pas de simuler correctement la raie de diffraction (220) de l'alumine γ , mais Digne et coll. [46] indiquent que les diffractogrammes ne correspondant pas à l'alumine γ , mais à la variété allotropique δ . Sur la base de calculs théoriques, Paglia et coll. [47] ont appuyé la validité du modèle non-spinelle, notamment quant à la simulation de diffraction de neutrons. Smrcok et coll. [48] déclarent avoir pu former des monocristaux d'alumine γ de taille suffisamment importante pour permettre une analyse fine des raies de diffraction. Ils concluent également au caractère non-spinelle de l'alumine γ , avec 6% des atomes d'aluminium en position extra-spinelle. Cependant, la discussion n'est toujours pas arrêtée à ce jour, puisque Ferreira et coll. [49] ont très récemment publié des résultats de simulations ab initio, estimant que les modèles d'alumine γ de type spinelle sont plus stables et permettent de mieux reproduire les bandes IR de structure du solide massique que les modèles non-spinelle.

La principale différence entre le modèle spinelle et le modèle non-spinelle tient aux positions relatives des atomes d'aluminium tétraédriques et octaédriques. Cependant, les coupes de ces structures pour obtenir les modèles de surface donnent naissance aux

mêmes types de groupements pour une orientation cristallographique donnée, même si leur nombre et positions relatives peuvent varier selon le modèle et selon le plan de coupe choisi [50].

I.3.2.4 Réactivité des alcools sur alumine gamma

La réactivité des alcools sur alumine a été très étudiée dans les années 1970, notamment Par Knoezinger et coll.[51] Relativement peu de travaux ont été publiés depuis les années 1990, à l'exception des dernières années, où la modélisation moléculaire revêt une certaine importance. Cette partie du rapport se concentre sur les résultats expérimentaux relevés dans la littérature, les résultats de modélisation étant traités dans la partie suivante.

Les réactions envisageables sont décrites dans le paragraphe (I.2.3) Les données relatives aux réactions de déshydratation seront d'abord exposées, puis celles concernant les réactions de déshydrogénation, avant d'aborder la réactivité des alcools sur des alumines modifiées [1].

A) Réactions de déshydratation :

Deux types de réactions de déshydratation sont envisageables : intramoléculaire (notée dans la suite D.I.M.) et intermoléculaire (que nous appellerons par la suite D.E.M.). Sur la base de résultats de tests catalytiques, Knoezinger et coll[51] ont proposé le schéma réactionnel décrit en Figure 07 pour la transformation d'alcools sur alumine γ .

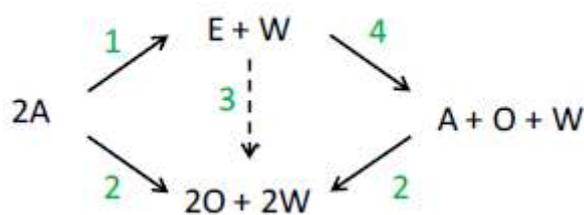


Figure I.7: Chemins réactionnels de la réactivité des alcools sur alumine. **A** : Alcool, **O** : Oléfine: Eau, **E** : Ether. [51].

Les réactions de déshydratation intramoléculaire (2) et intermoléculaire (1) apparaissent comme des réactions parallèles mais le produit de la réaction intermoléculaire – l'éther – peut se décomposer (3 et 4) pour aboutir au produit de la réaction

intramoléculaire – l'oléfine. En ce sens, ces réactions sont également successives. Néanmoins, la littérature tend à considérer essentiellement l'aspect parallèle de ces réactions.

Pour cette raison, les résultats concernant la DIM et la DEM seront présentés séparément avant qu'un comparatif général soit établi[12].

B) Réaction de déshydrogénation :

La sélectivité de l'alumine gamma pure pour la déshydrogénation est très limitée, et n'est généralement pas observée dans les conditions usuelles en absence d'oxygène dans le fluide réactionnel. La présence d'une atmosphère oxydante, de défauts de surface sur l'alumine ou encore d'impuretés ou d'ions dopants permettent d'observer des produits de déshydrogénation.

C'est le cas par exemple dans les études menées par Gervasini et coll[52]. Et Matyshak et coll. [53], Wang et coll[54] ont par ailleurs pu constater, dans le cas d'alumines préparées par la méthode sol-gel, des sélectivités appréciables en acétone (conversion de l'isopropanol). Cette sélectivité décroît avec la température, à mesure que la conversion augmente, et que la sélectivité en propène augmente. Les auteurs établissent une corrélation entre la concentration de sites basiques (mesurés par TPD de CO₂) et la sélectivité en acétone (et non pas la vitesse de déshydrogénation). Ils déduisent de leurs expériences que les centres actifs pour cette réaction sont liés aux défauts de structure formés par cette méthode de préparation – en particulier aux lacunes d'aluminium qui sont à l'origine, selon eux, de la formation de sites basiques.

L'ajout d'ions métalliques à l'alumine abaisse l'acidité de l'alumine, ce qui entraîne une baisse de l'activité de déshydratation des alcools et une augmentation de l'activité déshydrogénante et contribue dans le cas de l'isopropanol par exemple à la formation d'acétone. C'est le cas des oxydes de Mg, Co, Na ou Zn qui possèdent des propriétés oxydantes[55].

A l'inverse, l'introduction d'anions en surface de l'alumine (F⁻, Cl⁻, SO₄²⁻) entraîne une hausse de l'acidité en même qu'une hausse de l'activité déshydratante[56].

I.3.2.5 Réactivité des alcools sur d'autres solides inorganiques :

Les zéolites :

Les zéolites sont des aluminosilicates synthétiques présentant une forte acidité de Bronsted. Ils peuvent catalyser la déshydratation des alcools mais également conduire à des réactions de condensation « aldol » via un alcène et qui n'est autre que l'alkylation entre 02 molécules d'alcool à courte chaîne (C_1-C_4) avec perte d'une molécule d'eau, produisant des alcènes comportant plus de 5 atomes de carbones voire même des composés aromatiques. La possibilité d'échanger les protons de la zéolite par d'autres cations permet de réguler la sélectivité vis-à-vis de la formation de l'alcène (déshydratation), de l'éther (déshydrogénation), des produits de condensation « aldol » ou de produits aromatiques[57].

I.4 Méthodes de préparation des catalyseurs :

La chimie du solide offre divers modes de préparation physicochimiques et électro catalytiques des catalyseurs. Les propriétés de ces derniers dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse.

I.4.1. Co précipitation :

C'est la technique « voie liquide » la plus ancienne utilisée pour la préparation d'oxydes mixtes. Cette méthode consiste à préparer une solution liquide homogène des différentes espèces et à provoquer leur insolubilisation par effets d'ions communs. Le précipité est séparé de la phase aqueuse par filtration, séché puis décomposé thermiquement en oxyde mixte. La poudre de précurseurs peut être constituée d'hydroxydes, d'oxalates et/ou de d'oxalates[58].

I.4.2. Imprégnation liquide :

C'est une méthode simple largement utilisée. Elle consiste en la mise en contact d'une solution d'une espèce précurseur de la phase active principalement les nitrates et acétates métalliques mais aussi des nanoparticules colloïdales, préalablement préparées, stabilisées par des tensioactifs et d'un support. Les ions métalliques dissous ou les colloïdes stabilisés pénètrent la porosité du support dans l'étape d'imprégnation. Deux sortes de méthodes existent : celles, sous agitation, où le solvant est en large

excès et celles où le volume de solvant employé correspond au volume de la porosité du support. Une fois cette étape d'imprégnation effectuée, des étapes de séchage, de calcination et de réduction sont nécessaires pour l'obtention du catalyseur final[59].

I.4.3. imprégnation sec :

L'imprégnation à sec est privilégiée lorsqu'il n'existe que peu ou pas d'interaction entre le précurseur métallique choisi et le support. Cette méthode consiste à imprégner le support avec une solution de précurseur métallique de volume égal au volume poreux du solide. De cette manière on force toutes les espèces en solution à pénétrer par capillarité dans les pores du support, et on contrôle les quantités déposées. Cependant, cette méthode ne permet pas d'obtenir des petites particules de nickel bien dispersées à la surface. Les diamètres moyens des particules déposées restent relativement élevés même à faible teneur en métal [59].

I.4.4. Le procédé sol-gel :

Les méthodes de précipitation ont un désavantage que la stœchiométrie de précipité ne peut pas être exacte si un ou plusieurs ions quittent la solution, la méthode sol-gel surmonte ça parce que les réactifs ne précipitent jamais hors de solution. Premièrement une solution concentrée ou suspension colloïdale des réactifs (sol) est préparée, qu'est après concentrée ou vieillie pour former un gel puis ce solide semi-rigide homogène est traité thermiquement pour former le produit final[58].

Ce chapitre rassemble la méthodologie utilisée pour la préparation, la caractérisation des catalyseurs et l'évaluation de leurs propriétés catalytiques. Les méthodes de calcul sont également exposées.

II.1) Préparation des catalyseurs :

II.1.1) Le support utilisé :

L'alumine gamma employée dans le cadre de cette étude est une alumine gamma SasolPuralox (TH 100/150), de surface spécifique $145 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ mesurée par physisorption d'azote (Méthode B.E.T.), et de volume poreux à l'eau $1,45 \text{ ml/g}$.

II.1.2) Catalyseurs monométalliques Ni / Al₂O₃ :

Plusieurs catalyseurs monométalliques ont été préparés dans le but d'obtenir un catalyseur parent chargé entre 20 et 80% en poids de nickel déposer sur le support alumine choisi. L'imprégnation de support est réalisée par la dissolution de nitrate de nickel ($\text{NiNO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans l'éthanol 96% pendant 15 min sous une agitation moyenne de 300 rpm.

On ajoute une masse d'alumine donnée d'Al₂O₃ à un volume de la solution de nickel préparée. De l'acide oxalique est ajouté (Ni/Acide oxalique = 1,7) pour faciliter le contact entre la solution de nitrate de Nickel et l'alumine. L'obtenus est homogénéisé par agitation avec un barreau aimanté. L'excès de solvant est lentement évaporé sur une plaque chauffante jusqu'à la formation d'un gel. Le gel résultant est ensuite séché à 100°C dans une étuve pendant la nuit puis calciné dans un four à 500°C pendant 3h.

On veut de préparer 10g de Ni/Al₂O₃ pour chaque proportion, les masses d'alumine et nitrate de nickel utilisées sont dans le tableau suivant

Ni / Al	masse de Ni[g]	masse de (NiNO ₃) ₂ 6H ₂ O[g]	masse Al ₂ O ₃ [g]	masse Acide [g]	Volume d'éthanol [ml]
0 / 100	0	0	18,88	0	0
20 / 80	1,98	9,90	15,10	1,176	30
40 / 60	3,96	19,819	11,30	2,352	30
60 / 40	5,94	29,720	7,55	3,529	30
80 / 20	7,93	39,637	3,77	4,705	40
100 / 0	9.90	49,543	0	5,880	40

Tableau II.1 : Préparations des différents catalyseurs Ni/Al₂O₃ synthétisés.

II.1.3) Catalyseurs monométalliques Mg /Al₂O₃ :

Une masse m de Nitrate de magnésium $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, utilisée comme sel précurseur est dissous dans un volume donné d'éthanol. La solution est ensuite mise en contact avec une masse de support Al_2O_3 . L'ensemble est évaporée sur une plaque chauffante à (60 °C) sous une agitation constante de 300 rpm jusqu' à la formation d'une pâte. La pâte obtenu est séchée et ensuite calcinée à 500° C pendant 3h.

On veut de préparer 5g de Mg/ Al_2O_3 pour chaque proportion, les masses d'alumine et nitrate de magnésium utilisées sont dans le tableau suivant :

Mg/Al	masse Mg [g]	masse $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ [g]	masse Al_2O_3 [g]	Volume d'éthanol [ml]
0 / 100	0	0	9,44	-
20 / 80	1,00	10,68	7,85	20
40 / 60	2,00	21,367	5,66	20
60 / 40	3,00	32,05	3,77	30
80 / 20	4,00	42,735	1,88	30
100/0	5,00	53,418	0	40

Tableau II.2 : valeurs clés des différents catalyseurs Mg/Al_2O_3 synthétisés.

II.2) Dispositif expérimental :

La réaction a été menée à 350°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'argon à la température de la réaction. Le débit du gaz vecteur de prétraitement est maintenu constant et égal à 50 cm³.min⁻¹.

Les tests ont été effectués à pression atmosphérique et à une vapeur saturante de l'éthanol gazeux $P_0 = 133$ mm de Hg obtenue en faisant barboter de l'argon dans l'éthanol liquide (PANREAC, 99,8%) placé dans un saturateur plongé dans un bain à 40°C [Perry].

Les produits condensables de la réaction sont condensés en passant à travers un réfrigérant. Les autres sont évacués après barbotage dans de l'eau distillée vers l'atmosphère. La figure II.1 qui suit donne un aperçu sur le dispositif expérimental utilisé.

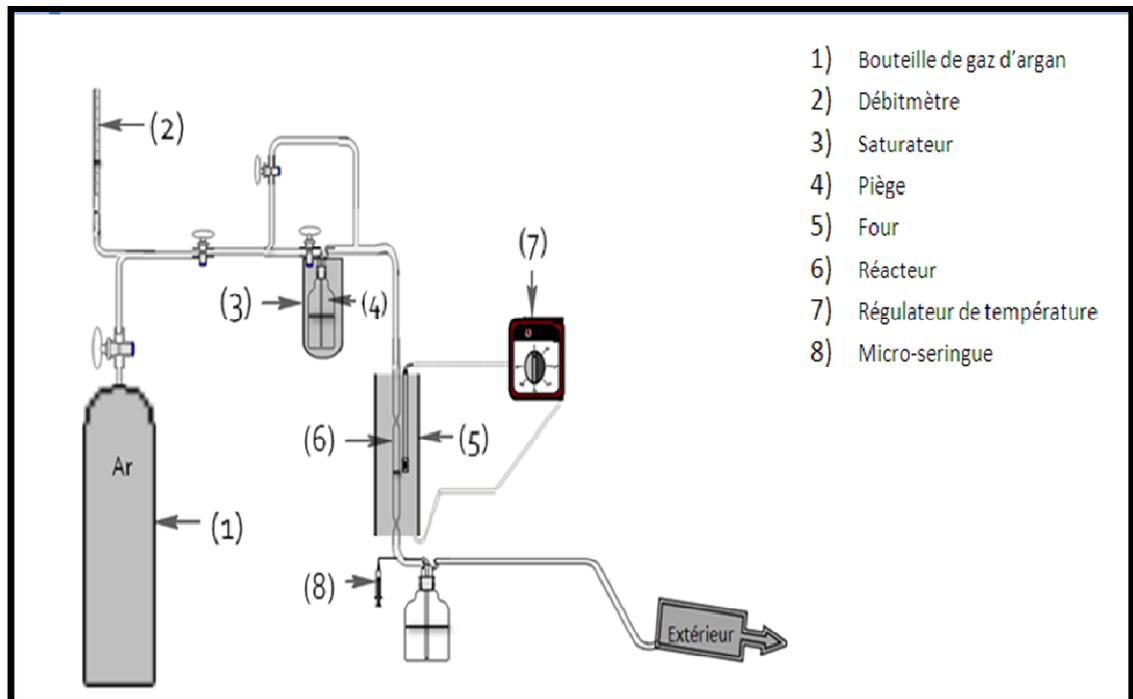


Figure II.1 : schéma du montage expérimental de test catalytique.

La composition chimique de ces prélèvements a été définie par Chromatographie en phase gazeuse sur un appareil du type Shimadzu type GC 17A équipé d'une colonne capillaire du type OV 1701.CB.0, 25 de diamètre intérieur 0,25mm et une longueur 25m. Les conditions d'élution sont :

- Température du détecteur = 220°C,
- Température de l'injecteur= 200°C.
- Débit de gaz vecteur (hélium) de 30ml/min et une pression de 120 k Pascal.

La durée d'une analyse chromatographique est d'environ 03 minutes dans des conditions isothermes à 30 °C.

Un exemple de chromatogrammes est présenté dans l'annexe I.

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

Composé	Temps de rétention
Ethanol	1.85
Acétone	2.13
Acétaldéhyde	1.62
1-Propanol	1.53
1-Butanol	2.63

Tableau II. 3 : Liste des composés et de leur temps de rétention

II.3 Traitement des résultats chromatographiques :

Le traitement des données obtenues durant un test catalytique consiste aux calculs de la conversion d'éthanol, des sélectivités et des rendements des produits de la réaction.

➤ Conversion de l'éthanol

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

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

Avec :

$n_{C_2H_6O}^i$: 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 un produit est donnée par le rapport entre le nombre de moles de éthanol ayant été converties en ce produit et le nombre total de moles de éthanol ayant réagi. Cette grandeur est également généralement exprimée en pourcentage. Le calcul pour Chaque produit de réaction est donné par l'équation (2):

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

Avec :

n_p : Nombre de mol de produit.

➤ **Rendements en produits de réaction :**

Le rendement d'un produit de réaction se définit comme étant le nombre de moles d'éthanol converties en ce produit divisé par le nombre de moles d'éthanol introduites dans le réacteur. Le rendement en produit p (R_p) se calcule par l'Équation suivant :

$$R_p(\%) = \frac{S_p \times X}{100}$$

Avec :

S_p : sélectivité en produit p (%)

X : conversion (%)

II.4) techniques de caractérisation :

II.4.1) Diffraction des rayons X (D.R.X.) :

L'utilisation de cette technique nous permet de caractériser les différentes phases cristallines présentes dans nos échantillons. L'identification des différentes phases cristallines se fait par une comparaison de la position des raies de diffractions obtenues ainsi que de leur intensité avec celles données par la banque de données JCPDS (the Joint Committee of Powder Diffraction Standards), qui ressemble tous les spectres correspondant à environ 30000 substances [51].

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des différentes phases cristallines présentes dans un solide. Cependant, plusieurs mailles cristallines doivent se succéder pour former des raies de diffraction visibles. Si le nombre de mailles constituant les cristallites est faible, les raies de diffraction apparaîtront larges [56].

Cette technique nous permet également d'estimer la taille des particules grâce à la mesure de la largeur à mi-hauteur des raies observées. Ainsi nous pouvons faire un lien avec les autres techniques comme la microscopie électronique [51].

La taille moyenne des grains (t) est calculée selon la formule [56] :

$$t = k \lambda / \varepsilon \cos \theta$$

λ : est la longueur d'onde.

ε : est la largeur angulaire à mi-hauteur des raie, avec $\varepsilon = \Delta (2\theta)/2$, exprimée en radians.

θ : est l'angle de Bragg.

K : est la constante de Scherrer ($k=0.9$).

II.4.2) Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier, (IRTF):

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [55].

Dans les conditions normales de température et de pression (CNTP), les atomes et groupements fonctionnels, constituant la matière, sont animés de mouvements vibratoires. Si ces constituants sont exposés à un rayonnement électromagnétique dont la fréquence est proche de celle de l'une ou l'autre de leurs vibrations propres, ils entrent en résonance, empruntant pour ce faire, de l'énergie dans le faisceau incident. Il y a alors absorption d'énergie. Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon des mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation) [55]. Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones:

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

III.1) Caractérisation des catalyseurs :

III.1.1) La diffraction des rayons X:

Les diffractogrammes des catalyseurs à base de nickel et magnésium chargé entre 20 et 80% en poids supporté sur l'alumine et calcinés à 500°C sont présentés sur les figures suivantes III.1 et III.2 :

- **Catalyseurs Mg /Al**

Les diffractogrammes de divers catalyseurs à base de magnésium supporté sur Alumine avec différents rapports Mg /Al, et calcinés à 500°C sont présentés sur **la figure III.1**.

Pour l'alumine pure, le diffractogramme montre des pics à 2θ à 45° et 50° attribués à la phase cristalline monoclinique de l'alumine. Pour les catalyseurs Mg/Alumine, le diffractogramme montre des pics principaux à 2θ à 37° et 42° attribués à la phase cristalline de MgO. L'intensité de ces pics augmente avec la concentration en Mg. Ces résultats sont comparables à ceux déterminés par [60,L.Wang], qui a travaillé sur le même type de catalyseur et qui montre la présence de la phase cristalline MgO à $2\theta=37^\circ$ et 42° et la phase monoclinique de l'alumine à $2\theta=50^\circ$.

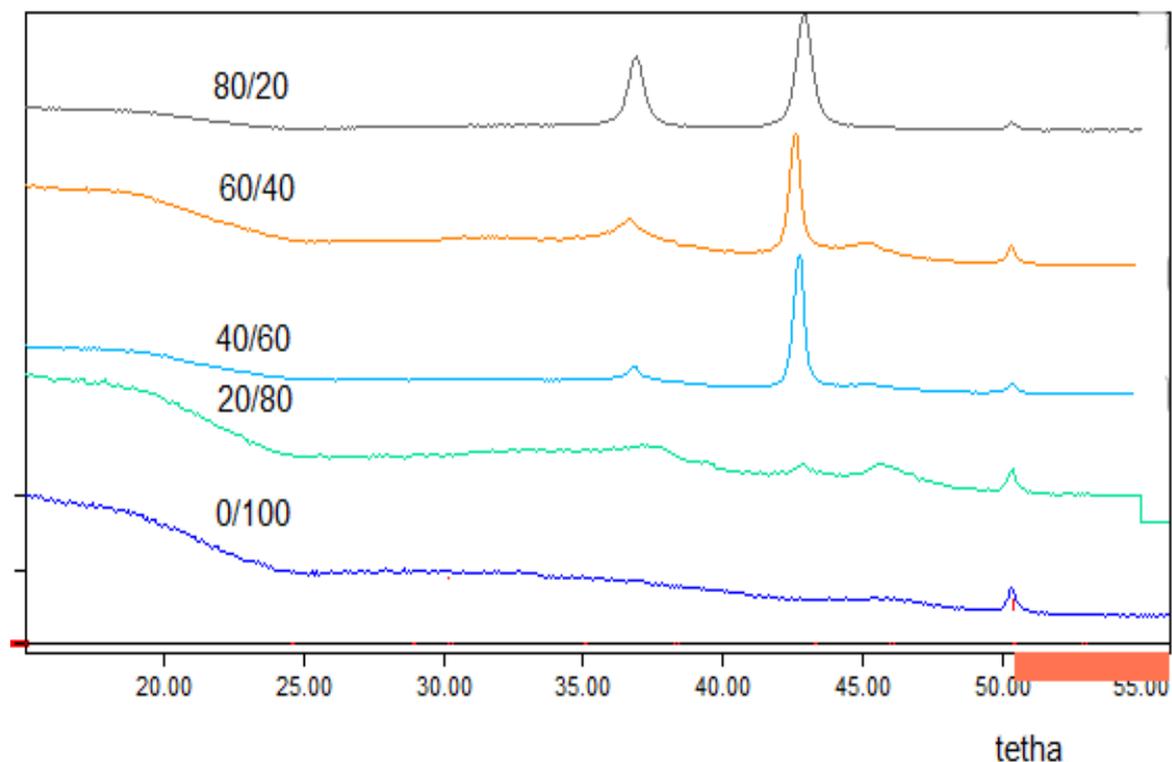


Figure III.1 : Diffractogrammes des catalyseurs Mg/Al parent chargés entre 20 et 80%.

- **Catalyseurs Ni /Al**

Les diffractogrammes de divers catalyseurs à base de nickel supporté sur Alumine avec différents rapports Ni /Al et calcinés à 500°C sont présentés sur **la figure III.2**.

Les diffractogrammes montrent des pics à 2θ à 37°,43°. Les pics à $2\theta=43^\circ$ et 37° sont attribués à la phase cristalline tétragonale NiO, et le pic à $2\theta=50$ caractéristique de la phase monoclinique Al_2O_3 . Là aussi, l'intensité des pics caractéristiques de NiO augmente avec la concentration en Ni. De plus, la largeur de ces pics de diffraction devient plus étroites avec l'augmentation de la teneur en nickel, suggérant une nette augmentation de la taille des cristallites

Ces sont comparable à ceux déterminés par [61,G. Wen], qui a travaillé sur le même type de catalyseur et qui montre la présence de la phase cristalline NiO à $2\theta= 37^\circ$ et 43° et la phase monoclinique de l'alumine à $2\theta= 50^\circ$.

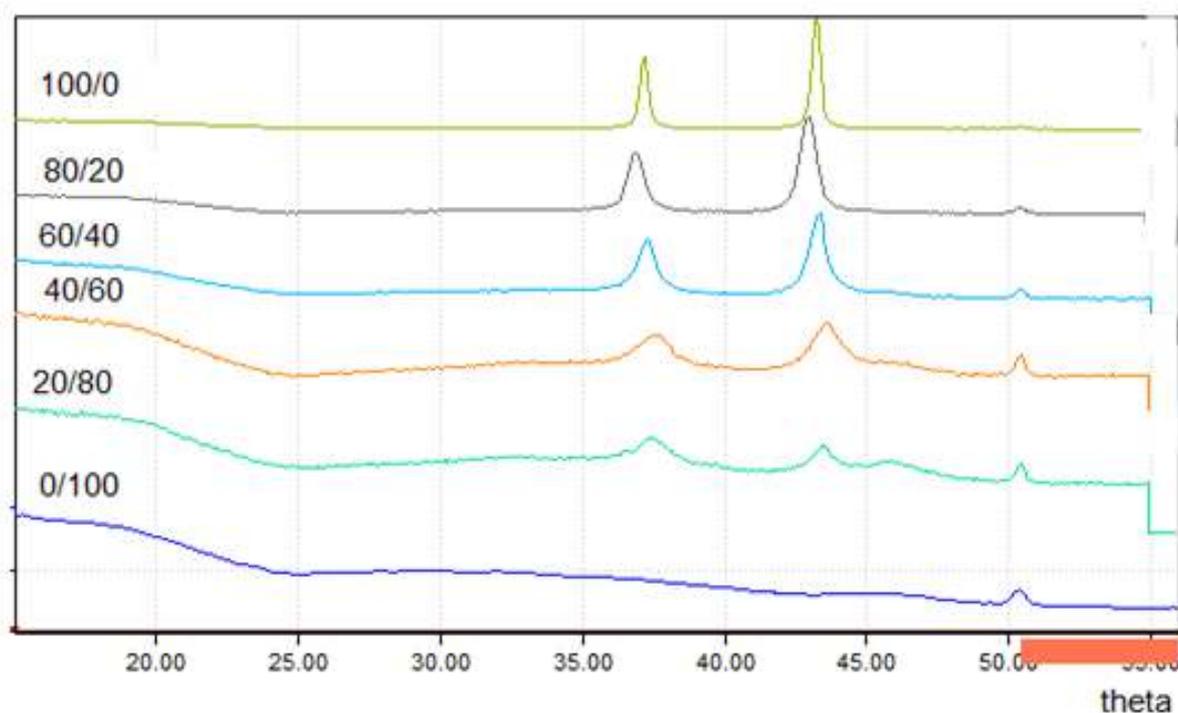


Figure III.2 :Diffractogrammes des catalyseurs Ni/Al parent charges entre 20 et 80%.

III.1.2. Spectroscopie Infrarouge a transformé de Fourier :

- le support Al_2O_3

La figure III.3 ci-dessous montre le spectre infrarouge du support Al_2O_3 calciné à 500°C pour 3h.

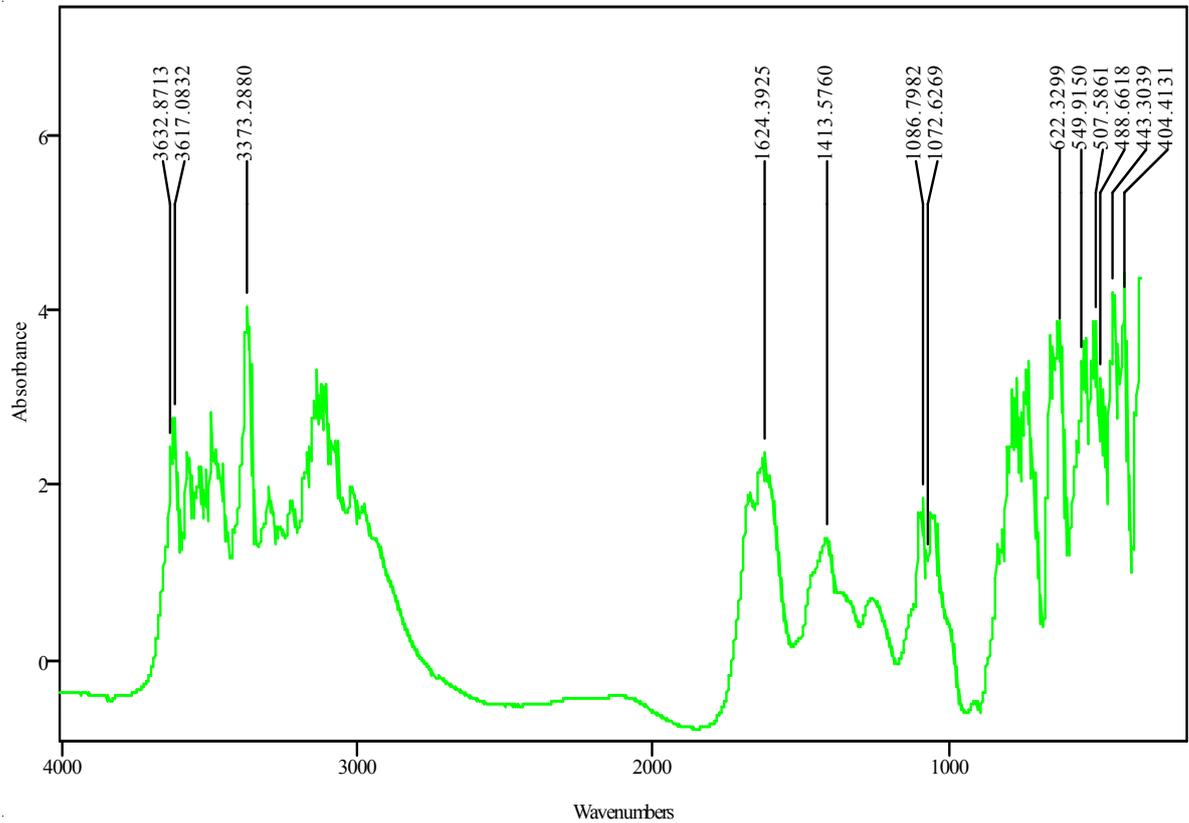


Figure III.3 : Le spectre IR du support Al_2O_3 .

Les bandes liées au squelette Al-O, sont comprises entre 450 cm^{-1} et 1800 cm^{-1} [48]. En particulier, le pic apparaissant à 1086 cm^{-1} est attribué à la vibration de (Al-OH) [62]. Un autre pic situé à 1632 cm^{-1} est attribué à la molécule H_2O physisorbée [62, T. Yasmina Nesrine]. Les bandes de vibration des groupements hydroxyles O-H sont comprises entre 3670 et 3300 cm^{-1} .

- **Catalyseur Mg / Al :**

Les spectres IR des oxydes mixtes Mg -Al de les fractions massique sont présentés dans la figure III.4 suivante :

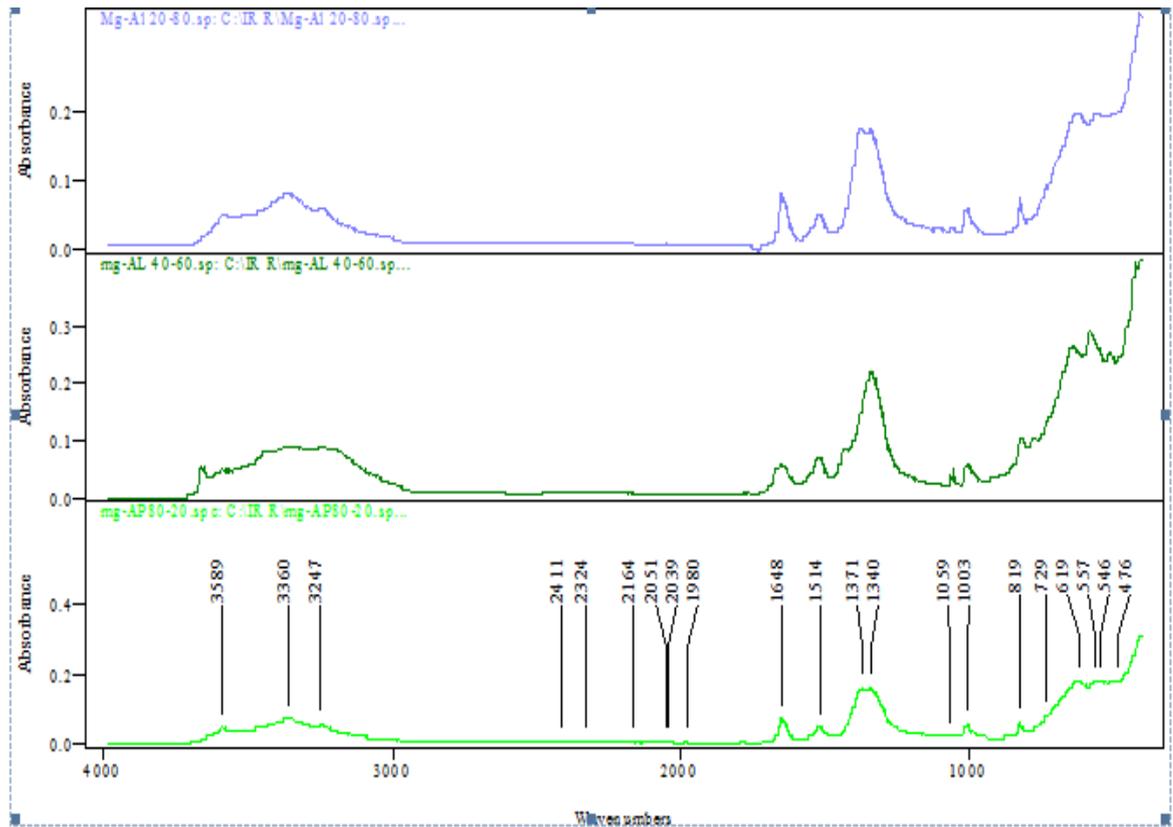


Figure III.4: Les spectres IR de oxydes mixtes de Mg/Al avec Mg-Al 20-80 /Mg-Al 40-60 Mg-Al 80-20.

L'augmentation de teneur en magnésium n'engendre pas de modification significative du spectre d'infrarouge des catalyseurs Mg/Al₂O₃ préparés par la méthode d'imprégnation et calcinés à 500°C. On y retrouve les principales bandes des groupements caractéristiques à 1340 cm⁻¹ attribués à la vibration d'élongation Mg-O. On obtient les principaux maxima à 412, 476 et 557 cm⁻¹, correspondant aux vibrations d'élongation Al-O, et les massifs à 3247 et 3360 cm⁻¹ attribués à la vibration d'élongation Al-OH. Les autres bandes comprises entre 600 et 1200 cm⁻¹ et de 1400 jusqu'à 2000 cm⁻¹ sont des bandes de vibration d'ensemble de la molécule, et il est difficile de les attribuer à un groupement en particulier. Ces résultats sont comparés et identifiés par [10,J.A Wang], qui est travaillé sur le même type de catalyseur

- **Catalyseurs Ni /Al**

La figure III.5 ci-dessous montre les spectres infra-rouge des oxydes mixtes Ni-Al avec (Ni/Al=20/80, 40/60, 80/20) qui sont synthétisés par l'imprégnation de support par précurseur de Nickel et calciné à 500°C pour 3h.

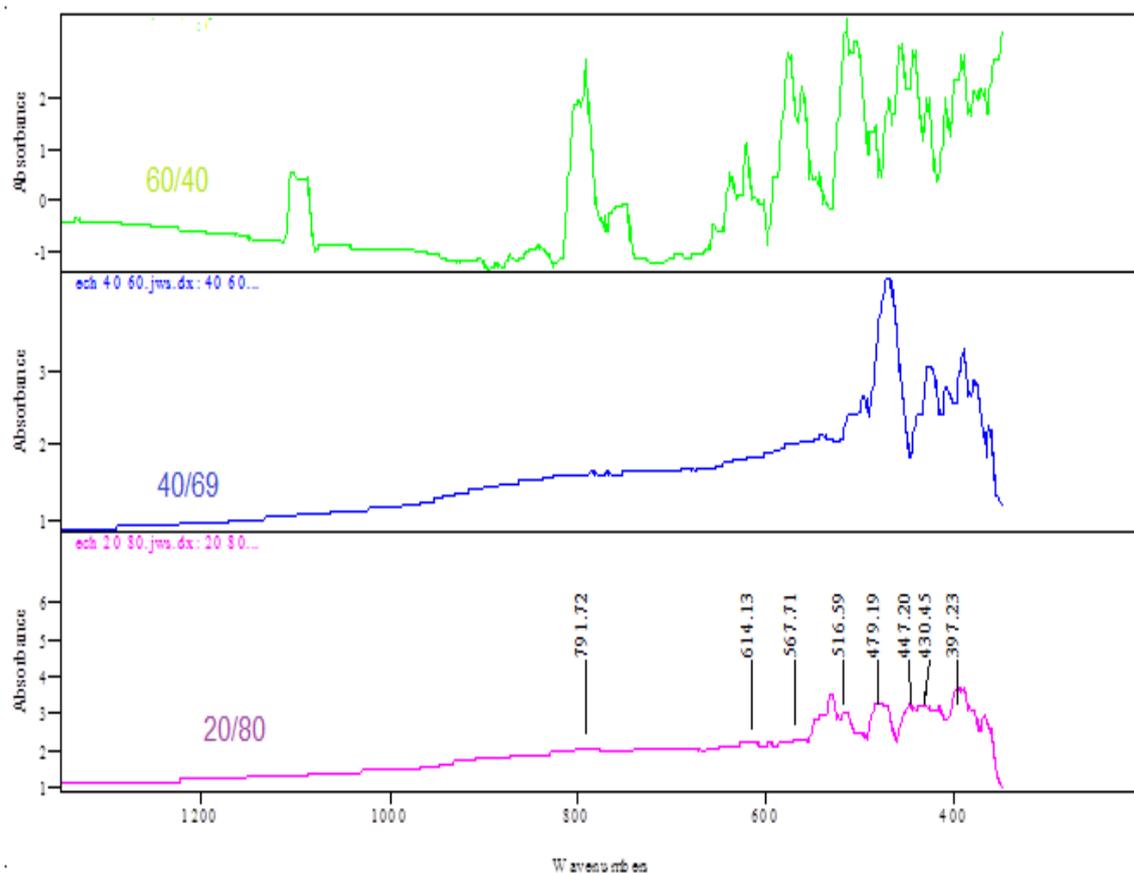


Figure III.5 : Spectres FTIR de oxydes mixtes Ni/Al (Ni/Al=20/80 ; 40/60 ; 60/40).

Sur ces spectres, le pic correspond à la vibration de la liaison (Ni-O) est observé à 397cm^{-1} [61]. Les pics qui apparaissent à 479cm^{-1} sont attribués à la vibration de Al-O [62 T. Yasmina Nesrine].

III.2) Testes catalytiques

- Catalyseur Mg-Al

La conversion de l'éthanol sur les catalyseurs Mg-Al avec différents rapports Mg/Al a conduit aux résultats présentés dans le tableau III.1 et illustré par la figure III.1. Rappelons que la réaction a été conduite à 350°C en milieu inerte et que les catalyseurs ont été préalablement calcinés à 500°C puis balayés par un flux de gaz inerte à la température de la réaction.

Tableau III.1 : Conversion de l'éthanol sur catalyseurs Mg-Al. Conditions opératoires : T°C=350°C, Pression partielle de l'éthanol=133 mm Hg, Débit d'argon= 50 cm³/min

Mg/Al	conversion	Sélectivité			Rendement		
		Butanol-1	acetaldehyde	autres	Butanol	acetaldehyde	autres
20/80	15,3	86,4	13,9	0	13,3	2,1	0
40/60	19,6	81,0	14,0	3,1	15,9	2,7	0,6
60/40	40,3	49,5	39,4	10,0	20,0	15,9	4,0
80/20	30,5	54,0	40,5	5,6	17,0	12,4	1,7

Pour mieux saisir les évolutions relatives de ces grandeurs nous nous proposons de les présenter sous forme d. Ces représentations sont schématisées sur les figures III.3 à III.6 Suivantes:

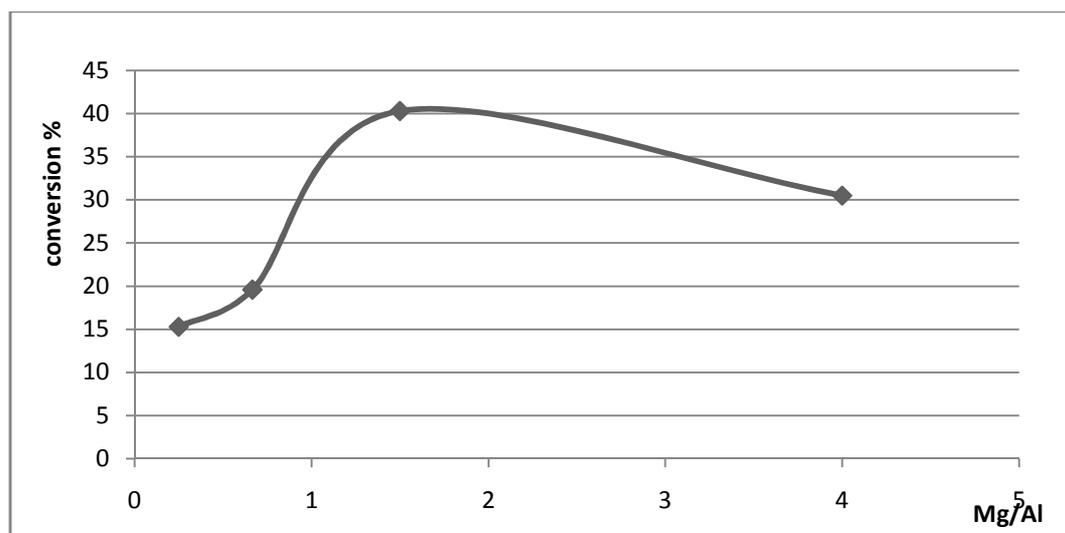


Figure III.6 taux conversion de l'éthanol en fonction de teneur de Mg/Al₂O₃ : Conditions opératoires : T°C=350°C, Pression partielle de l'éthanol=133 mm Hg, Débit d'argon= 50 cm³/min

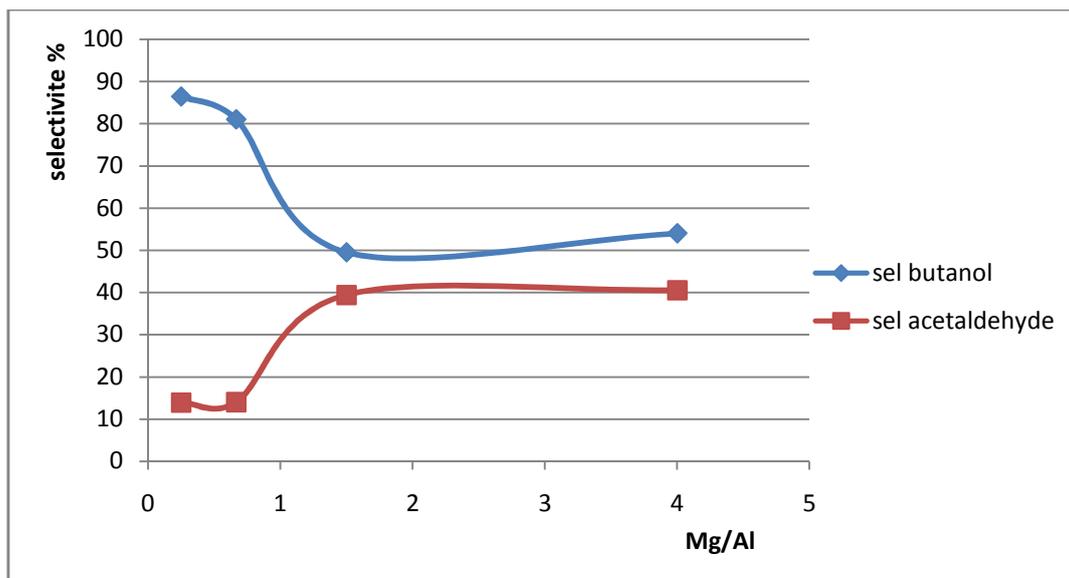


Figure III.7 la sélectivité de butanol et l'acétaldéhyde en fonction de teneur de Mg/Al₂O₃
Conditions opératoires : T°C=350°C, Pression partielle de l'éthanol=133 mm Hg, Débit d'argon= 50 cm³/min

On note que la conversion de l'éthanol augmente avec le rapport Mg/Al (figure III.6). Pour un rapport Mg/Al = 60/40, la conversion est maximale et égale à environ 40%. Pour un rapport Mg/Al plus grand, on note une diminution de la conversion. Les principaux produits de la réaction sont le butanol et l'acétaldéhyde. D'autres produits sont formés mais que l'on arrive pas à identifier. La sélectivité en butanol est maximale (86%) pour un rapport Mg/Al = 20/80. Elle diminue quand ce rapport augmente. Par contre, les rendements en butanol 1 augmentent mais restent inférieurs à 20%. A l'inverse, la sélectivité en acétaldéhyde augmente avec le rapport Mg/Al.

L'éthanol est un élément de base polyvalent pour les besoins des bioraffineurs car il peut être utilisé pour la production directe de produits chimiques de forte valeur ajoutée tels que l'éthylène, le propylène, le 1,3-butadiène et les hydrocarbures ainsi que pour la production de molécules oxygénées telles que le 1-butanol, l'acétate d'éthyle, l'acétaldéhyde et l'acide acétique. La figure III.2 montre certaines molécules organiques dérivées d'éthanol [63].

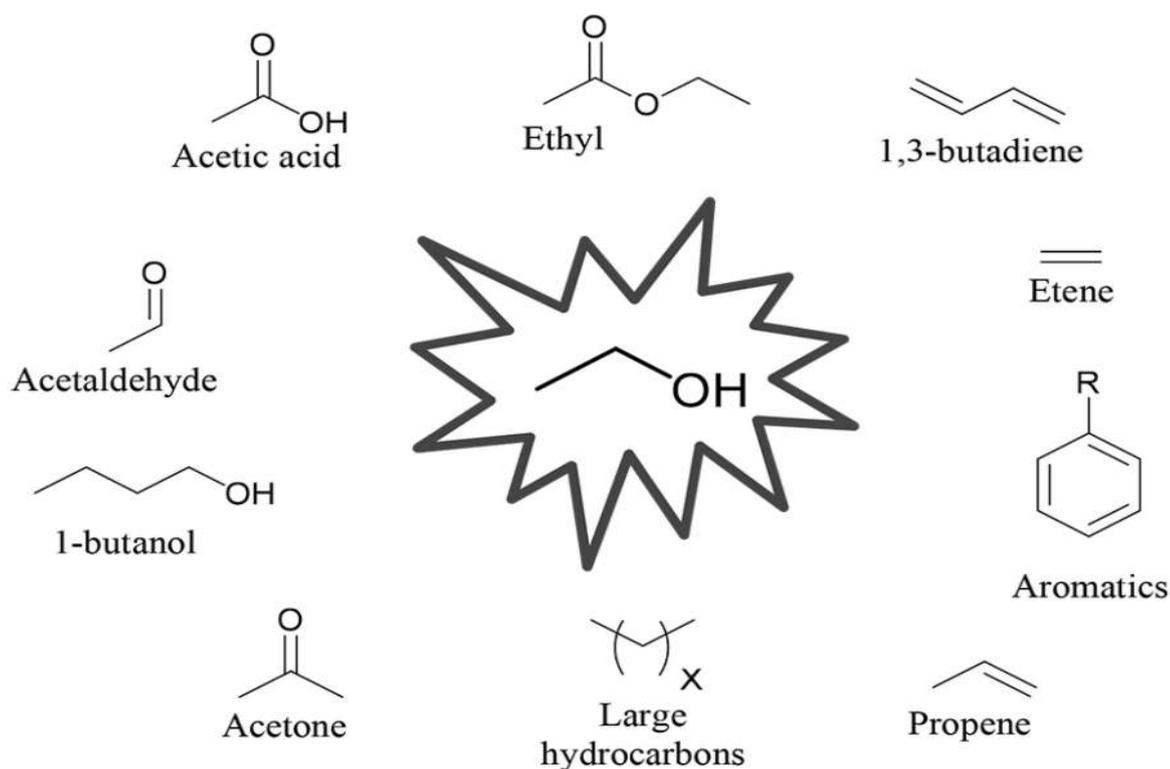


Figure III.8: Quelques Produits à forte valeur ajoutée pouvant être produits à partir de l'éthanol [63]

Le développement de catalyseurs hétérogènes sélectifs pour la conversion de l'éthanol retient l'attention de nombreux laboratoires de recherches dans le monde. En général, la transformation directe de l'éthanol en 1-butanol est catalysée par des bases solides. Une étude de référence utilisant des bases solides typiques, telles que MgO, CaO, BaO et pure ou imprégnée de métaux ou d'acides minéraux, a été réalisée et MgO a été identifié comme le catalyseur le plus sélectif, atteignant une sélectivité de 18,39% pour butanol avec 56,14% d'éthanol à 450 °C [64]. Les sous-produits typiques étaient l'acétaldéhyde, le butane, le crotonaldéhyde et le 2-butanol.

Dans notre cas la base MgO est présente avec de l'alumine γ qui elle présente une acidité de surface. Les résultats catalytiques obtenus suggèrent que les sites basiques de MgO associé aux sites acides de l'alumine contribuent étroitement au mécanisme réactionnel conduisant à la formation du butanol 1.

Une étude similaire à la notre [65] avec un oxyde mixte MgO / Al₂O₃ avec un rapport 3: 1 a conduit à environ 33% de conversion de l'éthanol et 36% de sélectivité en 1-butanol à 350 °C.

D'un autre côté, il faut rappeler que les sites basiques redox favorisent la formation de l'acétaldéhyde par déshydratation alors que les sites acides forts favorisent la formation de l'éthylène par déshydratation.

Selon [66], l'éthylène formé et l'acétaldéhyde peut 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 selon le mécanisme présenté sur **la figure III.9**

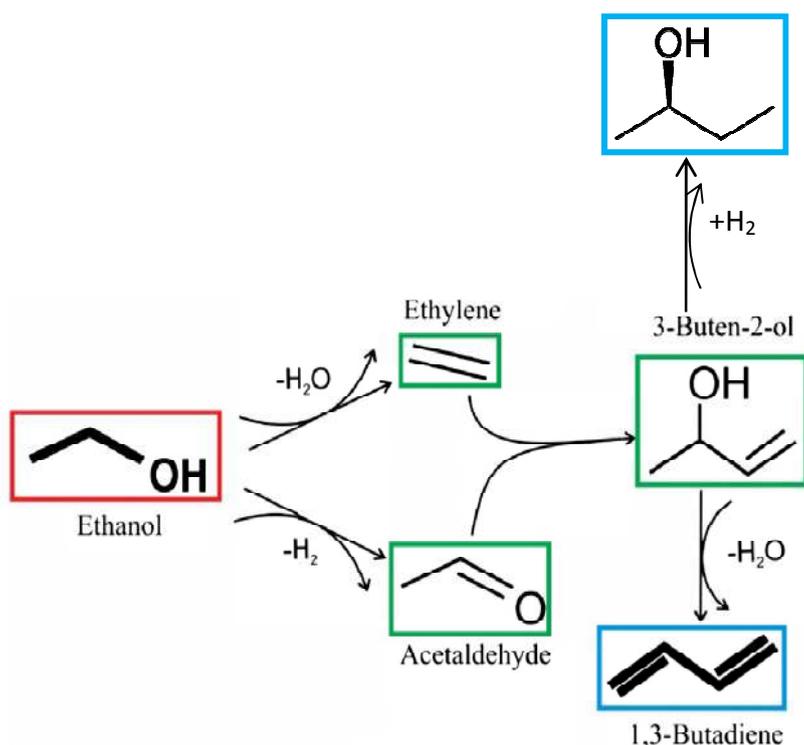


Figure III.9 : Mécanisme de formation du butanol 2 et du butadiène à partir de l'éthanol [66].

Dans notre cas, on forme essentiellement du butanol 1 et apparemment pas de butadiène. Ce résultat montre que l'éthylène n'est pas formé et confirme que les sites acides de l'alumine ne sont pas assez actifs.

D'autres études montrent que le 1-butanol peut être produit à partir de l'éthanol et deux voies de réaction sont proposées, comme le montre **la figure III.10**.

Le premier mécanisme qui est le mécanisme le plus probable et le plus préféré suite à des études mécanistiques plus poussées, propose une dimérisation commençant par la

déportation du carbone C2 d'éthanol par le catalyseur basique, suivi du couplage de ce carbone avec le C1 carbone d'un autre éthanol [67].

Dans le deuxième mécanisme, l'éthanol est déshydrogéné à l'acétaldéhyde, qui subit une condensation d'aldol avec un autre acétaldéhyde formant le 3-hydroxybutanal, qui subit une déshydratation et une hydrogénation pour former du crotonaldéhyde ou du butyraldéhyde, qui sont hydrogénés en 1-butanol [65, 68].

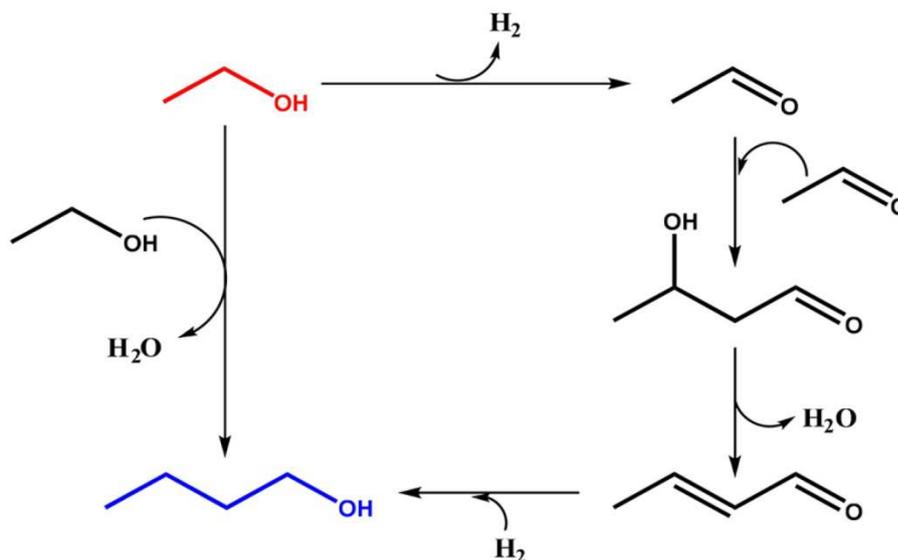


Figure III.10: Mécanisme réactionnel de la formation du butanol 1 à partir de l'éthanol [107-109].

Dans notre cas, nous ne pouvons pas écarter cette 2^{ème} voie car il reste des produits de la réaction non identifiés.

- Catalyseur Ni-Al

Les résultats catalytiques de la réaction de l'éthanol sur les catalyseurs Ni-Al préparés avec différents rapports Ni/Al n'ont pas été concluants et ne sont donc présentés dans le présent mémoire. L'objectif de cette partie de notre travail est l'étude de l'addition d'un métal de transition dans un premier temps à l'alumine et dans un 2^{ème} temps au catalyseur Mg-Al sur les différentes sélectivités en produits de la réaction. En effet, ce métal de transition devrait contribuer dans le mécanisme réactionnel par son caractère hydrogénant-déshydrogénant à une augmentation de la sélectivité en butanol. En fait son incorporation contribue directement à la diminution des sites acides de l'alumine.

En effet, I.C. Marcu, et al.[69] ont étudié la modification de $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ avec un métal de transition, comme Pd, Ag, Mn, Fe, Cu, Sm ou Yb. Il remarque que la sélectivité en 1-butanol est améliorée. Ils montrent en particulier que les catalyseurs modifiés avec Pd et Sm présentent les meilleures sélectivités pour le 1-butanol, 72,7% à 3,8% de conversion de l'éthanol et 66,3% à 1,3% de conversion de l'éthanol respectivement à 200 °C. Ils concluent que la forte sélectivité de ces deux catalyseurs est probablement due à la forte concentration de base et faible concentration de sites acides.

En fait, le contrôle du chargement des sites basiques et acides a montré une préoccupation majeure pour la conversion de l'éthanol en 1-butanol. La zircone, par exemple, lorsqu'elle est imprégnée d'ions de sodium, a montré une réduction de l'acidité de surface et une augmentation de la concentration des sites de base, ce qui a conduit à une augmentation de la sélectivité du 1 butanol [70]. Ce résultat est conforté par l'augmentation de l'énergie d'activation pour la réaction de déshydratation (pour former l'éthylène) et la diminution de l'énergie d'activation pour la réaction de déshydrogénation.

La conversion de l'éthanol en 1-butanol nécessite donc un développement sérieux de la conception du processus, du développement du catalyseur et d'autres études mécanistes doivent être entreprises.

Conclusion

Dans ce travail on s'est intéressé aux catalyseurs du type oxydes mixtes Mg-Al, Ni-Al et Ni/Mg-Al et en particulier à l'effet du rapport Mg/Al et Ni/Al sur leur activité dans la réaction de l'éthanol.

Nous avons préparé deux séries de catalyseurs du type oxydes mixtes Mg-Al et Ni-Al en faisant varier le rapport Mg/Al et Ni/Al. Ces catalyseurs sont préparés essentiellement par imprégnation de l'alumine γ en présence d'acide oxalique. Ces catalyseurs sont caractérisés par diffraction aux rayons X et spectroscopie Infrarouge.

La conversion catalytique de l'éthanol sur les catalyseurs oxydes mixtes Mg-Al montre la formation de butanol 1 et d'acétaldéhyde ce qui confirme le caractère basique redox de nos catalyseurs.

Un mécanisme réactionnel pouvant avoir lieu sur nos catalyseurs est proposé pour expliquer la formation majoritaire de ces deux produits : l'acétaldéhyde est formé directement par déshydrogénation sur le site basique alors que le butanol 1 est formé suite à une dimérisation commençant par la déportation du carbone C2 de l'éthanol par le catalyseur basique, suivi du couplage de ce carbone avec le C1 carbone d'un autre éthanol.

Nous montrons ainsi que le contrôle de la balance des sites basiques et acides sur le catalyseur ainsi que de leur force reste un paramètre clé dans la conversion de l'éthanol en butanol 1.

L'ajout d'une phase métallique sur le catalyseur par son caractère hydrogénéant-déshydrogénéant, peut contribuer à améliorer le rendement en butanol et orienter la réaction vers un autre produit : le butadiène, matière première de base pour la production de polymères. C'est cette partie du travail dont nos premiers résultats n'ont pas été concluants que nous proposons à développer dans un proche avenir.

APPENDICE B

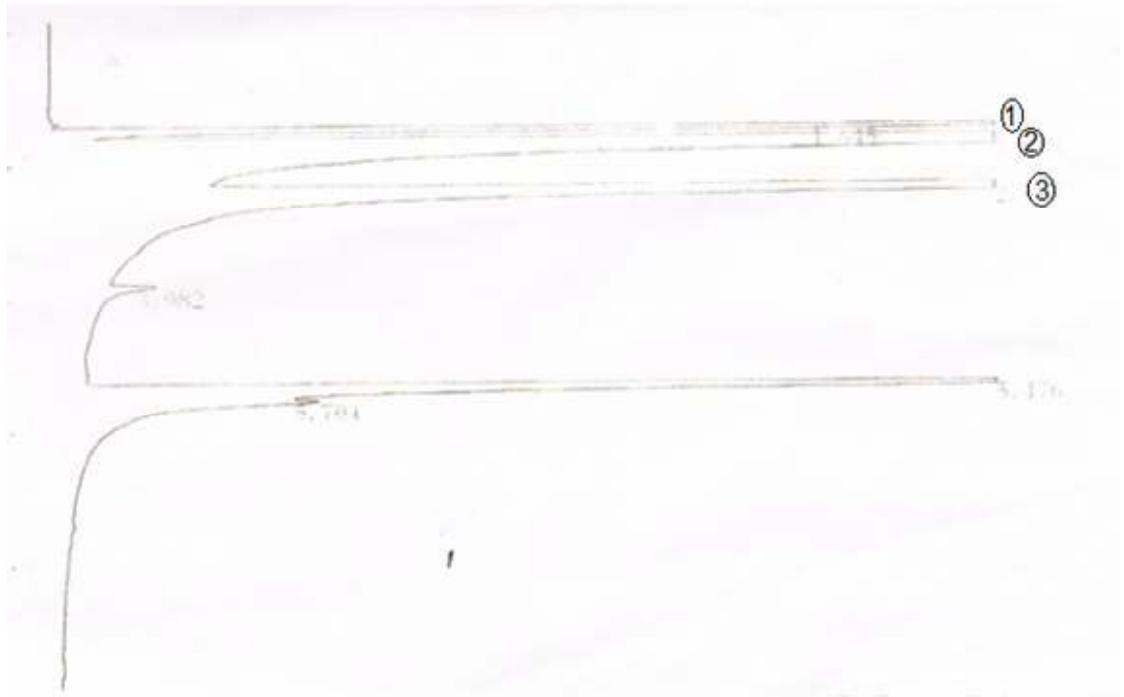


Figure 1 : chromatogramme de la déshydrogénation de l'éthanol pour la proportion 60/40 de Mg/ Al₂O₃

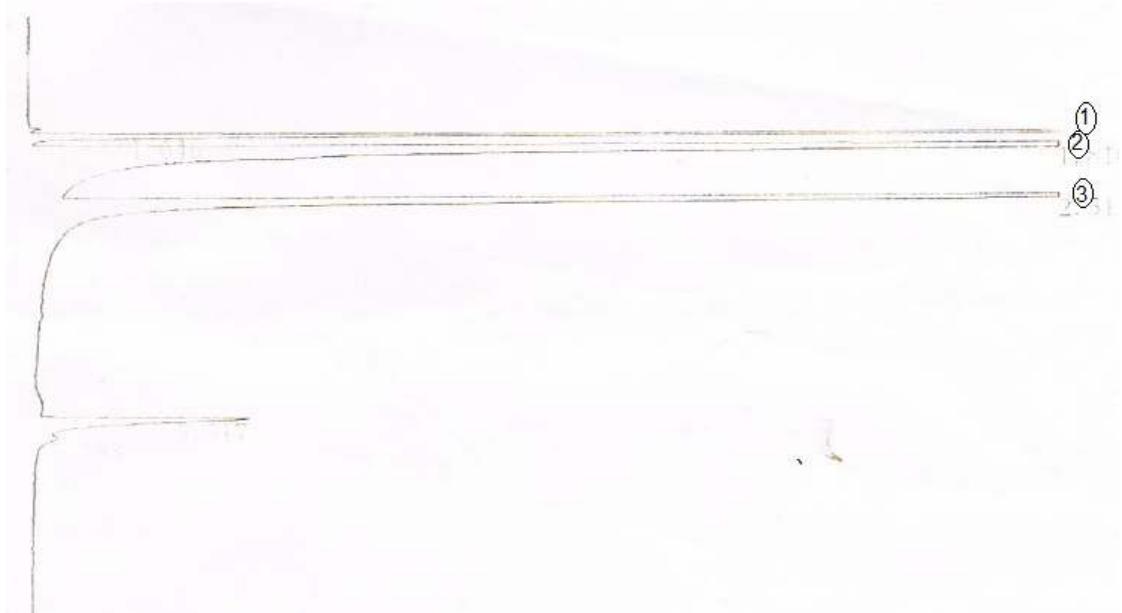


Figure 2 : chromatogramme de la déshydrogénation de l'éthanol pour la proportion 60/40 de Mg/ Al₂O₃

Tableau 1 : le temps rétention des pics de produit obtenus.

N°	Produit	Temps de retention
1	Acétaldéhyde	1,62
2	Ethanol	1,85
3	1-butanol	2,63