

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de
MASTER EN GENIE DES PROCEDES
Spécialité : GENIE CHIMIQUE

Intitulé du mémoire :

**Contribution à la conversion
catalytique de l'éthanol sur l'oxyde
mixte $MgO-Al_2O_3$ et $MgO-SiO_2$**

Présenté par :
Nurali Alaudini Alaudin

Encadré par :
Pr. Rachid Issaadi

Pendeke Tafadzwa John

Devant le jury composé de :

Mr. El Hadi DJAMEL

Maitre de conférences

Président

Mr. Salaheddine AOUDJ

Maitre de conférences

Examineur

Mr. Salim Mebrouk OUSSEDIK

Maitre de conférence

Examineur

ملخص

أدت الخصائص غير المسببة للتآكل للبوتانول ومحتواه العالي للطاقة بالإضافة إلى استخداماته الصناعية إلى التحويل الحفزي للإيثانول. من أجل دراسة الأداء الحفزي لتحويل الإيثانول إلى البوتانول والبوتادين، تم تجميع سلسلة من الأكاسيد المختلطة $MgO-Al_2O_3$ و $MgO-SiO_2$ بنسب مختلفة من Mg / Al و Mg / Si عن طريق الترسيب المشترك. ثم يتم تنشيط هذه المواد عن طريق التكلس عند 500 درجة مئوية. تميزت جميع العينات بواسطة FT-IR و XRD. في جميع الحالات، لوحظت المرحلة البلورية لأكسيد البيركلاز المغنسيوم (MgO) مع بنية بلورية مكعبة. ومع ذلك، لم تظهر أي بلورة لـ Al_2O_3 ، مما يشير إلى تجانس عالٍ من hydrocalcite السلائف. يؤدي تحويل الإيثانول إلى $MgO-Al_2O_3$ و $MgO-SiO_2$ على التوالي إلى تكوين البيوتانول والبوتادين. أسيتالديهيد وإيثيل الأسيتات موجودان أيضًا في منتجات التفاعل. يتم الحصول على أفضل غلات من البوتانول والبوتادين مع المحفزات Mg / Al و Mg / Si التي تساوي نسبتها 3 على التوالي عند 400 درجة مئوية و 340 درجة مئوية. دراسة تأثير وقت الاتصال على تفاعلية يوضح المحفز ($MgO-Al_2O_3$ مع $Mg / Al = 19$) عند 400 درجة مئوية أنه في نطاق القيم التي تمت دراستها، لا تتأثر سرعة التفاعل المقيس بظاهرة الانتشار الداخلي للمادة في مسامية محفز.

الكلمات المفتاحية: البوتانول ، البوتادين ، تحويل الإيثانول ، أكاسيد مختلطة

RESUME

Les propriétés non corrosives du butanol et son contenu énergétique élevé ainsi que ses utilisations industrielles ont conduit à la conversion catalytique de l'éthanol. Afin d'examiner les performances catalytiques de la conversion de l'éthanol en butanol et en butadiène, une série d'oxydes mixtes MgO-Al₂O₃ et MgO-SiO₂ avec différents rapports Mg / Al et de Mg/Si ont été synthétisés par co-précipitation. Ces matériaux sont ensuite activés par calcination à 500°C. Tous les échantillons ont été caractérisés par FT-IR et XRD. Dans tous les cas, on a noté la phase cristalline de l'oxyde de magnésium periclase (MgO) à structure cristalline cubique. Cependant, aucune cristallinité pour Al₂O₃ n'est apparue, indiquant une grande homogénéité de l'hydrotalcite précurseur. La conversion de l'éthanol conduit respectivement sur MgO-Al₂O₃ et MgO-SiO₂ à la formation du butanol et du butadiène. L'acétaldéhyde et l'acétate d'éthyle sont également présents dans les produits de la réaction. Les meilleurs rendements en butanol et butadiène sont obtenus avec les catalyseurs dont le rapport Mg/Al et Mg/Si est égal à 3 respectivement à 400°C et 340°C. L'étude de l'effet du temps de contact sur la réactivité du catalyseur MgO-Al₂O₃ (avec Mg/Al = 19) à 400 ° C montre que dans le domaine des valeurs étudiées, la vitesse de la réaction mesurée n'est pas influencée par les phénomènes de diffusion interne de la matière dans la porosité du catalyseur.

Mots Clés: Butanol, Butadiène, Conversion de l'éthanol, oxydes mixtes.

ABSTRACT

The non-corrosive properties of butanol and its high energy content as well as its industrial uses have led to the catalytic conversion of ethanol. In order to examine the catalytic performances of the conversion of ethanol to butanol and butadiene, a series of mixed oxides MgO-Al₂O₃ and MgO-SiO₂ with different Mg / Al and Mg / Si ratios were synthesized by co-precipitation. These materials are then activated by calcination at 500 ° C. All samples were characterized by FT-IR and XRD. In all cases, the crystalline phase of magnesium periclase oxide (MgO) with a cubic crystalline structure was noted. However, no crystallinity for Al₂O₃ appeared, indicating a high homogeneity of the precursor hydrotalcite. The conversion of ethanol leads respectively to MgO-Al₂O₃ and MgO-SiO₂ to the formation of butanol and butadiene. Acetaldehyde and ethyl acetate are also present in the products of the reaction. The best yields of butanol and butadiene are obtained with the catalysts whose ratio Mg / Al and Mg / Si is equal to 3 respectively at 400 ° C. and 340 ° C. The study of the effect of the contact time on the reactivity of the catalyst MgO-Al₂O₃ (with Mg / Al = 19) at 400 ° C. shows that in the range of the values studied, the speed of the measured reaction is not influenced by the phenomena of internal diffusion of the material in the porosity of the catalyst.

Keywords: Butanol, Butadiene, Ethanol conversion, Mixed Oxides.

REMERCIEMENTS

Avant tout, nous remercions Dieu le Tout-Puissant de nous avoir donné le courage et la persévérance et de nous avoir guidés durant tout ce travail.

Nous remercions vivement notre encadreur, Professeur R.Issaadi, pour sa patience, ses encouragements, son aide et pour les nombreux conseils et critiques qu'il nous a prodigué. Nos remerciements s'adressent également à l'ensemble des enseignants du département de génie des procédés pour leur contribution à notre formation durant toutes ces années universitaires.

Nos sincères remerciements à M. Guettache Abderrahmane, doctorant, pour son aide, son assistance, ses conseils et la bibliographie qu'il a bien voulu mettre à notre disposition durant la réalisation de ce mémoire.

On tient à remercier tous ceux qui ont collaboré à l'accomplissement de ce travail, en particulier à Mme N.Teradi du laboratoire d'analyse du département de génie des procédés pour son aide dans l'analyse par Chromatographie en phase gazeuse et par spectroscopie Infrarouge et à Melles B.Taous et E.Khadîdja du laboratoire d'analyse du département Science de la Matière pour les mesures de diffraction X.

On remercie enfin tous les membres de notre famille, aussi tous nos collègues et amis de l'université de Blida pour leurs encouragements.

TABLE DES MATIERES

Résumé	
Remerciements	
List des Figures	
Liste des Tableaux	
Liste des Abréviations	
Introduction générale	1
Chapitre 1. Etude bibliographique	
1.1. Généralités sur la production de bioéthanol :	
1.1.1 : Introduction.....	3
1.1.2 : Production de bioéthanol à partir de matières première à base de saccharose ...	3
1.1.3 : Production de bioéthanol à partir de matières premières à base d'amidon	5
1.1.4 : Production de bioéthanol à l'aide de matériau lignocellulosique.....	5
1.2. Généralités sur les hydroxydes doubles lamellaires (HDL's)	
1.2.1. Définition et structure.....	7
1.2.2. Propriétés physico-chimiques et applications des hydroxydes lamellaires.....	9
1.3. Généralités sur les talcs	
1.3.1. Introduction	11
1.3.2 Structure et propriétés physico-chimiques du talc	11
1.3.3. Utilisation du talc	13
1.4. Méthodes de synthèse des hydroxydes doubles lamellaires	
1.4.1. La méthode co-précipitation.....	14
1.4.2. La méthode sol-gel	14
1.4.3 Méthode d'imprégnation	15
1.5. Réaction de Guerbet : définition et mécanisme réactionnel :	
1.5.1. Conversion du bioéthanol en butanol:	17
1.5.2. Conversion du bioéthanol en 1,3-butadiène:	19

Chapitre 2. Matériel & Méthodes

2.1. Synthèse des oxydes mixtes MgO-Al ₂ O ₃ par la méthode de co-précipitation	21
2.2. Synthèse des oxydes mixtes MgO-SiO ₂ par la méthode de co-précipitation.....	22
2.3. Techniques de caractérisation	
2.3.1. La Diffraction des rayons X	23
2.3.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier(FTIR).....	24
2.3. Tests Catalytiques	
2.3.1. Description du dispositif	25
2.3.2 : Analyse des résultats	26
2.3.3 : Analyse de Produits	31

Chapitre 3. Résultats et discussions

3.1. Infrarouge IR (FTIR) Caractérisation par spectroscopie.....	33
3.2. Caractérisation par diffraction aux rayons X (DRX):	36
3.3. Conversion Catalytique de l'éthanol	
3.3.1. Sur Oxydes mixtes MgO-Al ₂ O ₃	40
3.3.2. Sur Oxydes mixtes MgO- SiO ₂	44
3.3.3. Effet de la vitesse volumique du gaz	47
Conclusion générale	50

Références bibliographiques

Annexe.

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1: Principaux procédés de production de bioéthanol à partir de canne à sucre et de betterave à sucre	4
Figure 1.2 : Voie de base pour la production d'éthanol à partir de biomasse lignocellulosique..	6
Figure 1.3: Représentation schématique de la structure tridimensionnelle des HDL's	8
Figure 1.4: Structure schématique du talc	12
Figure 1.5 : la séquence / le mécanisme des réactions	17
Figure 1.6: Deux mécanismes proposés pour la synthèse en une étape du n-butanol à partir d'éthanol	18
Figure 1.7. Mécanisme généralement accepté pour la production de 1,3-butadiène à partir d'éthanol	20
Figure 2.1: Bragg's law of diffraction	24
Figure 2.2 : Schéma de montage relatif de l'éthanol	25
Figure 3.1: Spectres FTIR des oxydes mixtes MgO-Al ₂ O ₃ avec différents rapports molaires Mg/Al	34
Figure 3.2: Spectres FTIR des oxydes mixtes MgO-SiO ₂ avec différents rapports molaires Mg/S	35
Figure 3.3 : Spectre de diffraction des rayons X des échantillons MgO-Al ₂ O ₃ avec différents rapports Mg/Al	37
Figure 3.4 : Spectre de diffraction des rayons X des catalyseurs MgO-SiO ₂ avec différents rapports Mg/Si et du Talc	39
Figure 3.5 : Conversion de l'éthanol en fonction de température	42
Figure 3.6 : Sélectivité d'éthylène en fonction de température	42

Figure 3.7 : Sélectivité d'acétaldéhyde en fonction de température	43
Figure 3.8 : Sélectivité de Butanol en fonction de température	43
Figure 3.9: Conversion de l'éthanol en fonction de température	45
Figure 3.10 : Sélectivité d'éthylène en fonction de température	46
Figure 3.11 : Sélectivité d'acétaldéhyde en fonction de température.....	46
Figure 3.12 : Sélectivité de Butadiène en fonction de température	47
Figure 3.13 : Conversion de l'éthanol en fonction de VVH (Catalyseur MgO-Al ₂ O ₃ , Mg/Al=19 ; T = 400°C)	48
Figure 3.14 : Sélectivité des produits de la réaction de conversion de l'éthanol en fonction de VVH (catalyseur MgO-Al ₂ O ₃ , Mg/Al = 19 ; T°=400°C)	49

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 : Conditions d'analyse en CPG SHIMADZU GC-17A	34
Tableau 3.1 : propriété structurales des MgO	37
Tableau 3.2 : propriété structurales des MgO	39
Tableau 3.3 : Variation de la conversion et sélectivité à la fonction de la température	40
Tableau 3.4 : Variation de la conversion et sélectivité à la fonction de la température	44
Tableau 3.5: Variation de V.V.H et Conversion et de sélectivité	48

LISTE DES ABREVIATIONS

HDL : Les hydroxydes doubles lamellaires

ADN : Acide DésoxyriboNucléique

HAP : L'hydroxyapatite non stœchiométrique

1,3-BD : 1,3-butadiène

SBR : Caoutchoucs à base de styrène butadiène

MPV : Meerwein-Ponndorf-Verley

DRX : Diffraction des rayons X

JCPDS : Joint Committee on Powder Diffraction Standard

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

M : Masse molaire

V.V.H : Vitesse Volumique Horaire

CPG : Chromatographie en phase gazeuse

FID : Flame Ionization Detector

INTRODUCTION

GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'utilisation de ressources renouvelables pour la production de carburants et de produits chimiques à haute valeur ajoutée constitue un challenge important pour l'industrie chimique en raison de la nature limitée des ressources mondiales en gaz naturel et en pétrole. En outre, l'utilisation de ressources fossiles comme source principale de combustibles et de produits chimiques a suscité des préoccupations environnementales majeures. En particulier, l'utilisation de combustibles dérivés du pétrole est largement reconnue comme le principal facteur d'augmentation des niveaux de dioxyde de carbone dans l'atmosphère. L'un des problèmes à résoudre dans les décennies à venir sera donc la production d'énergie à travers des technologies à faible émission de carbone [1].

Plusieurs alternatives aux ressources fossiles ont été proposées pour la production de carburants et de produits chimiques, parmi lesquelles la biomasse est la plus importante.

La production de produits chimiques en vrac à partir de ressources renouvelables est importante pour un certain nombre de raisons. Premièrement, cela limiterait la dépendance vis-à-vis des ressources pétrolières, apportant ainsi un avantage économique et stratégique immédiat. En outre, les produits chimiques fabriqués à partir de biomasse peuvent, en principe, être neutres en CO₂ et contribuer ainsi à résoudre les problèmes environnementaux importants auxquels nous sommes confrontés. Le plus important peut-être, comme le soutiennent Bozell et Peterson est que les bio raffineries combinant la production de biocarburants avec des produits chimiques renouvelables peuvent contribuer à réduire la consommation de carburant non renouvelable tout en offrant un incitatif financier à la mise en place de biocarburants solides et compétitifs [2].

Le biobutanol comme substitut direct aux combustibles fossiles est l'une des alternatives les plus prometteuses pour les marchés des carburants, présentant certains avantages par rapport à l'éthanol soluble dans l'eau et corrosif pour les moteurs à combustion interne. Le butanol peut être brûlé dans les moteurs à essence existants sans pratiquement aucune modification de moteur ou de voiture. Il a un contenu énergétique et un rapport air-carburant plus élevés et peut être distribué par les canalisations existantes pour l'essence.

Le biobutanol peut être obtenu par conversion catalytique du bioéthanol. Par conséquent, des procédés de valorisation de l'éthanol en butanol doivent être développés. La synthèse d'alcool supérieur à partir de l'alcool inférieur est généralement connue sous le nom de réaction de Guerbet, qui se produit par un processus indirect dans lequel l'éthanol est converti en n-butanol par l'intermédiaire de l'acétaldéhyde. Le processus doit être catalysé pour conduire le chemin de réaction vers la production de butanol au lieu d'autres produits. Une combinaison appropriée de sites acides et basiques est considérée comme un élément clé d'un catalyseur efficace. De plus, l'addition d'un métal actif capable de fournir des propriétés d'hydrogénation / déshydrogénation pourrait favoriser la déshydrogénation initiale de l'alcool pour former l'intermédiaire carbonyle du couplage de Guerbet.

Le présent travail s'inscrit dans le cadre de la valorisation de la biomasse via l'utilisation d'éthanol comme réactif pour la production d'alcool supérieur tel que le butanol. Il est structuré comme suit :

Dans un premier chapitre, nous présentons l'étude bibliographique dans laquelle nous donnons des généralités sur les différentes sources de production de bioéthanol, sur les oxydes mixtes $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ et MgO-SiO_2 , leurs structures et leurs propriétés de surfaces ainsi que leur mode de synthèse. Nous terminons ce chapitre par la présentation de la réaction de Guerbet ainsi que les mécanismes réactionnels de conversion de l'éthanol respectivement en butanol et en 1,3-butadiène via cette réaction.

Dans un deuxième chapitre, nous présentons les méthodes de préparation des oxydes mixtes $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ et MgO-SiO_2 utilisés dans ce travail comme catalyseur de conversion de l'éthanol, les techniques expérimentales de leur caractérisation physico-chimiques ainsi que le dispositif expérimental que nous avons réalisé pour leur mise en œuvre dans la réaction de conversion de l'éthanol.

Dans un troisième chapitre, nous présentons les résultats des caractérisations des catalyseurs ainsi que ceux des tests catalytiques. Dans cette partie du travail, nous essayerons de discuter et d'interpréter ces résultats comparativement avec ceux de la bibliographie.

Enfin, nous terminons par une conclusion générale dans laquelle nous résumerons les principaux résultats auxquels nous avons abouti à l'issue de ce travail ainsi que des recommandations pour sa poursuite.

Chapitre 1.
ETUDE
BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIE

1.1:Généralité sur la production de Bioéthanol

1.1.1 Matières premières et processus

Les procédés biotechnologiques sont responsables de la grande majorité de l'éthanol actuellement produit. Environ 95% de l'éthanol produit dans le monde provient de produits agricoles. La production d'éthanol à partir de cultures sucrières telles que la canne à sucre et la betterave sucrière représente environ 40% du bioéthanol total produit et près de 60% correspond à la production d'amidon [3].

Le bioéthanol est produit à partir de diverses matières premières bon marché. Les stocks de bioéthanol sont généralement classés en trois types : matières amylacées (blé, maïs et barley), matières premières contenant du saccharose (betterave à sucre, sorgho sucré et canne à sucre) et biomasse lignocellulosique (paille de bois et graminées, etc.) [4].

La production d'éthanol s'effectue généralement en trois étapes : (1) obtention d'une solution de sucres fermentescibles, (2) fermentation des sucres en éthanol et (3) séparation et purification de l'éthanol, généralement par distillation–rectification–déshydratation. L'étape précédant la fermentation, pour obtenir des sucres fermentables, constitue la principale différence entre les procédés de production d'éthanol à partir de sucre simple, d'amidon ou de matière lignocellulosique. [3].

1.1.2 Production d'éthanol à partir de matières premières à base de saccharose

L'éthanol peut être produit à partir d'une grande variété de glucides (mono-, di-, polysaccharides). Les disaccharides les plus couramment utilisés pour la production d'éthanol sont le saccharose, qui provient de la canne à sucre, de la betterave à sucre et du sorgho sucré [6].

Canne à sucre : La canne à sucre est moulue dans un premier temps pour en extraire les sucres, ce qui correspond à 12-17% (90% de saccharose et 10% de glucose): l'efficacité d'extraction est d'environ 95%. Le produit solide restant est la bagasse, constituée de matériau lignocellulosique. Après l'extraction, qui diffère selon le type de distillerie (ne produisant que de l'éthanol ou de l'éthanol et du sucre), la teneur en sucre doit être ajustée dans une plage allant de 14 à 18% pour obtenir l'efficacité de fermentation optimale de la levure *Saccharomyces cerevisiae*, le micro-organisme le plus couramment utilisé à une température d'environ 33 à 35°C et une densité cellulaire de 8 à 17% [5].

Betterave à sucre : La betterave à sucre est également une matière première typique pour la production de bioéthanol. À la différence de la canne à sucre, qui est d'abord broyée et pressée pour extraire mécaniquement le jus, les tranches de betterave à sucre sont d'abord traitées par contact avec de l'eau ou du jus de betterave à une température comprise entre 70 et 80 °C. La température est un paramètre critique pour le processus de diffusion car elle doit décomposer les protéines dans les parois cellulaires. Le jus est fermenté par la levure (comme *Saccharomyces c.*) Ou par des bactéries : l'utilisation de bactéries reste toutefois au niveau du lot. La pulpe, une fois égouttée, est utilisée pour l'alimentation animale ou vendue à l'industrie chimique ou pharmaceutique (substrat pour la production d'acide citrique et de ses esters) [5]. La figure 1.1 qui suit résume le procédé de production du bioéthanol à partir de la canne à sucre et de la betterave à sucre.

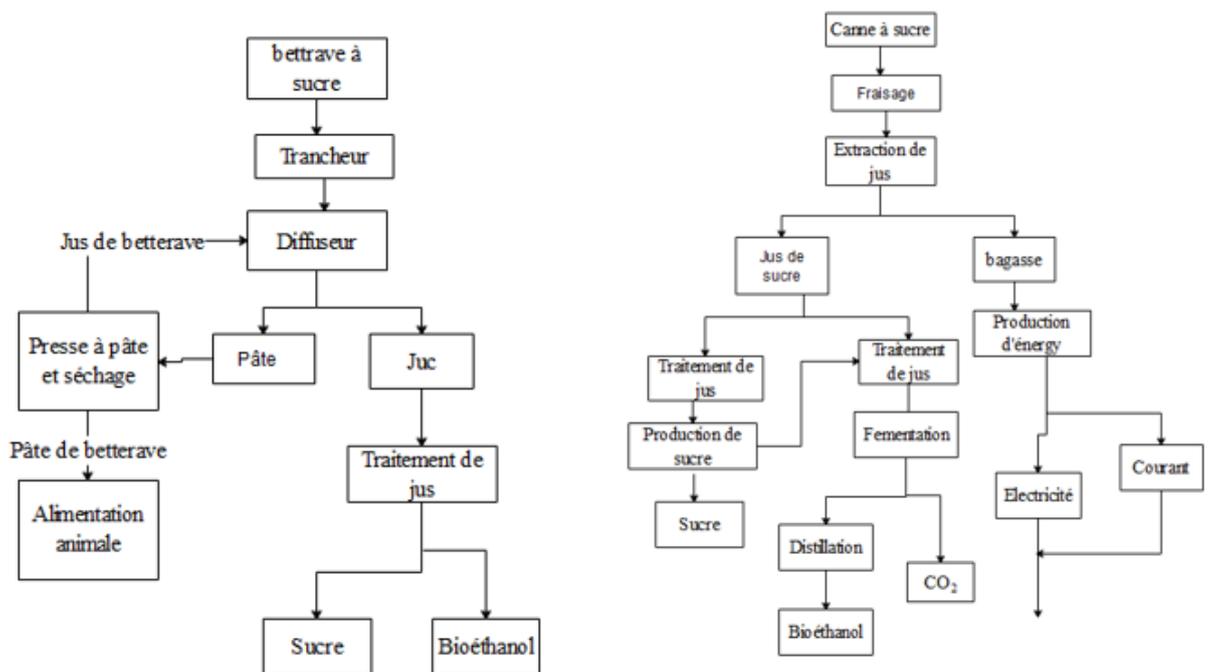


Figure 1.1: Principaux procédés de production de bioéthanol à partir de canne à sucre et de betterave à sucre (Zimbardi et al. 2002) [5].

1.1.3 : Production de bioéthanol à partir de matières premières à base d'amidon

Les céréales (maïs, blé ou orge) fournissent principalement de l'amidon. Par exemple, le maïs contient 60 à 70% d'amidon. L'amidon stocké dans les grains est constitué de longues chaînes d'unités de glucose, contenant 1 000 unités monomères ou plus par structure d'amylose et de 1000 à 6000 unités ou plus de monomères par structure d'amylopectine.

Dans l'amidon, les polymères de glucose sont transformés en glucose par une réaction hydrolytique catalysée par l'enzyme gluco-amylase. Le sucre obtenu est appelé dextrose ou D-glucose, un isomère du glucose. L'hydrolyse enzymatique est ensuite suivie d'une fermentation, d'une distillation et d'une déshydratation pour donner de l'éthanol anhydre [6].

Il existe deux méthodes distinctes pour le traitement du maïs, la mouture humide et la mouture à sec, et chaque méthode génère des co-produits uniques. Les moulins à sec sont généralement de taille plus petite (capacité) et sont construits principalement pour produire uniquement de l'éthanol. Les usines de traitement par voie humide sont appelées raffineries de maïs. Elles produisent également une liste de co-produits de grande valeur tels que le sirop de maïs à haute teneur en fructose (SHTF), le dextrose et le sirop de glucose. Les opérations de mouture à l'eau et à sec convertissent le maïs en éthanol [7].

1.1.4: Production de bioéthanol à l'aide de matériau lignocellulosique

Le bioéthanol peut également être produit à partir de matériaux lignocellulosiques, communément appelés bioéthanol de deuxième génération. Les matières premières du bioéthanol de deuxième génération comprennent les résidus agricoles, les herbes et les résidus forestiers et ligneux. Des travaux de recherche considérables ont été consacrés à la mise au point de technologies rentables de deuxième génération ou avancées pour la production d'éthanolcarburant dans la littérature. Cependant, les applications commerciales des technologies de pointe présentent certains défis [8].

La composition chimique des matériaux lignocellulosiques est un facteur déterminant pour l'efficacité de la production de biocarburant au cours des processus de conversion.

La composition Structurelle et chimique des matériaux lignocellulosiques est très variable en raison des influences génétiques et environnementales et de leurs interactions. Une composition chimique typique des- matières lignocellulosiques est de 48% en poids de C, 6% en poids de H et 45% en poids de O, la matière inorganique étant un composant

mineur. La teneur en cellulose + hémicellulose est plus importante dans les bois feuillus (78,8%) que dans les bois résineux (70,3%), mais la lignine est plus présente dans les bois résineux (29,2%) que dans les bois feuillus (21,7%) [9].

La biomasse lignocellulosique peut être convertie en éthanol par une plateforme de gaz synthétique (conversion thermochimique) ou une plateforme de sucre (conversion biochimique). De nombreux efforts sont actuellement déployés dans le monde pour commercialiser des biocarburants de deuxième génération par les deux voies [10]. Les étapes de base de ces plates-formes sont illustrées à la figure I.2. La plateforme des sucres utilise des enzymes pour convertir les matières de la biomasse lignocellulosique prétraitées en sucres, qui peuvent ensuite être fermentés en éthanol. Dans la plateforme de gaz de synthèse, une matière première de biomasse est gazéifiée pour produire du gaz de synthèse (monoxyde de carbone, hydrogène et dioxyde de carbone), qui est ensuite converti en éthanol par une réaction chimique utilisant la catalyse chimique ou une réaction biologique utilisant des micro-organismes [11].

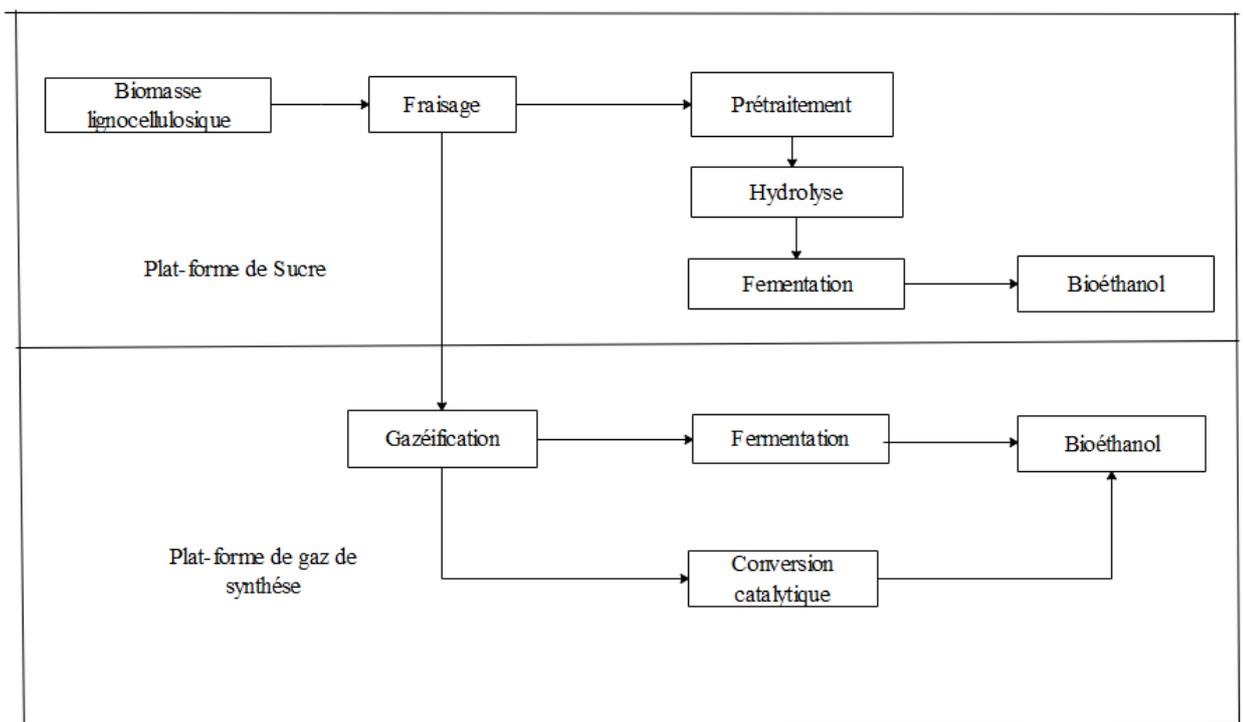


Figure 1.2 : Voie de base pour la production d'éthanol à partir de biomasse lignocellulosique.

1.2. Généralité sur les hydroxydes doubles lamellaires (HDL's)

1.2.1 : Définition et Structure

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) également appelés argiles anioniques sont connus depuis plus de 160 ans avec la découverte de l'hydrotalcite en 1842 [12].

La stœchiométrie de l'hydrotalcite, $[Mg_6Al_2(OH)_{16}] [CO_3 \cdot 4H_2O]$ a été correctement déterminée pour la première fois en 1915 par Manasse et c'est à partir de 1960 que la structure des hydroxydes lamellaires a été décrite par Almann et Taylor [13]. Les hydroxydes doubles lamellaires sont une classe d'argiles anioniques (avec donc des propriétés d'échange anionique) nanostructurées en deux dimensions qui se composent de deux types de cations métalliques logés à l'aide d'une configuration compacte de groupes OH dans une couche semblable à de la brucite chargée positivement. La charge résulte typiquement de la substitution du métal de valence inférieure dans la structure de brucite par un métal de valence supérieure. L'espace entre les couches dans l'hydrotalcite est généralement occupé par de l'eau et divers anions pour la compensation de charge [14].

Ces composés sont souvent désignés par:



Où dans,

: - M(II) représente les cations divalents tels que Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}

: - M(III) désigne les cations trivalents tels que Al^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} ou Fe^{3+}

: - A^{n-} est les anions compensateurs (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , anions organiques),

Pour les composés naturels, le rapport M^{II}/M^{III} est généralement proche de 3 et le taux de métal trivalent $x = [M^{II}] / ([M^{III}] + [M^{II}])$, de l'ordre de 0,25 [12].

Cela met clairement en évidence la composition chimique hautement ajustable de la HDL en fonction de la couche de cations et des anions de la couche intermédiaire. En raison de leur capacité d'échange d'anions, la HDL peut contenir dans son domaine interlamellaire une grande variété d'espèces organiques moléculaires chargées négativement avec différentes propriétés fonctionnelles. Cela ouvre la voie à un large éventail d'applications telles que les épurateurs d'anions, les adsorbants, les catalyseurs hétérogènes, les supports d'espèces-d'intérêt en nano médecine et les charges dans les matrices polymères. Par exemple, la HDL hybride impliquant des acides aminés, des

peptides, des nucléosides, des acides nucléiques, des biopolymères et divers médicaments a été étudiée afin de développer des systèmes efficaces pour des applications thérapeutiques [15].

Les doubles hydroxydes lamellaires peuvent être décrits structurellement comme l'empilement de feuillets chargés positivement avec des anions hydratés interposés dans l'espace interfolaire. Dans ce type de structure, le remplacement isomorphe des cations divalents par des cations trivalents crée une charge résiduelle positive entre les couches. Pour équilibrer la charge dans le système, les anions doivent être présents dans l'espace interlamellaire avec les molécules d'eau. Non seulement la liaison hydrogène mais également l'attraction électrostatique entre les couches chargées positivement et les anions interlamellaires collectent les couches ensemble. Une représentation schématique de la structure des HDL est donnée à la Figure 1.3 [16].

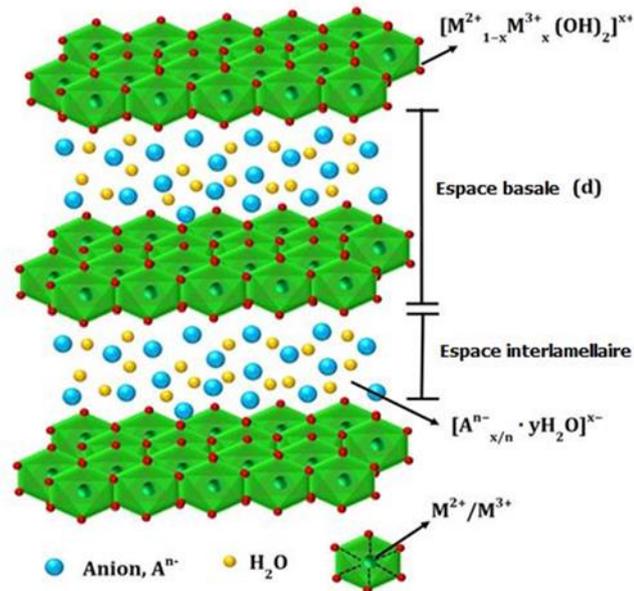


Figure 1.3: Représentation schématique de la structure tridimensionnelle des HDL's [16]

1.2.2 : Propriétés physico-chimiques et application de double hydroxyde en lamellaire

Les hydroxydes doubles lamellaires constituent une famille de matériaux très intéressante avec des propriétés physico-chimiques variées (composition variée, synthèse facile et faible cout, propriétés basiques de surface, surface spécifique élevée,...) pouvant être exploitées dans divers applications. Ces applications relèvent aussi bien du domaine industriel, médical qu'environnemental. Parmi les propriétés les plus intéressantes, on citera:

- *Les propriétés acido-basiques* : Les phases HDL's sont des matériaux de caractère basique avec des groupes hydroxydes basiques à la surface; la basicité des carbonates intercalées dans les HDL's, ont été associées à l'électronégativité des cations interlamellaires. Les oxydes mixtes formés lors de la décomposition thermique des HDL's sont plus basiques que les structures originales, en raison de la présence des sites basiques forts. De plus, l'intercalation de différentes espèces peuvent donner lieu au développement des systèmes avec des propriétés acido-basiques uniques (Rives et al. 2013) [16].
- *La surface spécifique* : elle est considérée comme la propriété la plus importante des argiles anioniques grâce à leur importance dans les divers domaines d'application. La surface des HDL's est comprise généralement entre 100 et 300 m²/g (Li et al. 2006) [16].
- *Effet mémoire* : c'est-à-dire, la capacité des HDL's à récupérer leur structure lamellaire originale à partir des oxydes mixtes, obtenues lors de la calcination des HDL's à des températures élevées (généralement n'excédant pas 500°C). La structure initiale est récupérée en mettant les produits de calcination avec des solutions contenant des anions à intercaler (Rivesetal. 2013) [16].

La structure, la morphologie, la variabilité chimique et toutes les propriétés mentionnées précédemment expliquent l'intérêt des HDL dans des applications très diverses. Les premières utilisations des HDL ont été utilisées dans l'industrie chimique en tant que catalyseurs basiques, catalyseurs rédox, supports de catalyseurs et en tant qu'échangeurs d'anions dans des applications pharmaceutiques comme antiacide ou anti-pepsine [17].

Les HDL's sont également utilisés dans les processus industriels comme stabilisants du PVC, comme retardateurs de flamme (Lin et al. 2006, Xu et al. 2006, Tronto et al. 2013)

Dans le domaine environnemental, ils sont utilisés comme piège à des polluants tels que les nitrates, phosphates, chromates (Parker et al. 1995, Hourri et al. 1998, Del Arco et al. 2006) ou à d'autres polluants organiques tels que pesticides et herbicides (Inacio et al., 2001) [17].

Les HLD peut agir en tant que vecteurs inorganiques solubles pour différents gènes et biomolécules d'ADN. Les biomolécules chargées négativement intercalées dans les espaces de la galerie gagneraient en énergie de stabilisation supplémentaire en raison de l'interaction électrostatique entre les couches de brucite cationique et les biomolécules anioniques. De telles biomolécules incorporées entre les couches d'hydroxyde peuvent être intentionnellement dissoutes dans un milieu acide, ce qui permet de récupérer des biomolécules encapsulées ou intercalées. Les matériaux HDL, instables dans des conditions acides, ne survivent pas longtemps dans l'estomac. Cependant, avec un enrobage entérique approprié, une libération lente de médicaments dans l'intestin grêle pourrait conduire à une libération efficace du matériel génétique fragile dans les cellules [18].

1.3: Généralité sur les talcs

1.3.1: Définition

Le talc minéral a pour formule $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ et une composition chimique théorique exprimée en oxydes de 31,7% en poids (poids) d'oxyde de magnésium (MgO), 63,5% de dioxyde de silicium (SiO_2) et 4,8% de dioxyde d'hydrogène (H_2O). Au même titre que l'hydrotalcite, le talc présente une structure lamellaire en feuillet dans laquelle le cation trivalent Al est remplacé par la Si [19].

La feuille élémentaire est composée d'une couche de magnésium-oxygène/hydroxyle octaédrique, intercalée entre deux couches d'oxygène silicium tétraédrique. Les surfaces principales ou basales de cette feuille élémentaire ne contiennent pas de groupes hydroxyle ni d'ions actifs, ce qui explique le caractère hydrophobe et l'inertie du talc [20].

1.3.2: Structure et Propriétés physiques et chimiques du talc

Le talc appartient à la classe des silicates phyllosilicates et est un silicate en feuille. L'unité structurale est constituée de trois feuilles, c'est-à-dire des groupes d'hydroxyde de magnésium à coordination octaédrique (couche de brucite) intercalés entre deux couches de couches de silice liées par tétraèdre. Les positions d'atome d'oxygène apicales des couches tétraédriques sont partagées avec l'une des positions d'atome d'oxygène de la couche octaédrique. Les piles des unités cristallines à trois feuilles sont maintenues ensemble par les forces de van der Waal (figure I.4) [20]. Dans la structure de la couche, les atomes sont liés par des liaisons covalentes. Les faces basales des couches représentent 90% de la surface totale et ne contiennent pas de groupes hydroxyle ni d'ions actifs contrairement aux faces latérales contenant peu de groupes $-SiOH$ et $-MgOH$ [21].

La surface latérale, plus réactive, présente une acidité de Brønsted alors que la surface basale du talc, constituée de liaisons Si-O-Si siloxane, présente un caractère bas d'une basicité de Lewis. En raison de la géométrie lamellaire, la prédominance des surfaces basales hydrophobes explique la difficile dispersion d'un talc naturel en milieu aqueux [21].

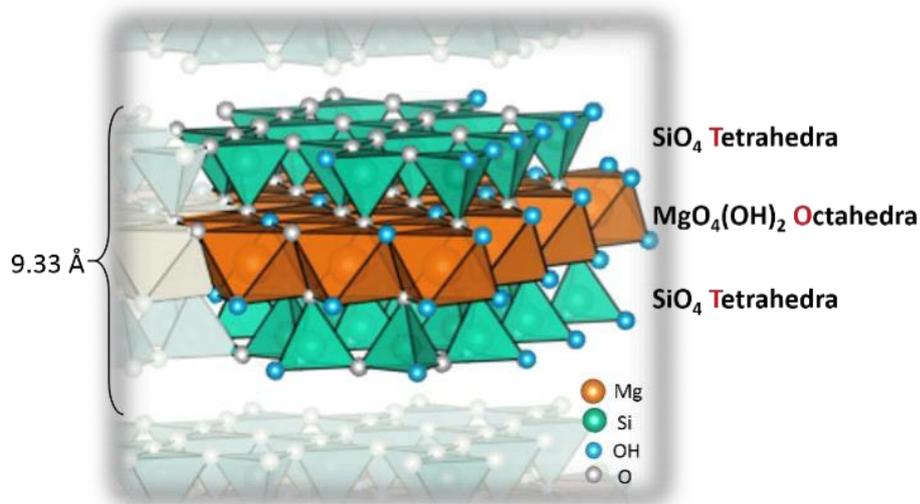


Figure 1.4: Structure schématique du talc [21]

Sa structure feuilletée permet au talc d'être facilement cisailé le long de l'avion et lui confère son toucher naturel glissant ainsi que sa douceur. Le talc est le minéral le plus doux avec une dureté de 1 sur une échelle de Mohr allant de 1 à 10 [19].

La taille des particules de poudre de talc dépend du processus utilisé pour fabriquer la poudre. Les talcs cosmétiques typiques ont des tailles de particules moyennes comprises entre 4 et 15 μm lorsqu'elles sont mesurées par la méthode de sédimentation, seules des fractions mineures étant constituées de particules considérées comme respirables. Une autre source indique que la « finesse » du talc utilisé est caractérisée par 200 mesh, 325 mesh ou 400 mesh (c'est-à-dire une distribution granulométrique qui permet à 95-99% du produit de passer à travers une couche de 200, 325 ou 400 microns)[19].

1.3.3 : Application du talc

Le talc de par ses propriétés physiques et chimiques présente une gamme d'applications extrêmement étendue. De plus, elle n'est pas figée mais elle est au contraire en constante évolution et a dû s'adapter aux besoins du marché et coller aux mutations technologiques. C'est ainsi que, à côté de son rôle bien connu dans les poudres cosmétiques, les applications traditionnelles du talc étaient principalement, jusqu'à une époque récente, la charge papetière et le support de produits phytosanitaires appliqués en poudre pour les traitements agricoles et viticoles. Ces deux fonctions ont de nos jours pratiquement disparu [22]. Aujourd'hui les principaux segments d'application sont :

- Le domaine des soins corporels et cosmétiques. Ces utilisations sont directement en relation avec les propriétés de surface du minéral, comme la rétention du parfum, sa douceur au toucher, son caractère hydrophobe;
- Pharmacie où le talc est l'excipient par excellence, neutre, chimiquement inerte et parfaitement inoffensif. Par ses propriétés lubrifiantes (lipophiles), il aide au pressage des comprimés ;
- En peinture, dans le segment des peintures décoratives, il entre dans tous les types de formules grâce à sa lamellarité et son pouvoir couvrant, comme charge fonctionnelle, opacifiante ou agent de matage. Pour les variétés très blanches, il joue le rôle d'extendeur de titane. Dans les peintures industrielles (anticorrosion), le talc est utilisé pour l'effet barrière apporté par sa lamellarité ;
- Dans les plastiques, sa lamellarité associée à son inertie thermique contribue à l'amélioration des propriétés mécaniques (rigidité, résistance aux chocs) des polymères renforcés. Le talc est de plus en plus utilisé dans l'industrie automobile (tableaux de bord, garnitures, pare-chocs, etc.) où il contribue à la réduction du poids des véhicules. Il est intéressant de noter qu'une voiture moderne contient en moyenne 8 kg de talc ! Il est également utilisé comme charge fonctionnelle dans le polypropylène d'aspect (électroménager blanc), l'emballage, les tubes et profilés [22].

1.4: Préparation des catalyseurs

Parmi les méthodes les plus usuelles pour la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires et d'une façon plus générale des hydroxydes mixtes, les voies directes les plus utilisées sont la co-précipitation directe et la méthode sol-gel.

1.4.1 : La méthode de co-précipitation

Elle consiste à provoquer la précipitation simultanée de deux ou plusieurs cations métalliques par ajout d'une solution basique à une solution de sels métalliques. Les précurseurs utilisés dans cette méthode sont principalement des sels inorganiques (nitrate, chlorure, sulfate, etc.) dissous préalablement dans de l'eau ou dans tout autre milieu approprié pour former une solution homogène. L'addition de la solution basique provoque la co précipitation des métaux sous forme d'hydroxydes, d'oxydes hydratés ou d'oxalates. La croissance des cristaux et leur agrégation sont influencés par la concentration de sel, la température, le pH du milieu qui doit être supérieur ou égal au pH pour lequel l'hydroxyde le plus soluble précipite (généralement entre 8 et 12). Après précipitation, la masse solide est recueillie, lavée et séchée progressivement à la température d'évaporation de l'eau. En général, une étape de calcination est nécessaire pour transformer l'hydroxyde en oxydes cristallins [24].

1.4.2: La méthode de sol-gel

Le procédé sol-gel représente une autre méthode d'élaboration des hydroxydes doubles lamellaires et plus généralement des oxydes mixtes. Le principe de cette méthode consiste à préparer un gel à partir de la polymérisation des précurseurs moléculaires en solution en ajoutant un agent chélatant, sous agitation et chauffage à 80°C jusqu'à la formation du gel. Ensuite le gel obtenu est isolé, lavé et séché lentement à l'étuve. Il est ensuite calciné dans des conditions douces pour former la structure d'oxyde. Les agents chélatants les plus couramment utilisés sont les polyphosphates ou bien les acides carboxyliques comme par exemple l'acide citrique et pour les précurseurs on utilise soit les alcoxydes métalliques ou bien les sels métalliques (chlorures, nitrates...etc.) [23].

Pour une application catalytique hétérogène, les oxydes mixtes ou plus particulièrement les hydroxydes doubles lamellaires nécessitent parfois l'ajout sur leur surface externe d'une phase active avec une très faible teneur quand i s'agit des métaux-

nobles (Platine, palladium, iridium,...). Ces métaux nobles sont ajoutés alors par la méthode dite d'imprégnation.

1.4.3: Méthode d'imprégnation

Cette méthode consiste en une imprégnation du support avec la solution du sel précurseur. La préparation des catalyseurs par imprégnation est la méthode la moins onéreuse et a priori la plus facile à développer. Deux approches sont possibles:

- L'imprégnation à sec, pour laquelle le volume de la solution du sel métallique correspond au volume poreux du support.
- L'imprégnation avec excès, où le volume de la solution du sel est supérieur au volume poreux du support. Elle peut être réalisée de deux façons différentes: avec ou sans interaction entre le métal et le support. Dans le second cas, la solution de sel est mise au contact avec le support, agité puis la solution est simplement évaporée, laissant ainsi le métal se déposer dans la porosité du support [23].

C'est un mode de préparation est particulièrement ciblé si on recherche une multifonctionnalité quant au catalyseur synthétisé : les propriétés de surface du support (acido-basique, redox,..) et les propriétés du métal imprégné : généralement hydrogénant-déshydrogénant.

1.5: Réaction de Guerbet : définition et mécanisme réactionnel :

La réaction de Guerbet, décrite en 1899 dans le journal Comptes Rendus de l'Académie des Science, a été baptisée du nom de son inventeur Marcel Guerbet.

La réaction est une réaction de condensation de deux alcools dans l'alcool final «Guerbet» avec libération d'eau. Un alcool primaire ou secondaire avec un groupe méthylène adjacent à l'atome de carbone hydroxylé peut être condensé avec le même (auto condensation) ou avec un autre alcool (condensation croisée), ce qui donne un alcool plus lourd et souvent ramifié contenant la somme des atomes de carbone des réactifs. La réaction de Guerbet, assez complexe, nécessite l'utilisation d'un système catalytique qui présente à la fois des propriétés acides, basiques et de déshydrogénation / hydrogénation. Une pluralité de réactions sont impliquées, de sorte que le processus est particulièrement sensible et moins prévisible. La sélection appropriée des conditions de réaction et le développement réfléchi du système catalytique sont de la plus haute importance, car les proportions et la force de chaque site doivent être correctement ajustée afin de maximiser le rendement des alcools cibles. Cela soulève la question de savoir si des catalyseurs multifonctionnels doivent être développés ou si la réaction doit être réalisée dans un processus en plusieurs étapes utilisant différents catalyseurs, chacun portant une fonction catalytique et isolé dans différents types de réacteurs [26].

La réaction se déroule en plusieurs étapes successives: (i) déshydratation de l'alcool en aldéhyde, (ii) condensation de l'aldol après extraction du proton, (iii) déshydratation du produit aldolique et (iv) de l'hydrogénation de l'aldéhyde allylique (figure 1.5).

Les informations suivantes sont connues sur la séquence / le mécanisme des réactions

- La réaction peut avoir lieu sans catalyseur, mais elle est fortement catalysée en présence de catalyseurs de transfert d'hydrogène.
- À des températures basses (130–140 ° C), le processus d'oxydation (c'est-à-dire la formation de l'aldéhyde) est l'étape limitante.
- À des températures légèrement plus élevées (160–180 ° C), l'étape limitante est la condensation aldol.
- À des températures encore plus élevées, d'autres réactions de dégradation se produisent et peuvent devenir dominantes [27].

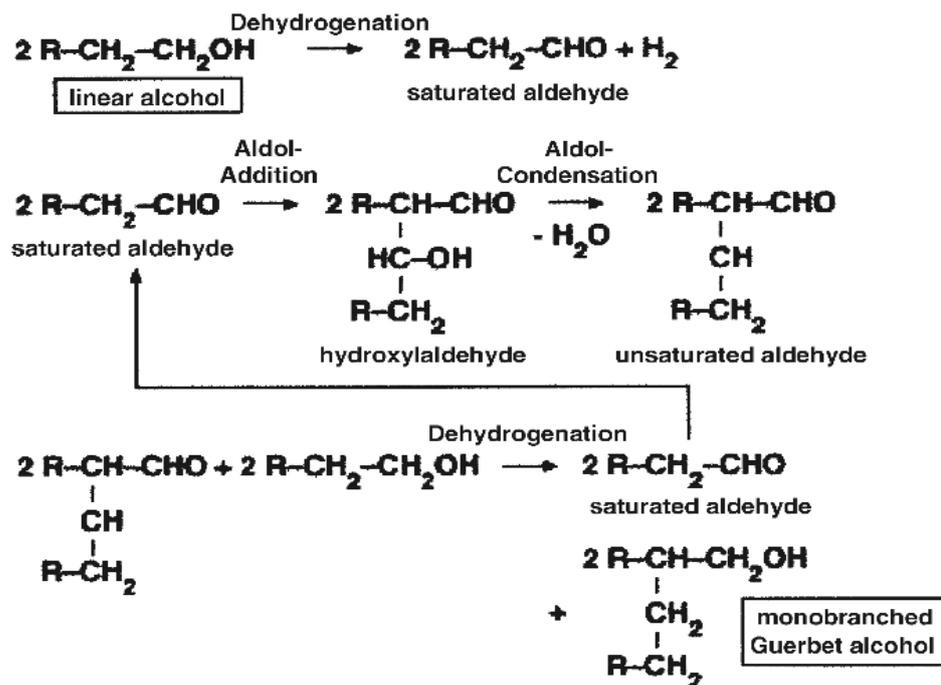


Figure 1.5 : la séquence / le mécanisme des réactions [26]

1.5.1. Conversion du bioéthanol en butanol :

Le butanol est un produit chimique de base utilisé comme solvant et pour la production de divers esters et éthers, dont certains sont des monomères importants pour l'industrie des polymères.

Il est également bien connu que le butanol peut être utilisé comme substitut direct aux combustibles fossiles. C'est l'une des solutions les plus prometteuses pour les marchés des carburants, présentant certains avantages par rapport à l'éthanol soluble dans l'eau et corrosif pour les moteurs à combustion interne. Le butanol peut être brûlé dans les moteurs à essence existants sans pratiquement aucune modification du moteur ou de la voiture. Il a un contenu énergétique et un rapport air-carburant plus élevé (29,2 MJL-1 contre 19,6 MJL-1), et peut être distribué par les canalisations existantes pour l'essence. Par contre, l'utilisation du = butanol suscite des inquiétudes concernant la toxicité [2].

Tsuchida et al. (2006) ont étudié l'utilisation de l'hydroxyapatite non stœchiométrique (HAP), un phosphate de calcium, pour la production de butanol à partir d'éthanol. Ils ont découvert que le butanol peut être formé à partir d'éthanol avec une sélectivité de 76,3% à une conversion de 14,7% d'éthanol à 300 ° C avec un rapport Ca / P de 1,64 dans le HAP. Ces auteurs observent une sélectivité de 68,8% en butanol à une conversion d'éthanol de 26,1% à 350 ° C, une sélectivité de 44,8% à une conversion de

57,4% à 400 ° C et une sélectivité de 6% à une conversion de 95,3% à 450 ° C. Il est également possible d'obtenir des alcools encore plus élevés, tels que les alcools C6 et C8, avec une sélectivité totale supérieure à 85% en utilisant des catalyseurs HAP. Ces auteurs concluent que le mécanisme de production de butanol sur les catalyseurs HAP suit la voie de Guerbet [1].

Mécanisme Réactionnel

Deux mécanismes possibles, à savoir une condensation bimoléculaire ou une réaction de Guerbet (voies supérieure et inférieure dans la Figure 1.6, respectivement), ont été examinés. L'observation de l'acétaldéhyde en tant que sous-produit principal, intermédiaire dans les deux voies mécanistes (en supposant que la condensation se produise entre une molécule d'éthanol et une molécule d'acétaldéhyde formant le butyraldéhyde, qui est finalement réduite au butanol) n'a pas permis d'élucider le véritable mécanisme de réaction. D'autres expériences se sont avérées cruciales pour comprendre la voie mécanistique et ont montré qu'alimenter à la fois l'éthanol et le crotonaldéhyde n'augmentait pas mais réduisait la production de butanol et que l'alimentation en acétaldéhyde ne donnait pas d'autre produit que le crotonaldéhyde [2].

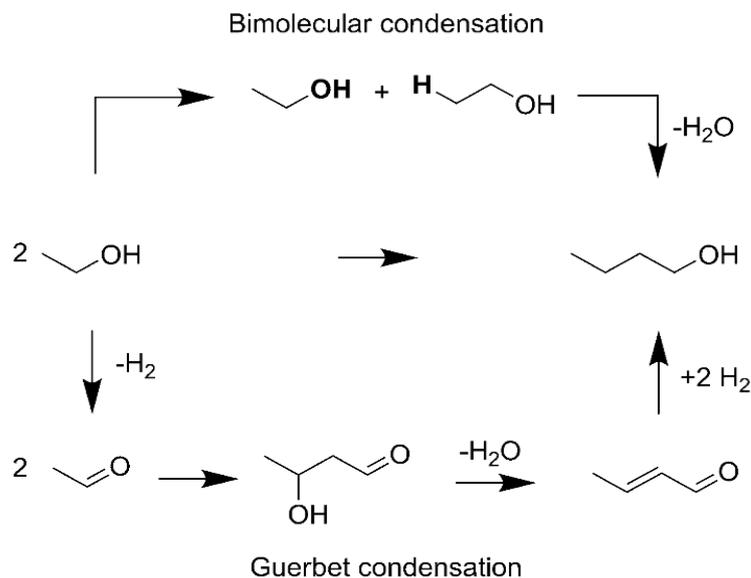


Figure 1.6: Deux mécanismes proposés pour la synthèse en une étape du n-butanol à partir d'éthanol

Sur la base de ces preuves expérimentales, il a été proposé que la condensation de l'éthanol bimoléculaire soit le mécanisme qui agit sur les zéolithes de base; on pense que ce mécanisme implique deux molécules d'éthanol pour former directement du butanol, ou une molécule d'éthanol et d'acétaldéhyde pour produire du butyraldéhyde, qui peut ensuite être réduit pour donner du butanol. La dernière voie mécanistique impliquant l'acétaldéhyde est montrée à la figure 8 et a été écartée sur la base de l'observation selon laquelle l'addition d'acétaldéhyde aux mélanges d'alimentation diminuait considérablement la quantité de butanol produite [2].

1.5.2: Conversion du bioéthanol en 1,3-butadiène

Le 1,3-butadiène (1,3-BD) est un élément de base important dans de nombreux processus chimiques. Son utilisation principale est en tant que monomère pour la production de caoutchoucs synthétiques. Le 1,3-BD est principalement utilisé dans la fabrication de caoutchoucs à base de styrène butadiène (SBR), principalement utilisés dans la fabrication de pneus. Actuellement, le 1,3-BD est principalement formé en tant que sous-produit du procédé de craquage à la vapeur de naphta, un co-produit de fabrication d'éthylène avec du 1,3-BD qui est isolé après des étapes de distillation extractive coûteuses. Le 1,3-BD peut également être produite par la déshydrogénation de butane ou de butène (procédé de Houdry) [29].

De nombreux catalyseurs d'oxydes métalliques et d'oxydes mixtes ont été étudiés pour l'éthanol en 1,3-butadiène, qui ont été bien résumés récemment. Seuls ceux qui présentaient des fonctions bi fonctionnelles acide-base présentaient un rendement significatif pour la conversion d'éthanol en une étape en 1,3-butadiène. Les matériaux à base de silice / magnésie ont fait l'objet d'une attention accrue en raison de leur grande sélectivité pour le 1,3-butadiène. Il a été trouvé que les catalyseurs MgO-SiO₂ préparés par malaxage humide avec 0,1% en poids de Na réduisent l'acidité du support et augmentent par conséquent le rendement en 1,3-butadiène de 44% à 87% [28].

D'un autre côté, différents additifs à MgO-SiO₂ sous forme d'oxydes métalliques ont été systématiquement étudiés. Les oxydes de Cu et d'Ag ont montré les meilleures performances en termes de rendement en 1,3-butadiène. Il a été particulièrement montré que le rapport entre le composant acide et le composant basique ainsi que la nature du promoteur redox jouent un rôle important dans l'amélioration du rendement en 1,3-butadiène et la suppression de la déshydratation de l'éthanol en éthylène [28].

Mécanisme Réactionnel

Le mécanisme de transformation de l'éthanol en 1,3-butadiène est relativement complexe. L'étude bibliographique s'accorde à dire que ce mécanisme s'articule principalement sur cinq réactions principales consécutives et qui sont (voir figure 1.7):

1. la déshydrogénation de l'éthanol en acétaldéhyde;
2. addition d'aldol d'acétaldéhyde à l'acétaldol;
3. déshydratation de l'acétaldol en crotonaldéhyde ou de la réaction de Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) entre l'acétaldol et l'éthanol pour produire du 3-hydroxybutanol;
4. réaction de MPV entre le crotonaldéhyde et l'éthanol pour obtenir de l'alcool crotylique et de l'acétaldéhyde;
5. la déshydratation de l'alcool crotylique ou du 3-hydroxybutanol en 1,3-butadiène.

Semblable aux réactions en une étape d'éthanol à l'isobutène et d'éthanol à propylène, une acidité spécifique est nécessaire pour supprimer la déshydratation directe de l'éthanol et garantir la déshydratation de l'alcool crotylique en 1,3-butadiène. Pendant ce temps, la basicité est tout aussi importante pour catalyser les réactions de déshydrogénation et de condensation aldol [28].

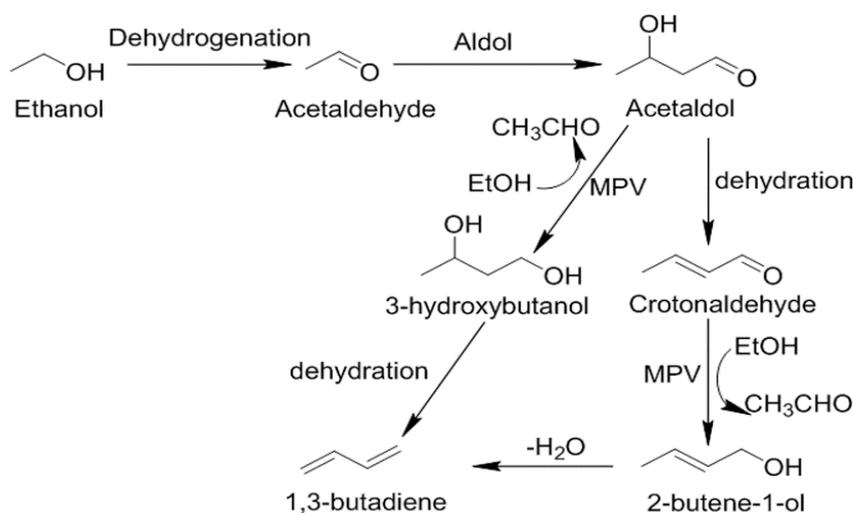


Figure 1.7 : Mécanisme généralement accepté pour la production de 1,3-butadiène à partir d'éthanol [28].

Chapitre 2.

MATERIEL & METHODES

2 : MATERIELS & METHODES

Dans ce chapitre, nous présentons respectivement la méthodologie de préparation des oxydes mixtes MgO-Al₂O₃ et MgO-SiO₂, les techniques de caractérisation, le dispositif expérimental de mise en œuvre de ces catalyseurs ainsi que les grandeurs permettant d'estimer les performances catalytiques de ces derniers

2.1 : Synthèse des oxydes mixtes MgO-Al₂O₃ par la méthode de co-précipitation

Le protocole de préparation de l'oxyde mixte par co-précipitation est celui adopté par Melang Me Nze et coll. [30].

Des solutions aqueuses de sels de nitrate de magnésium et d'aluminium avec respectivement des rapports molaires Mg/Al = 1, 3, 9, 19 sont préparées en dissolvant les masses correspondantes de sels de Mg(NO₃)₂.6H₂O et Al(NO₃)₃.9H₂O (produits BioChem 98% et Normapur98%) dans 250 mL d'eau distillée.

Chaque solution est ensuite soumise à l'ajout goutte à goutte d'une solution basique préparée à partir de 13,3g de carbonate de sodium (Na₂CO₃) (produit Panreac99,8%) et de 10,2g d'hydroxyde de sodium (NaOH) (produit BioChem 98%) dans 250 mL d'eau distillée. Le mélange est maintenu à reflux, sous agitation pendant 24h dans un bain-marie chauffé à 80°C. Le pH de la solution, supérieur à 10 est vérifié à l'aide de papier indicateur de pH au cours de la préparation.

Le précipité obtenu est filtré, lavé plusieurs fois à l'eau distillée, séché à l'étuve à 100°C pendant 24h puis calciné dans un four à 500°C pendant 4h (5°C/min). En effet, la température de calcination est un paramètre essentiel à la formation de la phase oxyde mixte. Dans la littérature, cette phase est favorisée aux températures élevées supérieures à 400°C. En dessous de 400°C, il est fort probable que la structure hydrotalcite ne soit pas totalement formée [30].

2.2 : Synthèse des oxydes mixtes MgO-SiO₂ par la méthode deco-précipitation

La préparation des oxydes mixtes MgO-SiO₂ est réalisée selon le même protocole que les oxydes mixtes MgO-Al₂O₃ avec des rapports molaires Mg/Si = 0,33 ; 1, 3 et 9. Le précurseur de Si et l'oxyde de silice SiO₂ (produit Fluka AG 98%).

Pour le matériau avec un rapport molaire Mg/Si = 1, 9,01 g de SiO₂ sont dissous dans 100 mL d'une solution de NaOH à 1,2M. . Le mélange a été chauffé entre 60 et 80 °C sous agitation vigoureuse jusqu'à dissolution complète de SiO₂. La solution est ensuite refroidie et 42,4 g de Na₂CO₃ sont ajoutés. Une solution de Mg(NO₃)₂·6H₂O est ensuite ajoutée au mélange goutte à goutte sous agitation à 25 °C (38,85 g de Mg(NO₃)₂·6H₂O dans 200 mL). Le pH est maintenu à 10,5 en ajoutant des quantités appropriées de la solution de NaOH. A la fin du processus, le volume de la solution est ajusté à 600 ml avec de l'eau déminéralisée. Le mélange résultant est agité pendant 2 heures avant d'être vieilli pendant 22 heures à 25 °C. Enfin, le mélange est filtré et lavé avec 7,5 L d'eau chaude. Le précipité est ensuite séché à 100 °C pendant 24 h, broyé et calciné à 500 °C pendant 4 h, en utilisant une vitesse de chauffage de 5°C / min [31].

Le talc naturel est également calciné à 500 °C pendant 4 h selon le même protocole.

2.3 : Techniques de caractérisation

Dans le présent travail, nous avons pu caractériser nos échantillons par deux techniques seulement : la diffraction aux rayons X et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Nous présentons dans ce qui suit, un aperçu sur le principe de ces techniques.

2.3.1 : Diffraction des rayons X

Cette technique analytique permet de mettre en évidence les différentes phases cristallines présentes dans un échantillon par comparaison aux fiches internationales de diffraction JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard). Un rayonnement X est produit par un bombardement électronique sur une cible au cuivre appelée anticathode. Le faisceau de rayons X, après avoir subi divers traitements, converge vers l'échantillon plat où il est alors diffracté par les plans cristallographiques formant un angle 2θ avec le faisceau incident (figure 2.1). Un compteur enregistre un signal proportionnel à l'intensité du rayon diffracté. Le traitement du signal permet de connaître les paramètres de la maille cristalline et de caractériser les phases cristallines de l'échantillon. Donc la DRX est basée sur la mesure des angles de diffraction des rayons X par les plans cristallins de l'échantillon à analyser. Les angles de diffraction sont reliés aux caractéristiques du réseau cristallin par la loi de Bragg [25].

$$2. d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$$

$d_{hkl}(\text{Å})$: la distance interréticulaire d'un faisceau,

θ (°) : l'angle formé par les faisceaux incidents et diffractés (angle de Bragg),

λ (Å) : la longueur d'onde du faisceau incident, (= 1,54178 Å pour la raie $K\alpha$ du cuivre qui est généralement utilisée).

n : ordre de diffraction de Bragg. (Nombre entier)

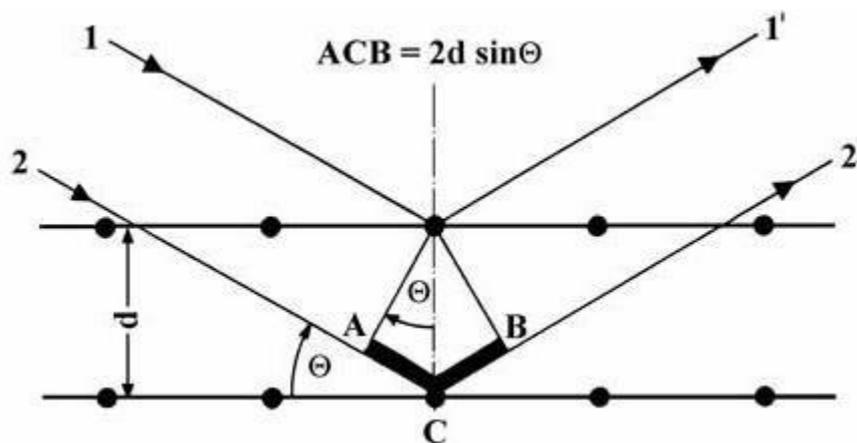


Figure 2.1: Bragg's law of diffraction

2.3.2 : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier est une méthode d'analyse simple à mettre en œuvre et non destructrice. Son principe est basé sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Lorsque la longueur d'onde apportée par le faisceau infrarouge est voisine de l'énergie de vibration d'une molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et nous enregistrons une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Les analyses peuvent être effectuées en moyen infrarouge (domaine compris entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1}) ou en proche infrarouge (domaine compris entre 11000 cm^{-1} et 4000 cm^{-1}). Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, la géométrie de la molécule étant très importante. Pour une géométrie donnée, les modes de vibration actifs en infrarouge peuvent être déterminés par la Théorie des Groupes. La différence d'électronégativité des atomes et de leur masse influe aussi sur la position des bandes d'absorption d'un matériau donné.

Plusieurs modes de vibration des molécules en réponse à l'énergie absorbée existent en infrarouge :

- deux modes de déformation de la molécule (« stretching »).
- deux modes de « courbure » ou « pliage » de la molécule (« bending »).

Cette méthode d'analyse permet donc de caractériser un matériau de composition chimique et de structure donnée par l'ensemble des bandes d'absorption composant son spectre [24].

2.3 : Tests Catalytiques

2.3.1 Description du dispositif :

La conversion de l'éthanol est mis en œuvre en phase vapeur hétérogène à pression atmosphérique dans un réacteur à l'échelle laboratoire. La figure 2.2 présente le montage expérimental utilisé.

Le dispositif comprend une zone d'alimentation, une zone de réaction et une zone de condensation et de prélèvement des échantillons.

Le réactif (Ethanol) est injecté dans le réacteur catalytique depuis un saturateur maintenu à 30°C et dans lequel arrive un gaz vecteur inerte (diazote) à la pression atmosphérique. Le débit d'azote de 20 ml/mn est mesuré via un débitmètre massique.

Le réacteur consiste en un tube en pyrex de diamètre 10 mm environ fonctionnant à pression atmosphérique, chauffé par un four tubulaire. Le contrôle de la température est assuré par un thermocouple relié à un programmeur-régulateur de température. La masse de catalyseur utilisé pour chaque test est de 300 mg.

Les produits de la réaction sont prélevés à l'aide d'une seringue juste à la sortie du réacteur et analysés par chromatographie en phase gazeuse.

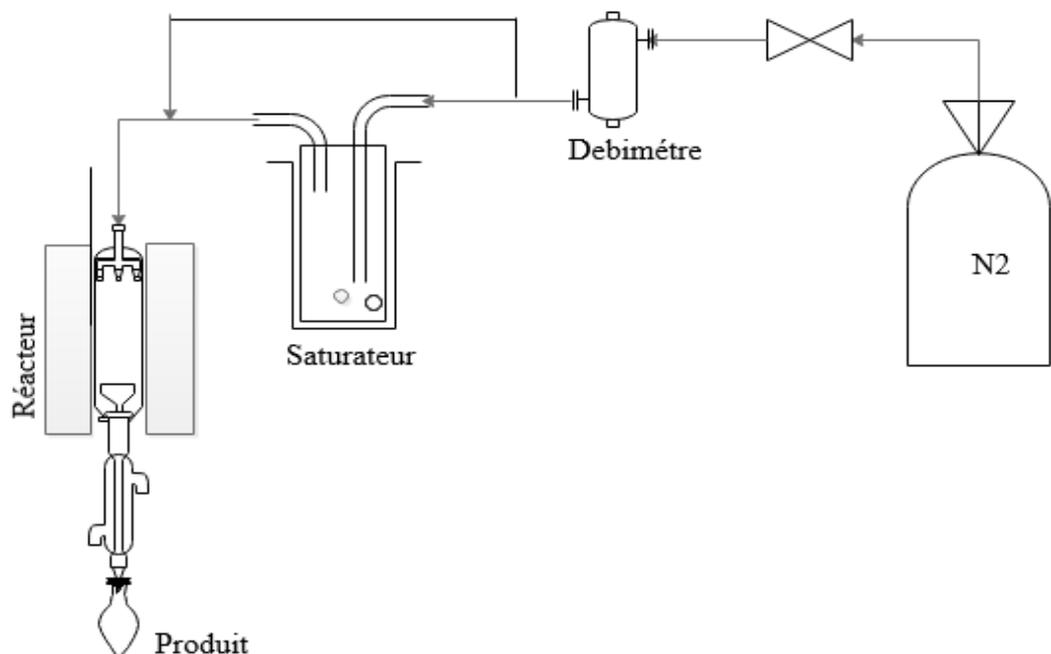


Figure 2.2 : Schéma de montage relatif de l'éthanol

2.3.2 : Analyse des résultats

La conversion de l'éthanol et le rendement en produit ont été calculés comme suit

$$\text{Conversion (\%)} = \left(\frac{\text{Moles d'éthanol ont réagi}}{\text{Moles d'éthanol introduits}} \right) \times 100 \quad (\text{II.1})$$

$$\text{Rendement (\%)} = \left(\frac{\text{Moles de produit}}{\text{Moles d'éthanol introduits}} \right) \times 100 \quad (\text{II.2})$$

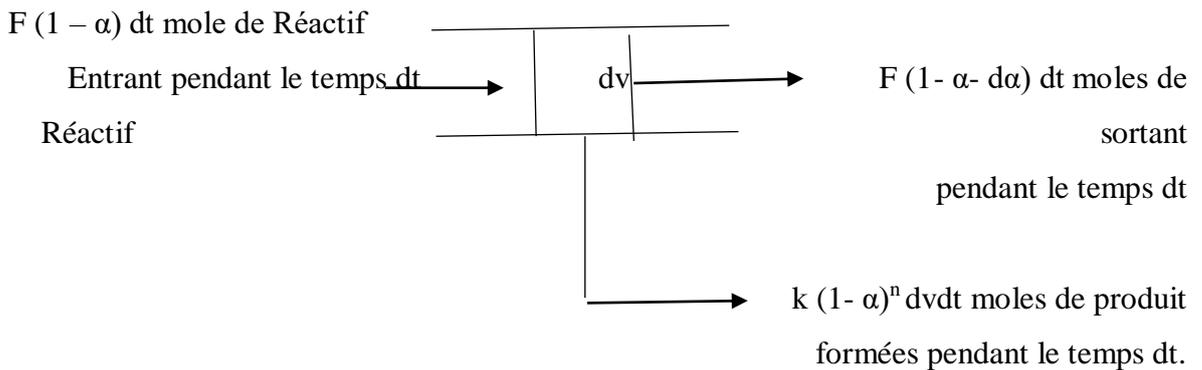
Les calculs de rendements de produits ont été basés sur l'éthanol mis en réaction et tiennent compte de tous les produits fabriqués [32].

La sélectivité de chaque produit a également été calculée comme le pourcentage en moles de carbone dans le produit cible divisé par le total des moles de carbone dans la l'éthanol a réagi [33].

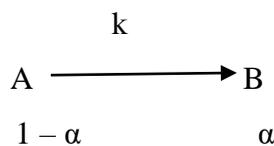
$$\text{Sélectivité(\%)} = \left(\frac{\text{moles de carbone dans le produit}}{\text{moles de carbone dans la l'éthanol a réagi}} \right) \times 100 \quad (\text{II.3})$$

Calcul de la vitesse globale de la réaction :

Soit un réacteur opérant à flux continu F dans des conditions isobares et isothermes. Le flux reste constant dans le réacteur et il n'y a ni diffusion ni conversion, il ne s'établit qu'un gradient de concentration le long du réacteur.



Soit un élément dv dans ce réacteur et supposons pour simplifier, que la vitesse de réacteur ne dépend que d'un seul réactif.



k est la constante de vitesse, α est le nombre de mole de produit formé pour une réaction d'ordre n , la vitesse de disparition de la substance A est :

$$r_A = - \frac{d[A]}{dt} = k [A]^n \quad \text{ou} \quad r_A = \frac{d\alpha}{dt} = k (1 - \alpha)^n \quad (\text{II.4})$$

La vitesse de disparition du réactif dans un volume dv est donc :

$$r_A dv = k (1 - \alpha)^n dv \quad (\text{II.5})$$

Après un certain temps, un état stationnaire s'établit c'est-à-dire qu'il n'y a pas de modification, avec le temps de la concentration du réactif dans l'élément de volume dv et les 3 processus décrits dans le schéma ci-dessus, interviennent : molécules de réactif entrant, molécules de réactif sortant, molécules transformées par la réaction chimique. L'équation de l'état stationnaire est obtenue alors en égalant la vitesse d'entrée du réactif (processus 1) à la somme des vitesses de sortie (processus 2 et 3) soit :

$$F (1 - \alpha) dt = F (1 - \alpha - d\alpha) dt + k (1 - \alpha)^n dv \quad dt \rightarrow \frac{d\alpha}{(1 - \alpha)^n} = \frac{k}{F} dv \quad (\text{II.6})$$

Soit w la masse de catalyseur traversé par l'éthanol :

$dw = \rho dv$ et en incorporant ρ dans k , on obtient la formule suivante :

$$\frac{d\alpha}{(1 - \alpha)^n} = \frac{dw}{F} \quad \text{ou encore} \quad \frac{d\alpha}{r_A} = \frac{dw}{F} \quad (\text{II.7})$$

Dans un système à flux, on suit donc la variation de la composition du mélange réactionnel qui passe à travers le lit du catalyseur en fonction de l'inverse de la vitesse spatiale (temps de contact).

La vitesse spatiale est définie comme étant le rapport de la vitesse du flux sur la quantité de catalyseur dans le réacteur (F/W) et sa dimension est $(\text{temps})^{-1}$. La vitesse de la réaction est définie comme la variation différentielle de la conversion par rapport à la variation différentielle de la réciproque de la vitesse spatiale :

$$r_A = \frac{d\alpha}{\frac{dw}{F}} \quad (\text{II.8})$$

En supposant que l'ordre par rapport à l'éthanol est égal à 1 (n=1) l'équation (II.6) devient alors :

$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)} = k \frac{dw}{F} \quad (\text{II.9})$$

Après intégration entre 0 et α_T ; il vient que :

$$-\text{Ln}(1 - \alpha_T) = k \frac{dw}{F} \quad (\text{II.10})$$

Dans le cas d'une réaction irréversible, deux cas peuvent se présenter :

$$1^{\text{er}} \text{ cas : } \alpha \text{ est faible } \rightarrow -\text{Ln}(1 - \alpha_T) = -\alpha_T \quad (\text{II.11})$$

La vitesse de la réaction s'identifie alors à la constante de vitesse k et elle serait égale à :

$$r_A = \alpha_T \frac{F}{W} \quad (\text{II.12})$$

Il est à remarquer que cette équation reste valable quel que soit l'ordre de la réaction quand la conversion reste suffisamment petite. En effet, l'intégration de (1) pour n=1 donne :

$$\left[\frac{1}{n-1} \right] \left[\frac{1}{(1-\alpha)^{n-1}} - 1 \right] = k \frac{F}{W} \quad \text{avec}$$

$$\left[\frac{1}{n-1} \right] (1 - \alpha)^{1-n} - \left[\frac{1}{n-1} \right] = \frac{1}{n-1} = [1 - (1-n)\alpha] - \frac{1}{n-1} = \alpha \quad (\text{II.13})$$

2^{ème} cas : α est important on alors :

$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)} = k \frac{dw}{F} \quad (\text{II.14})$$

La constante de la réaction est donc égale à :

$$r_A = \frac{F}{W} \text{Ln} \left[\frac{1}{1-\alpha_T} \right] \quad (\text{II.15})$$

Le flux molaire de l'éthanol F peut être exprimée en fonction du volume V de l'éthanol injecté pour réaliser le test catalytique et du temps t total de passage de l'éthanol sur le catalyseur, il est déterminé par la mesure de la longueur du palier.

Dans ce cas, on obtient F (mole/s) de la façon suivante :

$$F = \frac{V.d}{M.t} \quad (\text{II.16})$$

d étant la densité de l'éthanol et M sa masse molaire

Le composé A est injecté à l'entrée du réacteur avec un flux molaire F° , sous la pression partielle de p_A en tout point du réacteur on a :

$$F_A = F^\circ (1 - \alpha) \quad \text{et} \quad F_B = F^\circ \alpha \quad (\text{II.17})$$

$$\text{Avec} \quad F_A + F_B = F^\circ = \text{Cte} \quad (\text{II.18})$$

$$\text{Et on a également,} \quad P_A = \frac{P.F_A}{F_A + F_B} = P(1 - \alpha) \quad \text{et} \quad P_B = P\alpha \quad (\text{II.19})$$

Où P_A est la pression partielle du composé A ;

P_B est la pression partielle du composé B ;

P est la pression totale en éthanol.

En utilisant la réaction (II.11) et pour une conversion faible (< 10% à 15%), on peut calculer :

1. La vitesse de réaction globale on considérant le pourcentage de conversion de la molécule sonde de départ,
2. La vitesse de formation r_i de chaque produit i on remplaçant dans cette formule le pourcentage de conversion globale par le pourcentage de conversion en produit i qui est égal à $\alpha_T S_i$

Pour des conversions élevées, on calculera la vitesse de la réaction en utilisant la relation (II.15) [34].

Calcul de la vitesse spatiale

Dans notre cas, la vitesse spatiale est calculée à partir du débit total du flux gazeux (Ethanol + gaz vecteur azote) délivré par le débitmètre placé en aval du saturateur. Le mélange constitué de l'éthanol + gaz vecteur azote est introduit dans le microréacteur à une température T_1 , avec un débit V_1 [34].

Si on considère le mélange gazeux comme un gaz parfait on a :

$$P_T V_1 = n_T R T_1 \quad (\text{II.20})$$

Où P_T est la pression du mélange formé par l'éthanol et l'Azote

V_1 Volume du mélange gazeux traversant le réacteur en une minute

n_T nombre total de moles du flux gazeux ($n_{Eth} + n_{Azote}$)

R constant des gaz parfait

T_1 température du saturateur.

A 0°C , $P_T V_0 = n_T R T_0$ où V_0 est le volume du mélange gazeux traversant le réacteur en une minute à 0°C ; T_0 la température absolue.

$$\text{D'où } \frac{V_1}{V_0} = \frac{T_1}{T_0} \quad (\text{II.21})$$

D'autre part, à 0°C , 1 mole de gaz occupe un volume de 22414ml, ce qui donne :

$$n_T = \frac{V_0}{22414} = V_1 \left(\frac{T_0}{T_1} \right) \frac{1}{22414} \quad (\text{II.22})$$

$$\text{De plus, } P_{ETH} V_1 = n_{ETH} R T_1 \text{ et comme } P_T V_1 = n_T R T_1 \text{ on a :} \quad (\text{II.23})$$

$$\frac{P_{ETH}}{P_T} = \frac{n_{ETH}}{n_T} ;$$

$$n_{ETH} = n_T \left(\frac{P_{ETH}}{P_T} \right) \quad (\text{II.24})$$

Si on définit la V.V.H en mole de l'éthanol par gramme de catalyseur et par seconde, elle sera donnée par l'équation :

$$V.V.H = \frac{\frac{P_{ETH}}{P_T} \cdot V_1 \left(\frac{T_0}{T_1} \right) \cdot M}{60 \cdot 22414 \cdot W} \quad [\text{l/mol.s}] \quad (\text{II.25})$$

2.3.3 : Analyse de Produits

L'analyse des produits se fait par chromatographie en phase gazeuse (CPG).

a) Analyse Par CPG

L'analyse par chromatographie est une technique qui permet la séparation des composés gazeux et permet ainsi l'analyse de mélanges éventuellement très complexes. La chromatographie en phase gazeuse est basée sur le principe du passage de la phase mobile dans une colonne renfermant la phase stationnaire. La phase mobile est en général un gaz (He, N₂, H₂ ou Ar), appelé gaz vecteur, qui balaie en permanence la colonne. Les échantillons (liquide) à analyser sont introduits en tête de la colonne par l'intermédiaire d'une micro seringue à travers le septum, pour se trouver ensuite dans l'injecteur. Ce dernier est traversé par le gaz vecteur à une température appropriée pour volatiliser les échantillons. Ces derniers sont emportés par le gaz vecteur à travers la colonne et sont séparés les uns des autres en fonction de leur affinité avec la phase stationnaire. Plus le composé a d'affinité avec la phase stationnaire, plus il mettra de temps pour sortir de la colonne; ce temps est appelé "temps de rétention". Par conséquent les composés sortent les uns après les autres au sein de la phase mobile. A la sortie de la colonne, les composés seront détectés par un détecteur qui envoie le signal électronique vers un logiciel qui donnera les courbes de chaque pic en fonction de leur intensité. L'ensemble des pics constitue le chromatogramme [35].

Les produits de réaction sont analysés par un chromatographe phase gaz de type SHIMADZU GC-17A équipé d'une colonne FS-SE-30-CB-0.25 avec Longue L=25m et Diamètre Intérieur ID=0.25mm et équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID).

Les conditions d'analyse en utilisant SHIMADZU GC-17A sont répertoriées dans le Tableau II.1.

Tableau 2.1 : Conditions d'analyse en CPG SHIMADZU GC-17A

Température de l'injecteur	225 °C
Colonne	FS-SE-30-CB-0.25 (apolaire)
Température de la colonne	35 °C (15 min), 5 °C/min to 200 °C
Gaz vecteur (pression)	He; 30mL/min; 40Kpa
Température du détecteur FID	250 °C
Split ratio	33:1
Durée d'une analyse chromatographique	5 minutes dans des conditions isothermes à 30 °C.

Un exemple de chromatogramme est présenté dans l'annexe.

Chapitre 3.
RESULTATS ET
DISCUSSIONS

Chapitre 3. Résultats et discussions

3.1. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge IR(FTIR) :

Les spectres infrarouges à transformée de Fourier (FT-IR) des échantillons ont été obtenus sur un appareil de marque Shimadzu 8900 FTIR avec une plage de spectromètres allant de 400 à 4000 cm^{-1} . Les échantillons ont été préparés en broyant les poudres sèches avec KBr et en comprimant le mélange pour former des disques. Les disques ont été stockés dans un dessiccateur pour éviter l'absorption d'humidité. Les spectres ont été enregistrés à la température ambiante.

- Oxydes mixtes MgO-Al₂O₃ :

Les spectres FTIR des oxydes mixtes MgO-Al₂O₃ avec différents rapports molaires Mg/Al,

Sont représentées sur la figure 3.1. A titre de comparaison, les spectres FTIR de l'alumine et de l'oxyde de magnésium sont représentés sur la même figure.

Cette figure montre la présence d'une bande principale à 3400-3500 cm^{-1} attribuée au mode de vibration « stretching » des groupements hydroxyles -OH des feuillets et des molécules d'eau inter-lamellaires. L'étalement de la bande est du à la liaison prolongée de l'hydrogène [36]. Le signal à environ 1620 cm^{-1} est attribué aux vibrations de flexion des molécules d'eau intercalaire dans les différents échantillons. Les intensités de ces bandes progressent avec l'augmentation du rapport molaire Mg/Al [37].

Dans nos travaux on note que les pics dans la zone de $\pm 550 \text{ cm}^{-1}$ représentent une partie de Al-O de sorte que le pic dans la zone de 555,50 cm^{-1} montre l'étirement de la vibration de Al-O et la vibration d'étirement Mg-O est dans la zone de 400-416 cm^{-1} . Les groupes Mg-O et Al-O sont représentés sur 2 pics rapprochés, mais plus la variation molaire dans ce matériau d'hydrotalcite est grande, moins les pics de Mg-O et Al-O se forment [38].

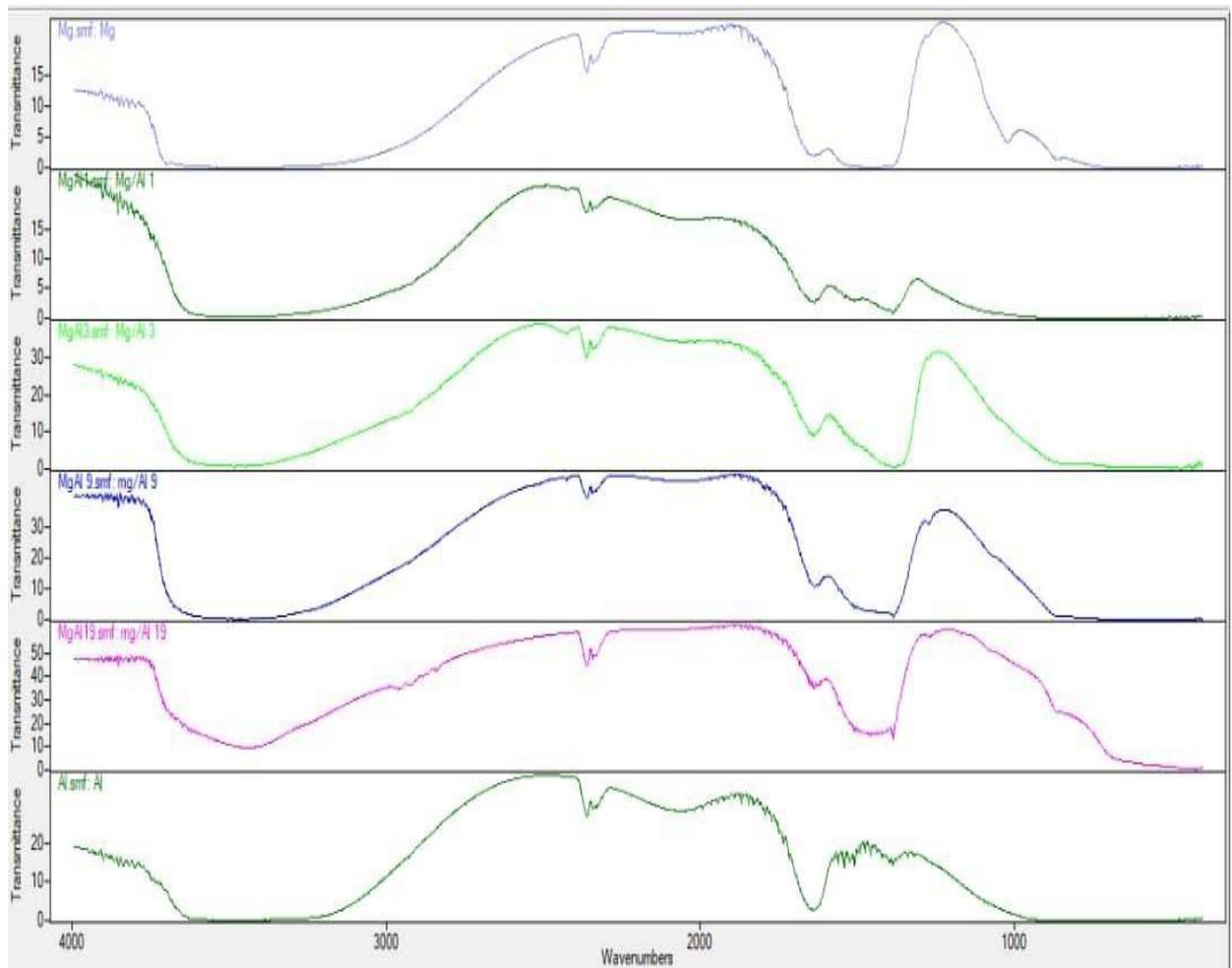


Figure 3.1: Spectres FTIR des oxydes mixtes MgO-Al₂O₃ avec différents rapports molaires Mg/Al

- **Oxydes mixtes MgO-SiO₂:**

Les spectres FTIR des oxydes mixtes MgO-SiO₂ avec différents rapports molaires Mg/Si, sont représentés dans les figures 3.2. A titre de comparaison, le spectre FTIR du talc est représenté sur la même figure.

Ces spectres montrent une large bande caractéristique dans la plage de 3700 à 2800 cm⁻¹ (3678, 3410, 2928 et 2853 cm⁻¹) attribué à la vibration d'étirement des groupements OH. La bande caractéristique à 1641 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations provoquées par l'eau zéolitique. Les bandes caractéristiques à 1018 cm⁻¹ et 619⁻¹cm⁻¹ correspondent aux vibrations de flexion de Si-O. Les bandes caractéristiques à 1108 cm⁻¹et 916⁻¹ cm⁻¹ sont également attribuées aux vibrations d'étirement du Si-O. La bande caractéristique à 459 cm⁻¹ correspond à la vibration Mg-O stretching [39].

Les bandes vibratoires étirantes du groupe siloxane (Si-O-Si) devraient être observées avec des pics intenses à 476 et 1040 cm^{-1} respectivement, tandis qu'une bande à 677 cm^{-1} est synonyme de la liaison Si-O-Mg. Cette dernière est nettement mieux définie dans le cas de Talc. Les bandes à 3441 et 3676 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations des groupes hydroxyle liés à Si (Si-OH) et Mg (Mg-OH), respectivement [40].

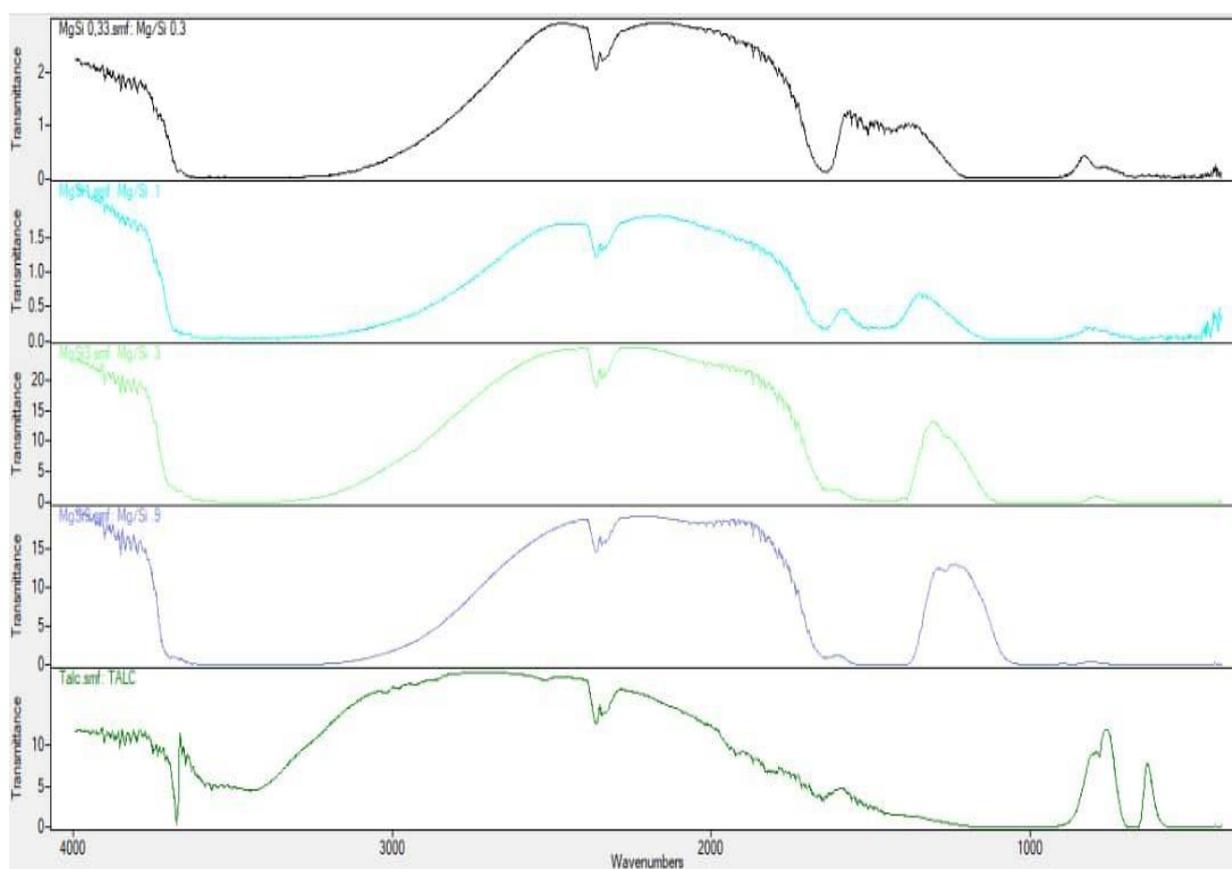


Figure 3.2 : Spectres FTIR des oxydes mixtes MgO-SiO₂ avec différents rapports molaires Mg/Si

3.2. Caractérisation par diffraction aux rayons X (DRX):

Les diagrammes de rayons X ont été mesurés dans un D2 phraser. Les motifs de diffraction ont été mesurés à 2θ compris entre 15° et 80° en utilisant un balayage en pas de 20 min.

- Oxydes mixtes MgO-Al₂O₃ :

La figure III.3 présente les spectres DRX des échantillons Oxydes mixtes MgO-Al₂O₃ avec différents rapports molaires Mg/Al. Sur cette figure sont également représentées les spectres de l'oxyde de magnésium MgO et l'alumine.

On note la présence de pics correspondants à MgO à $2\theta = 36,9^\circ, 42,9^\circ, 62,3^\circ, 78,6^\circ$ attribués à une structure cristalline cubique. Le tableau 3.1 ci-dessous donne les valeurs de l'indice de meunier (hkl) pour les plans (111), (200), (202) et (311) de la structure cristalline de MgO et leur d- espacement correspondant.

Sur la figure 3.3, on peut observer que lorsque le rapport Mg/Al augmente, la cristallinité augmente. Cette cristallinité est associé à l'augmentation de l'intensité essentiellement des pics à $42,9^\circ$ et $62,3^\circ$.

Dans tous les cas, la structure hydrotalcite évolue thermiquement en une phase cristalline de type périclase oxyde de magnésium (MgO) (JCPDS 4-0829) [43]. Les intensités relatives des réflexions hydrotalcites de tous les précurseurs Mg / Al ont été similaires, ce qui indique qu'ils possèdent des cristallites similaires en trois dimensions morphologies. Aucun pic de diffraction correspondant à Al₂O₃ ou Al₂MgO₄ des phases cristallines de ont été observées sur le profil DRX des précurseurs Mg/Al. Ceci indique une grande homogénéité de l'hydrotalcite précurseurs et que le magnésium et l'aluminium avaient été exclusivement incorporés dans les couches de brucite de l'hydrotalcite structures [44].

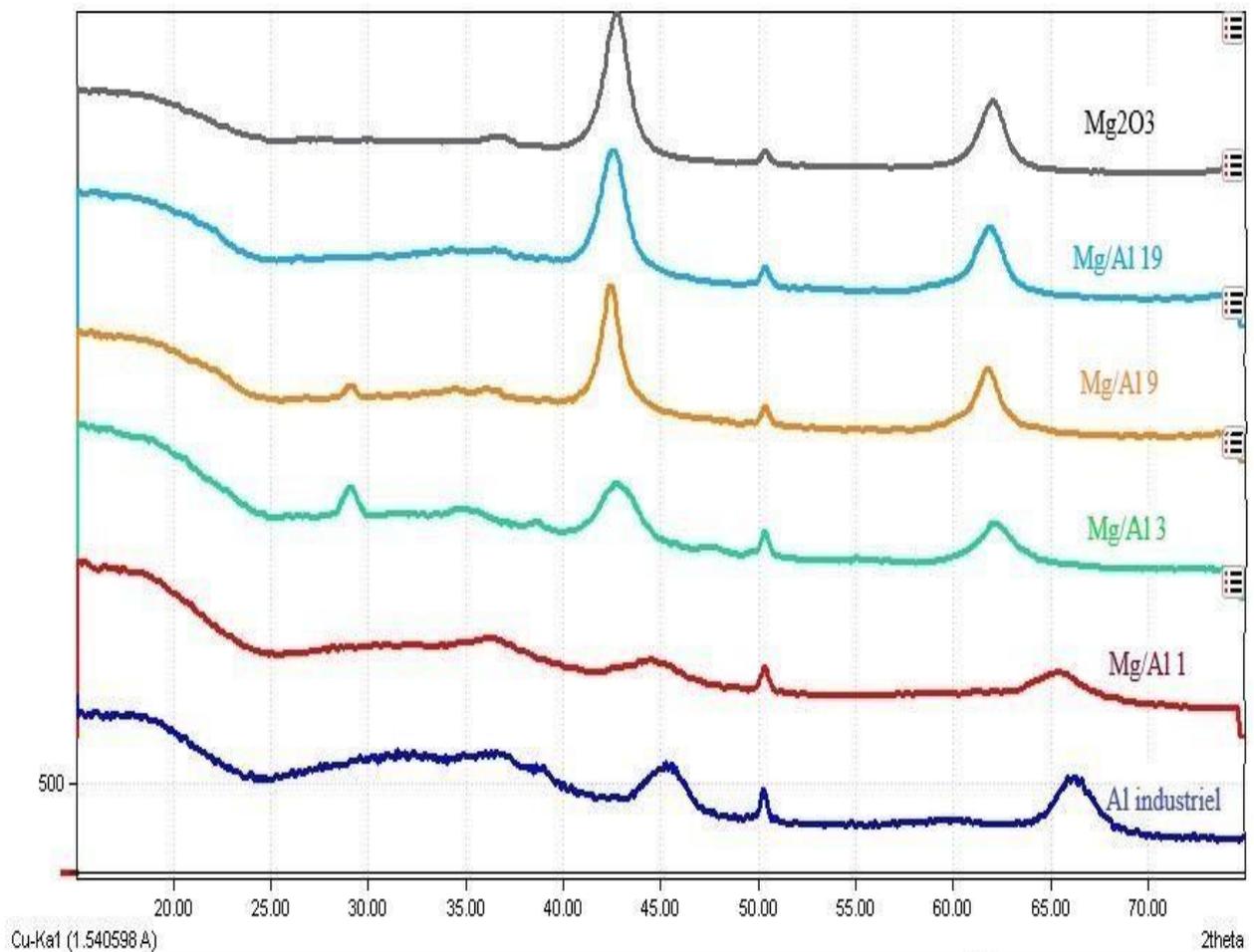


Figure 3.3 : Spectre de diffraction des rayons X des échantillons MgO-Al₂O₃ avec différents rapports Mg/Al.

Tableau 3.1 : propriété structurales des MgO.

Echantillon	$d_{111}(A^\circ)$	$d_{200}(A^\circ)$	$d_{202}(A^\circ)$	$d_{311}(A^\circ)$	$d (A^\circ)$
Mg/Al 1	2,3365	2,0325	1,4308	-	4,0470
Mg/Al 3	2,4376	2,1110	1,4927	1,2730	4,2220
Mg/Al 9	2,4655	2,1357	1,5098	1,2875	4,2703
Mg/Al 19	2,4503	2,1220	1,5005	1,2796	4,2440

- Oxydes mixtes MgO-SiO₂

La figure 3.4 présente les spectres DRX des échantillons Oxydes mixtes MgO-SiO₂ avec différents rapports molaires Mg/Si. Sur cette figure est également représenté le spectre du minéral « Talc ».

Tous les échantillons montrent une bande large de faible intensité à 2θ compris entre 20 et 30 °. Cette bande est attribuée à la présence de silice amorphe. Sur l'échantillon de talc naturel, on note la présence de 02 pics bien distincts l'un à $2\theta = 18^\circ$ et l'autre à $2\theta = 28^\circ$ caractéristiques de la structure cristalline trigonale (axes hexagonaux) de la silice.

Les pics de diffraction caractéristiques de la périclase cristalline MgO ($2\theta = 36,9^\circ, 42,9^\circ, 62,3^\circ, 78,6^\circ$) avec une structure cubique sont bien visibles sur les échantillons à partir d'un rapport Mg/Si = 3 indiquant ainsi la formation de MgO. L'intensité des raies augmente avec le rapport Mg/Si [41].

Quelques petites réflexions correspondant à une autre phase cristalline ont été détectées. Ces pics apparaissant dans MgSi-3 ont été identifiés comme une phase semblable à la forstérite (Mg₂SiO₄). Des pics de diffraction appartenant à des silicates de magnésium ont été observés, l'existence de silicate de magnésium nécessitant une analyse plus approfondie, étant donné que XRD est aveugle à la phase amorphe. Cette dispersion interstitielle a été vérifiée par fait que les lignes correspondant à MgO dans les échantillons mélangés ont été décalées vers des valeurs de 2θ inférieures. Cette dispersion interstitielle était vérifiée par le fait que les lignes correspondant à MgO dans les échantillons mélangés ont été décalées vers des valeurs 2θ inférieures. Les résultats observés ont également été rapportés par Cavani et al. [42].

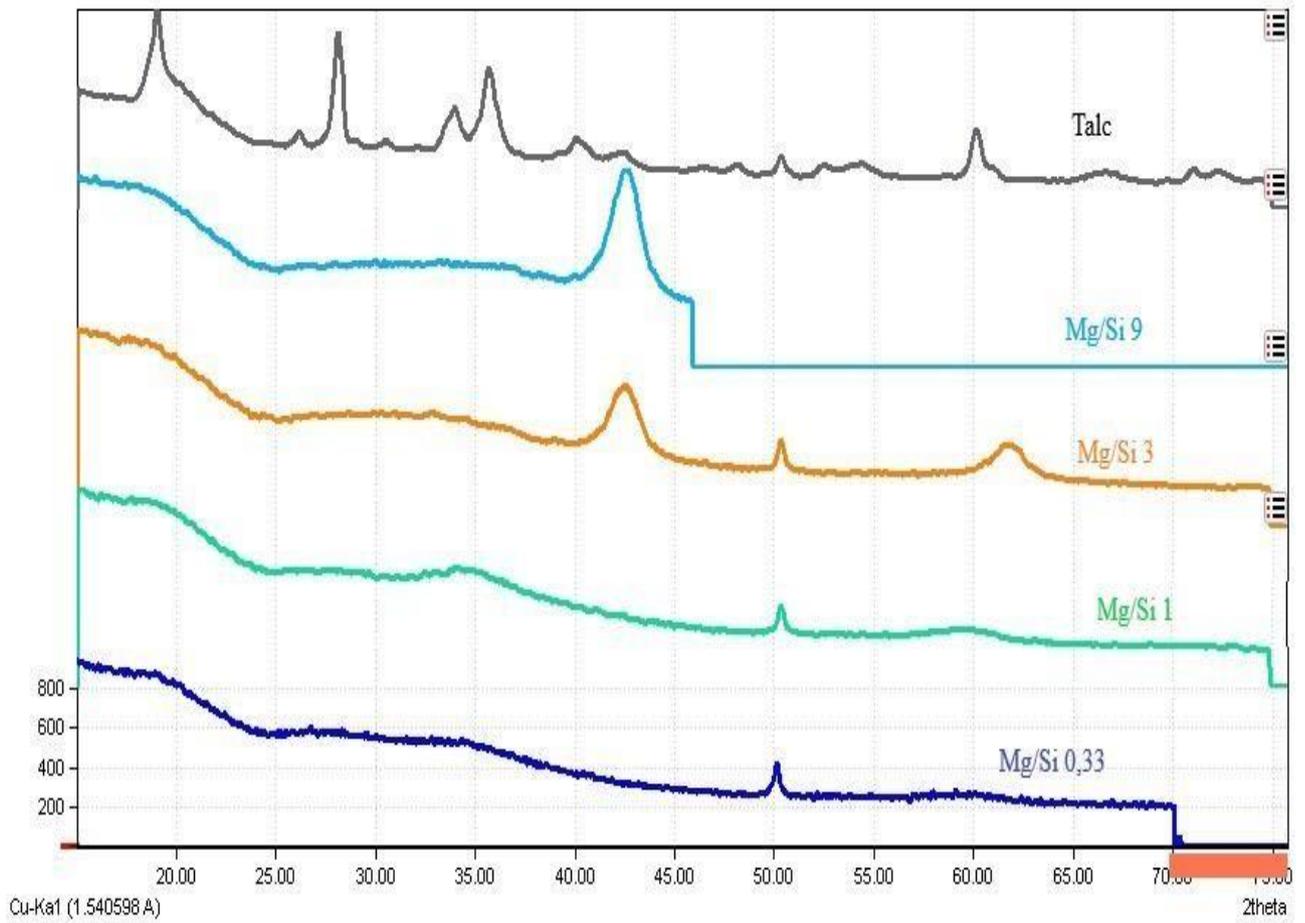


Figure 3.4: Spectre de diffraction des rayons X des catalyseurs MgO-SiO₂ avec différents rapports Mg/Si et du Talc

Le tableau 3.2 ci-dessous montre les valeurs de l'indice de meunier (hkl) pour les plans (111), (200), (202) et (311) à 36,9°, 42,9°, 62,3°, 78,6° respectivement de la structure cristalline de MgO et leur d - espacement correspondant pour les deux échantillons Mg/Si = 1 et Mg/Si = 3.

Tableau 3.2 : propriété structurales des MgO.

Echantillon	d ₁₁₁ (A°)	d ₂₀₀ (A°)	d ₂₀₂ (A°)	d ₃₁₁ (A°)	d (A°)
Mg/Si 1	2,5236	2,1855	1,5454	1,3179	4,3710
Mg/Si 3	2,4578	2,1285	1,5051	1,2835	4,2570

3.3. Conversion Catalytique de l'éthanol :

3.3.1. Sur Oxydes mixtes MgO-Al₂O₃ :

L'activité catalytique des oxydes mixtes MgO-Al₂O₃ avec différents rapports molaires Mg/Al a été mesurée en fonction de la température de la réaction (comprise entre 300 et 400°C) et une V.V.H constante égal à 0,6 l/mol.h.

Le tableau 3.3 donne en fonction de la température de la réaction, le taux de conversion, la vitesse de la réaction ainsi que la sélectivité des principaux produits de la réaction que l'on a pu identifier et ceux pour les différents catalyseurs MgO-Al₂O₃. Ces résultats sont illustrés sur les figures 3.5, 3.6, 3.7 et 3.8.

On note en général que le taux de conversion augmente avec la température de la réaction et ceux pour tous les catalyseurs MgO-Al₂O₃. Les principaux produits de la réaction sont l'éthylène, l'acétaldéhyde et le butanol. La sélectivité de ces produits de la réaction dépend de la température et du rapport Mg/Al. Nous n'avons pas détecté la formation de butadiène. Les produits intermédiaires tels que l'acétaldol, croton aldéhyde, l'acétaldéhyde, Diéthyl éther, ceux indiqués sur la sélectivité mentionnée autre, comme nous l'avons obtenue après consultation de la bibliographie.

Tableau 3. 3 : Variation de la conversion et sélectivité à la fonction de la température

Catalyseur	Temp (°C)	Conversion (%)	Vitesse (mole/g.h)	Sélectivité (%)			
				Ethylène	Acétaldéhyde	Butanol	Autres
Mg/Al 1	340	17,3	2,01	33,3	40,1	13,9	12,7
	370	15,4	1,77	38,8	41,9	10,6	08,7
	400	36,0	4,79	45,4	36,5	6,9	11,2
Mg/Al 3	340	04,5	0,49	15,6	84,4	00	00
	370	07,8	0,86	31,5	46,5	09,4	12,6
	400	19,8	2,34	38,9	33,8	14,3	13,0
Mg/Al 9	340	06,2	0,68	15,6	63,7	14,6	06,1
	370	12,8	1,45	23,5	42,3	18,5	15,7
	400	27,3	3,37	40,6	42,2	09,0	08,2
Mg/Al 19	340	04,8	0,52	13,5	57,1	18,5	10,9
	370	10,3	1,15	24,1	50,5	15,6	09,8
	400	21,8	2,60	33,1	44,7	11,5	10,7

L'éthylène se forme principalement par déshydratation directe de l'éthanol sur les sites acides de l'alumine. L'éthylène formé au cours de la réaction ne réagit pas, alors que l'acétaldéhyde suit des phases successives de condensation comme en témoigne la diminution continue de la sélectivité en acétaldéhyde à mesure que la conversion d'éthanol augmente [45]. Nous avons observé que la sélectivité de l'éthylène augmente avec l'augmentation de la température et que celle de l'acétaldéhyde diminue avec l'augmentation de la température.

La sélectivité et le rendement des produits formés dépend des caractéristiques acide / base du catalyseur [46]. Une concentration élevée en Mg dans l'oxyde mixte MgO-Al₂O₃ entraîne une activité légèrement inférieure (conversion plus faible) et, par conséquent, ce système catalytique montre une augmentation de la sélectivité en acétaldéhyde et une légère diminution de la sélectivité envers les produits de condensation (composés C4) [47].

Comme décrit par divers auteurs, différents oxydes hétérogènes dérivés d'hydrotalcites ou d'hydroxyapatite montrent des conversions distinctes et sélectivité pour le butanol. Habituellement, les réactions sont effectuées à des températures allant de 200°C à 400°C. La sélectivité pour le butanol dépend de différents paramètres, tels que composition du matériau catalytique, la température de réaction et propriétés de surface du catalyseur [46].

La figure 3 montre la sélectivité en butanol après les réactions. On peut observer que avec la sélectivité Mg / Al 3 butanol à partir de la température de 370 °C et atteint environ 15% de sélectivité à la température de 400 °C. Tandis que pour d'autres catalyseurs, nous avons observé que la sélectivité du butanol commençait entre 340 °C et 400 °C et que, à mesure que la température augmentait, la sélectivité du butanol diminuait, sauf que la sélectivité de butanol en Mg/Al 3 augmentait avec l'augmentation de température.

Les oxydes mixtes basiques sont principalement à base de MgO. La modification de MgO, sous forme d'oxydes mixtes Cu-Mg-Al, a également été tenté. Il a été constaté que la sélectivité en butanol augmentait avec le nombre de sites basiques forts. Des conclusions similaires ont été tirées à propos de Mg-Al oxydes mixtes dérivés d'hydrotalcites. Ces catalyseurs avec une concentration et une force plus élevées des sites basiques conduisent à une forte sélectivité aux produits en C4 alors que la présence de sites acides favorise la déshydratation de l'éthanol [48].

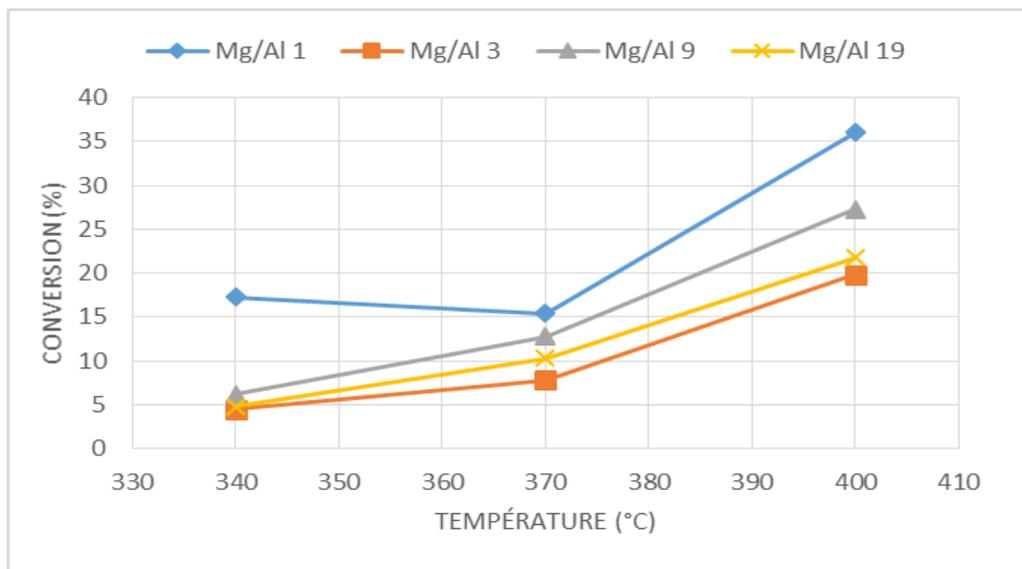


Figure 3.5 : Conversion de l'éthanol en fonction de température

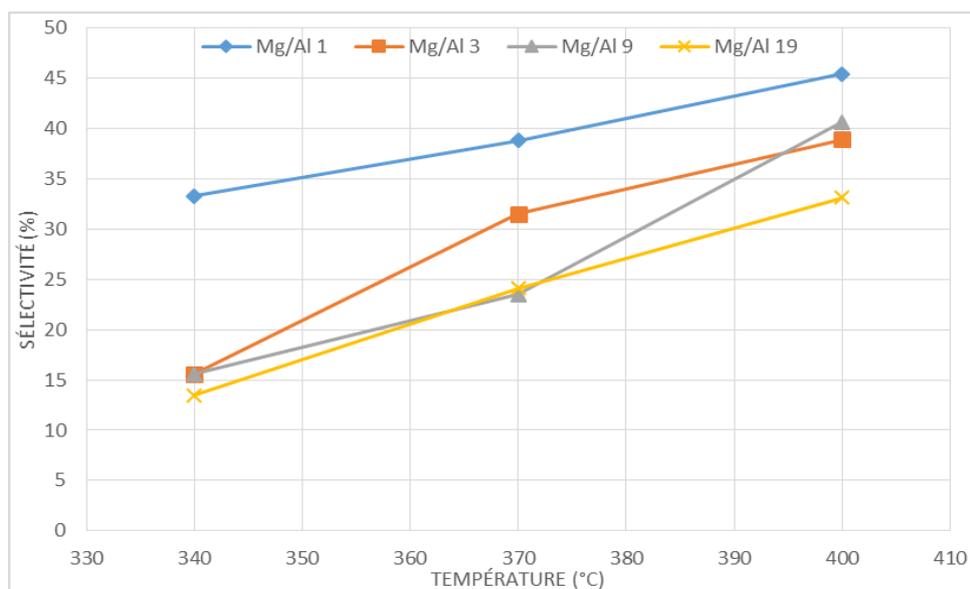


Figure 3.6 : Sélectivité de l'éthylène en fonction de température

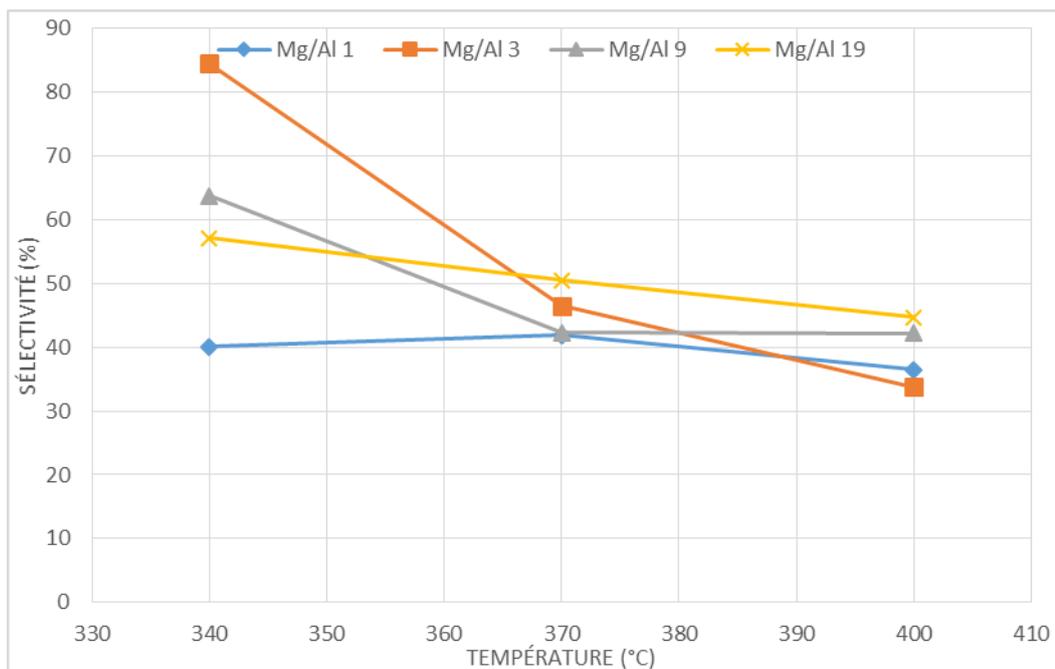


Figure 3.7 : Sélectivité de l'acétaldéhyde en fonction de température

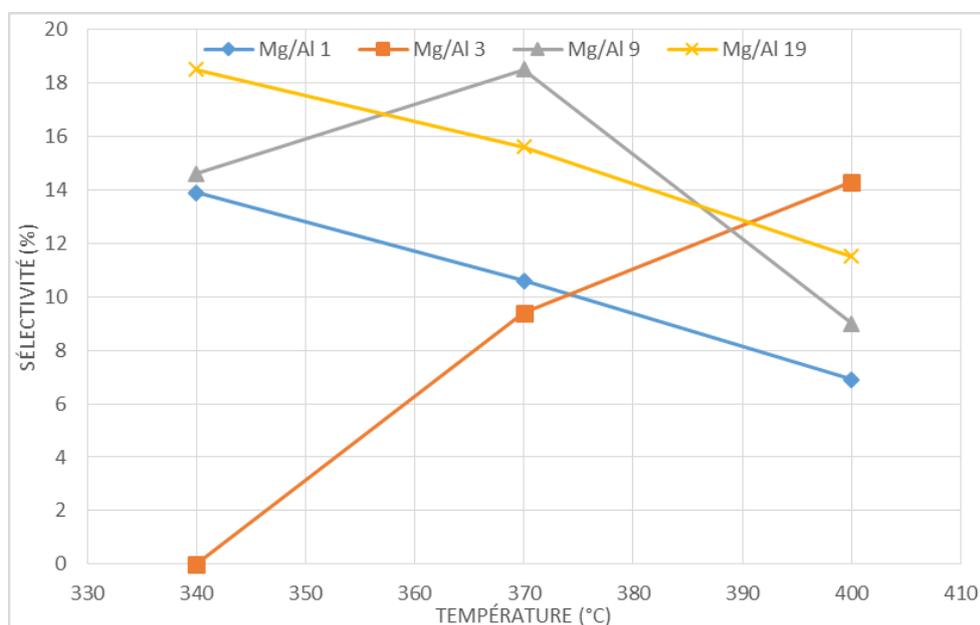


Figure 3.8 : Sélectivité du Butanol en fonction de température

3.3.2. Sur Oxydes mixtes MgO-SiO₂ :

L'activité catalytique des oxydes mixtes MgO-SiO₂ avec différents rapports molaires Mg/Si a été mesurée en fonction de la température de la réaction (comprise entre 340 et 400°C) et une V.V.H constante égal à 0,6 l/mole.h.

Le tableau 3.4 donne en fonction de la température de la réaction, le taux de conversion, la vitesse de la réaction ainsi que la sélectivité des principaux produits de la réaction que l'on a pu identifier et ceux pour les différents catalyseurs MgO-SiO₂. Ces résultats sont illustrés sur les figures 3.9, 3.10, 3.11 et 3.12

Les principaux produits de la réaction sont l'acétaldéhyde, l'éthylène et le butadiène ainsi que d'autres composés minoritaires que l'on n'a pas pu identifier. Ne possédant pas d'étalons de l'éthylène et du butadiène, leur identification s'est faite par rapprochement avec la littérature. Les produits intermédiaires tels que l'acétaldol, croton aldéhyde, l'acétaldéhyde, crotyl alcool, ceux indiqués sur la sélectivité mentionnée autre, comme nous l'avons obtenue après consultation de la bibliographie.

Tableau 3.4 : Variation de la conversion et sélectivité à la fonction de la température

Catalyse	Temp (°C)	Conversion (%)	Vitesse (mole/g.h)	Sélectivité (%)				
				Ethylène	Acétaldéhyde	Butadiène	Autre	Butanol
Mg/Si 1	340	06,7	0,73	41,9	41,3	06,7	10,1	00
	370	14,0	1,60	51,1	38,4	02,1	08,4	00
	400	26,7	3,29	59,5	33,8	0,9	05,8	00
Mg/Si 3	340	02,9	0,31	12,1	46,2	37,9	03,8	00
	370	04,7	0,51	21,3	51,6	20,5	06,6	00
	400	09,7	1,08	27,8	51,6	12,0	08,6	00
Mg/Si 9	340	02,9	0,31	24,7	62,7	08,7	03,9	00
	370	06,7	0,73	33,1	52,3	10,9	03,7	00
	400	18,2	2,13	35,3	43,5	11,7	09,5	00
Mg/Si 0,33	340	08,5	0,94	54,3	33,8		11,9	00
	370	19,0	2,23	60,7	29,1		10,2	00
	400	39,9	5,39	67,2	25,4		07,4	00

La vitesse de réaction et la sélectivité en butadiène sont fortement influencées par la température de réaction et du rapport Mg/Si du catalyseur. D'une façon générale, le taux de conversion et donc la vitesse de réaction de l'éthanol augmente avec l'augmentation de la température de réaction. La sélectivité en butadiène est également influencée par la température de la réaction et surtout par le rapport Mg/Si.

Lorsque la température de réaction augmente encore, la sélectivité en butadiène et l'acétaldéhyde diminue, tandis que la sélectivité en réaction à l'éthylène augmente. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par [49].

Le tableau III.4 montre qu'une augmentation du rapport Mg/Si de 0,33 à 3 entraîne une augmentation de la sélectivité du butadiène de 0% à 38%, la sélectivité de l'acétaldéhyde augmente et la sélectivité de l'éthylène diminue. Cependant, une augmentation supplémentaire du rapport Mg/Si à 9 entraîne une diminution de la sélectivité du butadiène à 12%.

L'idée principale des procédures de préparation sélectionnées pour les matériaux binaires Mg – Si consistait à obtenir des échantillons contenant à la fois un composant basique (magnésie) et acide (silice) avec une dispersion différente et l'emplacement. La magnésie est supposée activer l'aldol réaction de condensation et est également connu pour aider la déshydrogénation, tandis que la silice catalyse la déshydratation [50].

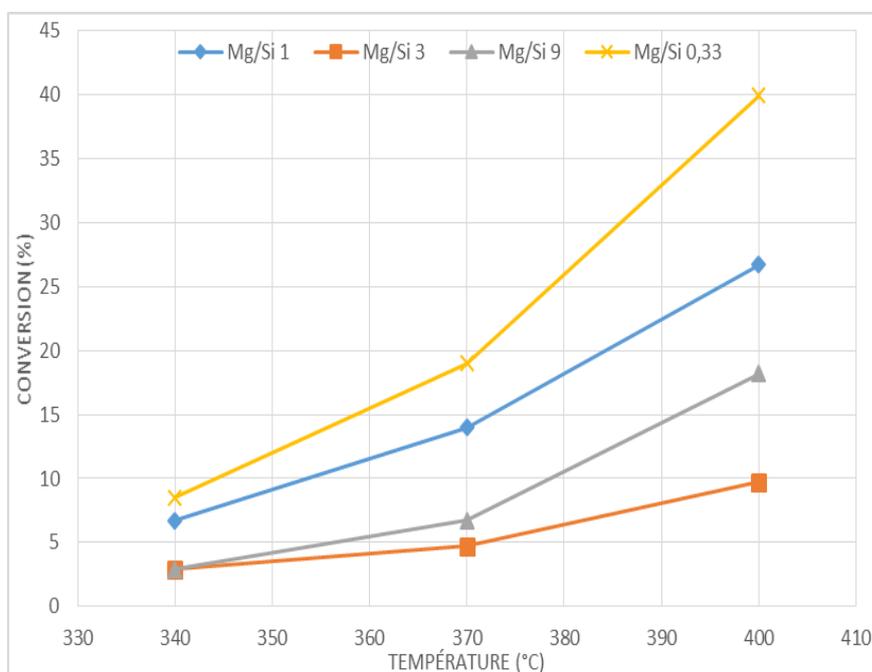


Figure 3.9: Conversion de l'éthanol en fonction de température

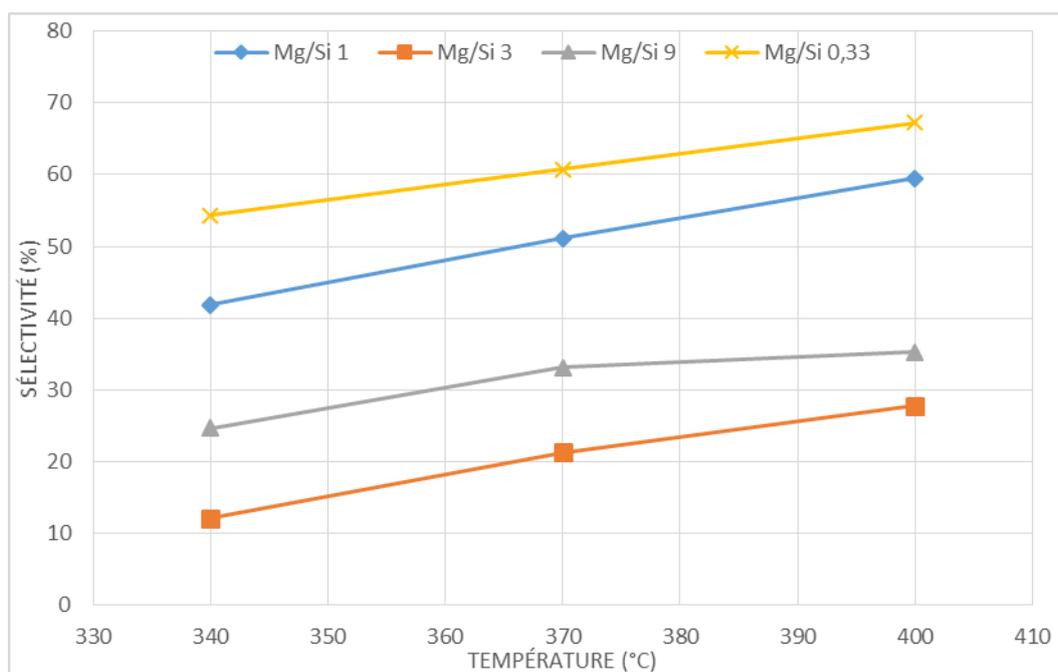


Figure 3.10 : Sélectivité d'éthylène en fonction de température

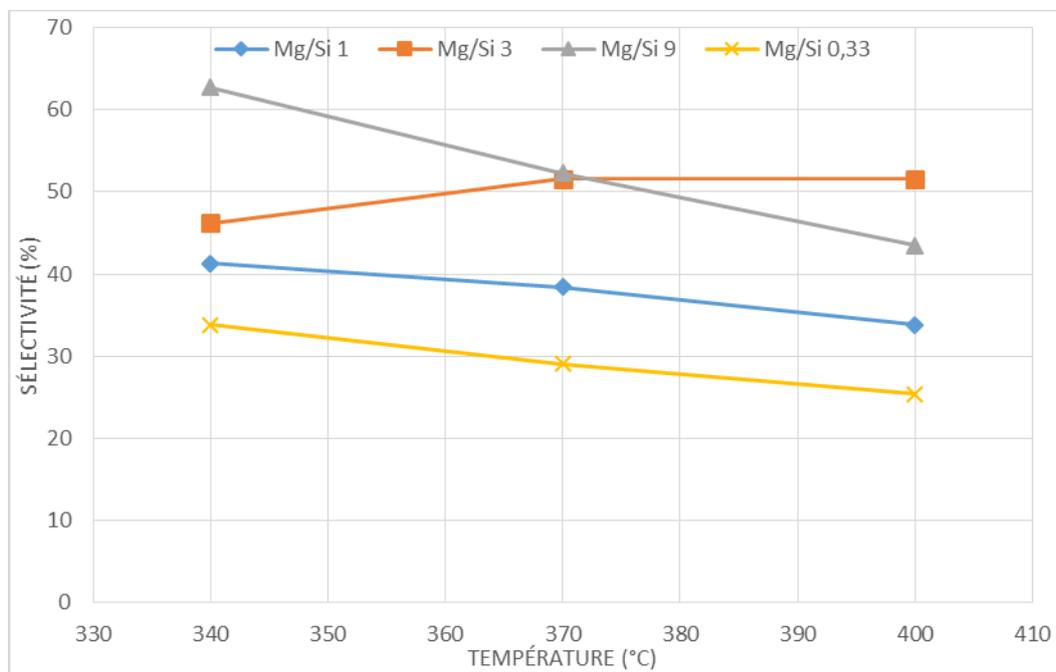


Figure 3.11 : Sélectivité d'acétaldéhyde en fonction de température

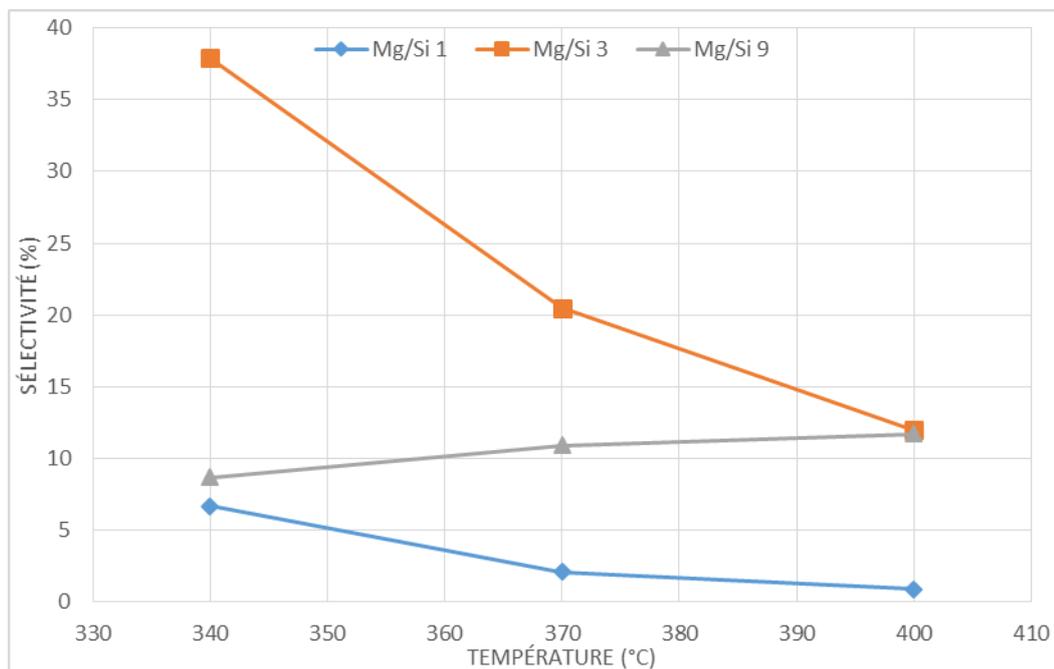


Figure 3.12 : Sélectivité en butadiène en fonction de température

3.3.3 Effet de la vitesse volumique du gaz :

L'effet de la vitesse volumétrique horaire du gaz sur la conversion de l'éthanol à la température de réaction de 400 °C est présenté à la figure 3.13. Le catalyseur utilisé est l'oxyde mixte MgO-Al₂O₃ avec un rapport Mg/Al = 19 (Mg/Al 19). La vitesse volumétrique horaire du gaz (V.V.H) est définie comme le volume de gaz délivré à une unité de masse de catalyseur par heure. Dans cette étude, la variation de la VVH a été obtenue en chargeant différentes quantités de catalyseur (50mg, 100mg, 200mg et 300mg) dans le réacteur et en maintenant constant le flux molaire de l'éthanol égal à 0,175 mole/h. On note que la conversion de l'éthanol augmente lorsque la VVH diminue. (Ou une charge de catalyseur croissante), comme illustré à la figure 3.13.

Tableau 3.5: Variation de V.V.H et Conversion et de sélectivité

V.V.H (l/mole.h)	Conversion (%)	Vitesse (mole/g.h)	Sélectivité (%)			
			Ethylène	Acétaldéhyde	Butanol	Autre
3,5	10	1,12	36	50	8	6
1,8	14	1,60	35	48	9	8
0,9	20	2,36	32	51	9	8
0,6	22	2,63	33	48	12	7

On note également que la distribution en produits de la réaction est très peu affectée, l'acétaldéhyde étant le produit principal de la réaction avec 50% de sélectivité. Le butanol est présent avec environ 10% de sélectivité.

Ce comportement est compatible avec la nature séquentielle de la réaction de Guerbet dans laquelle l'acétaldéhyde est produit directement à partir de l'éthanol, tandis que le butanol est produit par la réaction de l'acétaldéhyde. L'éthylène semble être un sous-produit mineur de la conversion de l'éthanol. Des traces de diéthyléther et d'éthyle d'acétate ont également été détectées aux conditions de l'étude [51].

Donc on a constaté qu'il n'y a pas un grand effet du V.V.H en sélectivité sauf pour la conversion de l'éthanol qui est produit d'après la diffusion interne d'un catalyseur.

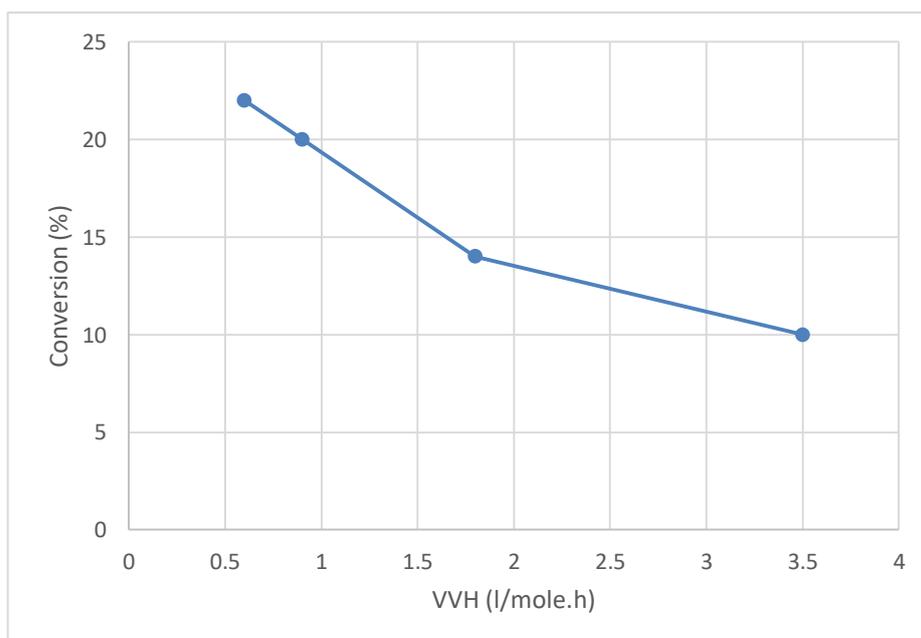


Figure 3.13 : Conversion de l'éthanol en fonction de VVH (Catalyseur MgO-Al₂O₃, Mg/Al 19 et T= 400°C)

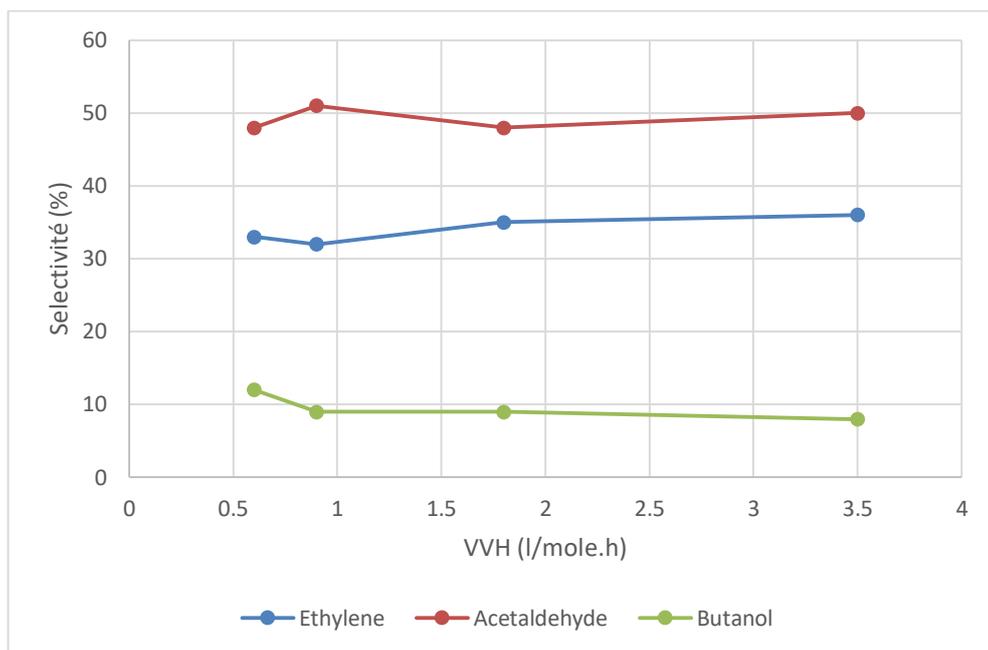


Figure 3.14 : Sélectivité des produits de la réaction de conversion de l'éthanol en fonction de VVH (catalyseur MgO-Al₂O₃ , Mg/Al = 19 ; T°=400°C)

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Synthétisé par conversion catalytique à partir du bioéthanol, le biobutanol est un carburant prometteur en substitution à celui issu des combustibles fossiles. Cette synthèse d'alcool supérieur à partir de l'alcool inférieur est généralement connue sous le nom de réaction de Guerbet,

L'objectif de ce travail est une contribution à la mise au point de catalyseur pour cette réaction. Ainsi, différents oxydes mixtes $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ et MgO-SiO_2 ont été élaboré par co-précipitation avec différents rapports Mg/Al et Mg/Si.

Tous les échantillons ont été caractérisés par spectroscopie Infrarouge et diffraction aux rayons X.

Dans tous les cas, on a noté la présence de la phase cristalline de l'oxyde de magnésium periclase (MgO) à structure cristalline cubique. Cependant, aucune cristallinité pour Al_2O_3 n'est apparue, indiquant une grande homogénéité de l'hydrotalcite précurseur. La conversion de l'éthanol conduit respectivement sur $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ et MgO-SiO_2 à la formation du butanol et du butadiène. L'acétaldéhyde et l'acétate d'éthyle sont également présents dans les produits de la réaction. Les meilleurs rendements en butanol et butadiène sont obtenus avec les catalyseurs dont le rapport Mg/Al et Mg/Si est égal à 3 respectivement à 400°C et 340°C . L'étude de l'effet du temps de contact sur la réactivité du catalyseur $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ (avec $\text{Mg/al} = 19$) à 400°C montre que dans le domaine des valeurs étudiées, la vitesse de la réaction mesurée n'est pas influencée par les phénomènes de transfert de matière dans la porosité du catalyseur.

La conversion du bioéthanol en butanol ou en butadiène est favorisée par la présence de sites suffisamment basiques pour activer la condensation bimoléculaire de l'éthanol. La mesure de la densité de ces sites est indispensable pour comprendre et interpréter les mesures des performances catalytiques de ces catalyseurs. D'un autre côté, la présence de sites métalliques (ajout de Cu, Ni, Ag, Pd,...) favorisant le transfert d'hydrure dans la première étape du mécanisme réactionnel à savoir la déshydrogénation de l'éthanol en acétaldéhyde s'avère intéressante à étudier pour maximiser le rendement en alcool supérieur.

REFERENCE

REFERENCE

- [1] H.T. Abdulrazzaq, T.J. Schwartz, “Catalytic Conversion of Ethanol to Commodity and Specialty Chemicals” University of Maine, Orono, ME, United States
- [2] C. Angelici, B. M. Weckhuysen, P. C. A. Bruijninx, “Chemocatalytic Conversion of Ethanol into Butadiene and Other Bulk Chemicals”, *ChemSusChem* 6 (2013), 1–21
- [3] S.I. Mussatto , G Dragone , P.M.R. Guimarães, J.P.A. Silva , L.M. Carneiro ,I. C. Roberto , A. Vicente , L. Domingues, J .A. Teixeira, “Technological trends, global market, and challenges of bio-ethanol production”, *Biotechnology Advances* 28 (2010) 817–830
- [4] N. Shah ,T. Rehan, “Bioethanol Production from Biomass”, *Journal of Chemistry and Biochemistry* , 2 (2014), 161-167
- [5] D. Chiamonti , “Bioethanol: role and production technologies” P. Ranalli (ed.), *Improvement of Crop Plants for Industrial End Uses*,(2007) 209–251.
- [6] S. Kumar, N. Singh , R. Prasad, Anhydrous ethanol: A renewable source of energy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (2010) 1830–1844
- [7] S. Lee , J.G. Speight, S. K. Loyalka, “Handbook of Alternative Fuel Technologies” © 2007 by Taylor & Francis Group, LLC
- [8] J.J. Cheng, G .R. Timilsina , “Status and barriers of advanced biofuel technologies” A review, *Renewable Energy* 36 (2011) 3541-3549
- [9] M. Balat, “Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway” A review, *Energy Conversion and Management* 52 (2011) 858–875
- [10] J. Ruane, A. Sonnino, A. Agostini, “Bioenergy and the potential contribution of agricultural biotechnologies in developing countries”, *The journal Biomass and Bioenergy* 34(2010) 1427-1439
- [11] R. Datta, M.A. Maher, C. Jones, R.W. Brinker, “Ethanol—the primary renewable liquid fuel”, *Chemical Technology and Biotechnology* ,86 , 4 (2011) 473-480
- [12] Hochstetter, C. J. *Prakt. Chem.* 27(1842) 375 citée par Setti, thèse de doctorat, (2014) l’USTO.
- [13] E. MAanasse, *Atti. Soc. Toscana SC.Nt.Proc. Verb.*, 24 (191(92) citée par Setti, thèse de doctorat de l’USTO (2014)
- [14] K .Shekoohi, F .S .Hosseini, A. H .Haghighi, A .Sahrayiana, “Synthesis of some Mg/Co-Al type nano hydrotalcites and characterization” *MethodsX*4 (2017) 86–94 <http://dx.doi.org/10.1016/j.mex.2017.01.003>
- [15] D. Kostadinova, A.C. Pereira, M. Lansalot, F. D’Agosto, E. Bourgeat-Lami, F. Leroux, C. Taviot-Guého, S. Cadars , V. Prevot, “Intercalation and structural aspects of macroRAFT agents into MgAl layered double hydroxides”, *Beilstein J. Nanotechnol.*7(2016), 2000–2012.

- [16] G. Rima, Thèse de doctorat "réparation et caractérisation des matériaux à structures lamellaires modifiées : Etudes d'adsorption et de libération des médicaments anti-inflammatoires". (2018) Université Ferhat Abbas –setif-1
- [17] D.M.Amine, Thèse de doctorat "Les Hydroxydes Doubles Lamellaires au cœur de la biotechnologie Evaluation des applications médicales et environnementales". (2017) Université Claude Bernard Lyon
- [18] P Nalawade, B Aware, V J Kadam and R S Hirlekar, "Layered double hydroxides: A review", Journal of Scientific & Industrial Research 68, (2009), 267-272
- [19] M.M. Fiume, I. Boyer, W.F. Bergfeld "Safety Assessment of Talc as Used in Cosmetics", International Journal of Toxicology (2015), 665-1295
- [20] **EUROTALC**-Scientific Association of the European Talc Industry (Member of IMA-Europe)
- [21] M. Claverie, A. Dumas, C. Carême, M .Poirier, C .Le roux, P. Micoud, F .Martin, C .Aymonier, "Synthetic talc and talc-like structures: preparation, features and applications", European Journal, Wiley-VCH Verlag,24, 3, (2018), .519-542.
- [22] J. Robert, Directeur des Ressources ,Imerys Talc Europe (2011)
- [23] H. Mourad , Thèse de doctorat "Production du gaz de synthèse via le reformage sec du méthane en présence de catalyseurs supportés" (2011) Université Mouloud Mammeri- Tizi-Ouzou
- [24] C. LEBRE, Thèse de doctorat " Elaboration et caractérisation de talcs synthétiques pour l'amélioration des propriétés physiques des matériaux composites industriels," (2007) Université Toulouse iii
- [25] T.Y. Esrine, Thèse de doctorat "Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes $MxOy-Al_2O_3$ ($M = Cr, Cu, V$) et de 5% $RuO_2/V_2O_5-Al_2O_3$. Application à l'oxydation du cyclohexane" (2013) Université de Tlemcen
- [26] D. Gabriëls, W.Y. Hernández, B. Sels, P. Van Der Voort, A. Verberckmoes, "Review of catalytic systems and thermodynamics for the Guerbet condensation reaction and challenges for biomass valorization" Catalysis Science & Technology (2015)
- [27] J .Anthony . O'Lenick, Jr, "Guerbet Chemistry", Paper no. S1213 in JSD 4, (2001). 311–315
- [28] J. Sun and Y. Wang, "Recent Advances in Catalytic Conversion of Ethanol to Chemicals", ACS Catal. 4 , (2014),1078–1090.
- [29] M. D Jones, "Catalytic transformation of ethanol into 1,3-butadiene", Jones Chemistry Central Journal 8, (2014) 53.
- [30] V. M. Me Nze, Thèse de doctorat, "Préparation de nouveaux matériaux pour l'élimination catalytique des composés organiques volatils", (2016) , Université de Poitiers

- [31] S. Da Ros, M. D. Jones, D. Mattia, M. Schwaab, E. Barbosa-Coutinho, R. C. Rabelo-Neto, F. B. Noronha, J. C. Pinto, "Microkinetic Analysis of Ethanol to 1,3-Butadiene Reactions over MgO-SiO₂ Catalysts Based on Characterization of Experimental Fluctuations" *Chemical Engineering Journal* (2016)
- [32] A.S. Ndou, N. Plint, N.J. Coville, "Dimerisation of ethanol to butanol over solid-base catalysts", *Applied Catalysis A: General* 251 (2003) 337–345
- [33] H.S. Ghaziaskar, C.(Charles) Xu, "One-step continuous process for the production of 1-butanol and 1-hexanol by catalytic conversion of bio- ethanol at its sub-/supercritical state", *Cite this: RSC Advances*, 3 ,(2013),4271
- [34] B. Souhila, Mémoire Magistère, "Etude du caractere acide des oxydes mixtes ZrO₂-Al₂O₃ modifier par les sulfates deshydratation de alcools", Université de Blida 1 (2006).
- [35] A. BELLIFA, Thèse de doctoral, "Synthèses, caractérisations et étude de l'acido-basicité d'oxydes mixtes MO_x/TiO₂ et MO_x/Al₂O₃ (M= Cr, V). Essais de tests catalytiques". (2009) , Université de Tlemcen
- [36] R. Ghania , Mémoire Magistère , "Synthèse d'une nouvelle phase HDL et son oxyde : application en catalyse", (2015), USTO-MB-Oran.
- [37] Y .Kim, W. Yang, P. K. T. Liu, M . Sahimi, T. T. Tsotsis, "Thermal Evolution of the Structure of a Mg-Al-CO₃ Layered Double Hydroxide: Sorption Reversibility Aspects", *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004), 4559-4570
- [38] C.W. Septyaningrum, S. Handayani, C. Kusumawardani, K .Sri Budiasih , "Synthesis of Mg/Al Hydrotalcite by Using Low Supersaturated Precipitation Method with Variation of Mole Ratio", *EKSAKTA Volume 14 No. 2*(2014),
- [39] Z. Sun, C .Xinhui Duan, C. Srinivasakannanc, J .Liang, "Preparation of magnesium silicate/carbon composite for adsorption of rhodamine" *B, RSC Adv.* 8 ,(2018), 7873
- [40] M. E. Ossman, M. S. Mansour, M. A. Fattah, N. Taha, Y. Kiros, "Peanut shells and talc powder for removal of hexavalent chromium from aqueous solutions", *Bulgarian Chemical Communications*, 46, 3, (2014) ,629 – 639
- [41] Q .Zhu, B .Wang, T Tan, "Conversion of Ethanol and Acetaldehyde to Butadiene over MgO-SiO₂ Catalysts: Effect of Reaction Parameters and Interaction between MgO and SiO₂ on Catalytic Performance", *ACS Sustainable Chem. Eng.* 5,1, (2017) 722-733
- [42] J.V. Ochoa, C. Bandinelli, O. Vozniuk, A. Chierigato, A. Malmusi, C. Recchi, F. Cavani, "An analysis of the chemical, physical and reactivity features of MgO-SiO₂ catalysts for butadiene synthesis with the Lebedev process" ,*Green Chem.*, 18 ,(2016), 1653-1663
- [43] E. Ramos-Ramírez, N. L. Gutiérrez-Ortega, F. Tzompantzi-Morales, G. A. Del Ángel, C. Martínez-Gómez, E. Pabón-Gelves, "Effect of the Mg/Al Ratio on Activated Sol-Gel Hydrotalcites for Photocatalytic Degradation of 2,4,6-Trichlorophenol", *International Journal of Photoenergy Article ID 5373482* (2017), 9 pages

- [44] R.M. Navarro, R. Guil-Lopez, J.L.G. Fierro, N. Mota, S. Jiménez, P. Pizarrob, J.M. Coronado, D.P. Serrano; "Catalytic fast pyrolysis of biomass over Mg-Al mixed oxides derived from hydrotalcite-like precursors: Influence of Mg/Al ratio", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 134 (2018) 362–370
- [45] M. León, E. Díaz, S. Ordóñez. "Ethanol catalytic condensation over Mg–Al mixed oxides derived from hydrotalcites". *Catalysis Today* 164 (2011) 436–442
- [46] O.M. Perrone, F. Lobefaro, M. Aresta, F. Nocito, M. Boscolo, A. Dibenedetto, "Butanol synthesis from ethanol over CuMgAl mixed oxides modified with palladium (II) and indium (III)". *Fuel Processing Technology* 177 (2018) 353–357
- [47] L.D. Carvalho, R.R. de Avillez, M.T. Rodrigues, E. Luiz, P. Borges, G.L. Appel, "Mg and Al mixed oxides and the synthesis of n-butanol from ethanol". *Applied Catalysis A: General* 415–416 (2012) 96–100
- [48] S. Cimino, L. Lisi, S. Romanucci. "Catalysts for conversion of ethanol to butanol: Effect of acid-base and redox properties". *Catalysis Today* 304 (2018) 58–63
- [49] Q. Zhu, B. Wang, T. Tan. "Conversion of Ethanol and Acetaldehyde to Butadiene over MgO-SiO₂ Catalysts: Effect of Reaction Parameters and Interaction between MgO and SiO₂ on Catalytic Performance". *ACS Sustainable Chem. Eng.* 5,1, (2017) ,722 - 733
- [50] E.V. Makshina, W. Janssens, B.F. Sels, P.A. Jacobs. "Catalytic study of the conversion of ethanol into 1,3-butadiene". *Catalysis Today* 198 (2012) 338–344
- [51] W. T. Birky, T. Joseph, Kozłowski, J Robert, Davis. "Isotopic transient analysis of the ethanol coupling reaction over magnesia". *Journal of Catalysis* 298 (2013) 130–137

ANNEXES

ANNEXES

Annexe 1 : Exemple de chromatogrammes pour différents types de colonne

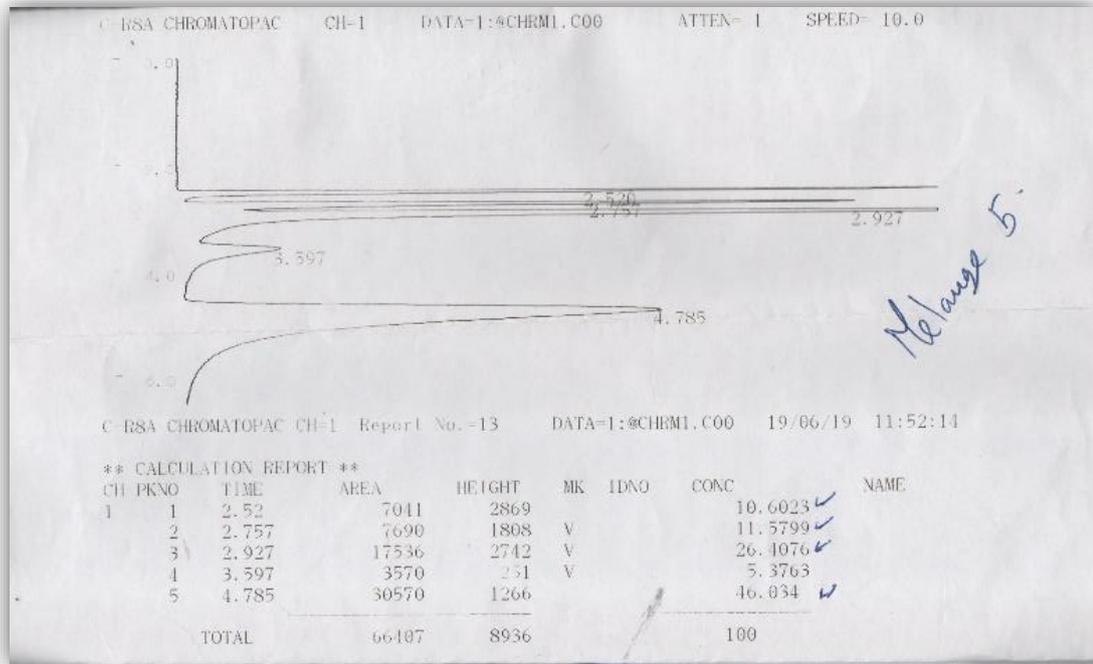


Figure 1 : Chromatographe par colonne polaire

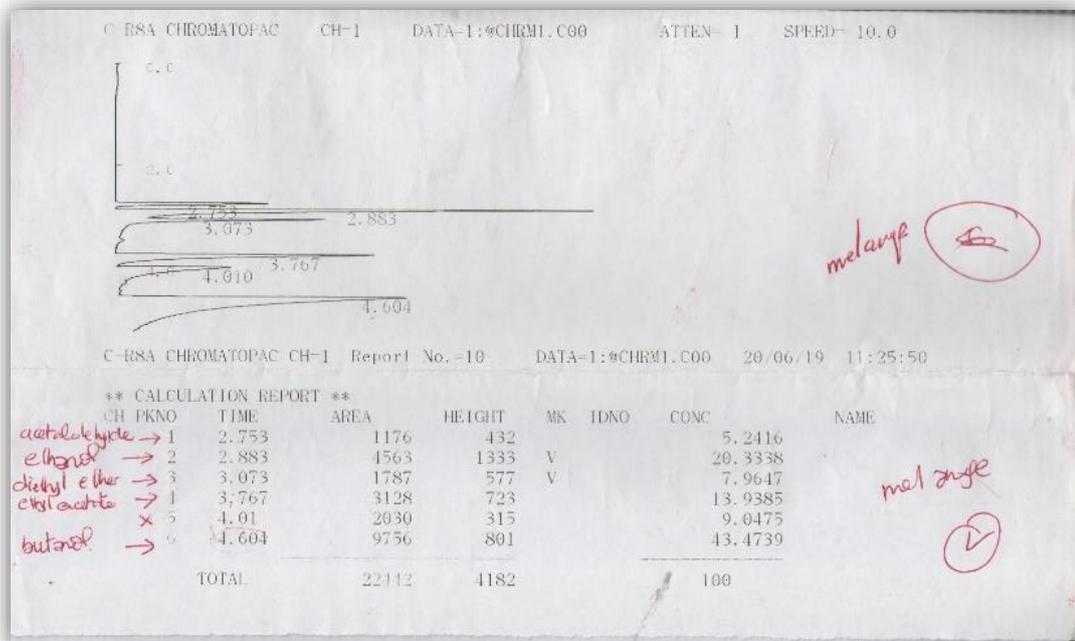


Figure 2 : Chromatographe par colonne apolaire

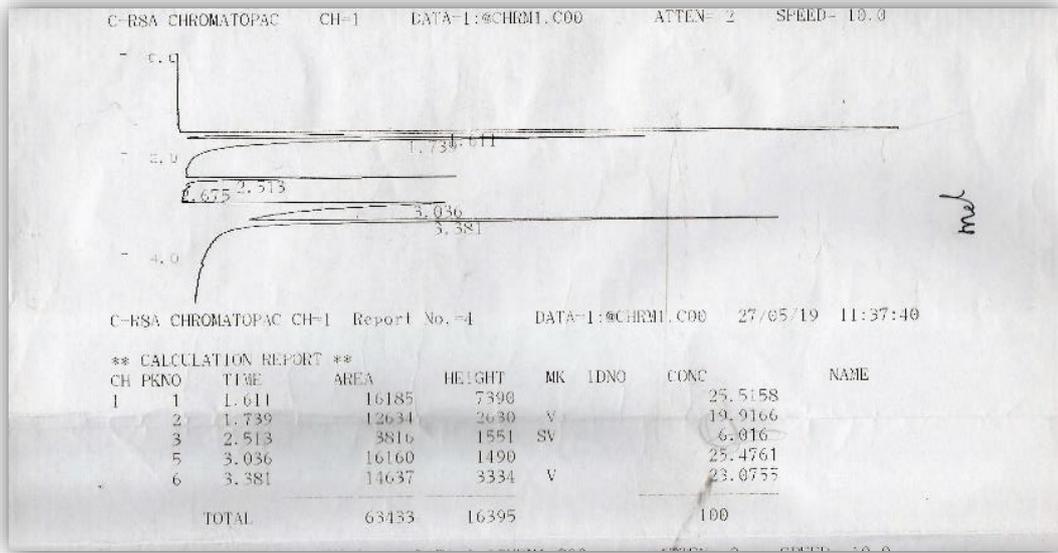


Figure 3 : Chromatographe par colonne moyen polaire

Annexe 2 : Les chromatogrammes obtenus à partir des tests catalytiques utilisant différentes ratios molaires de Mg / Al à différentes températures.

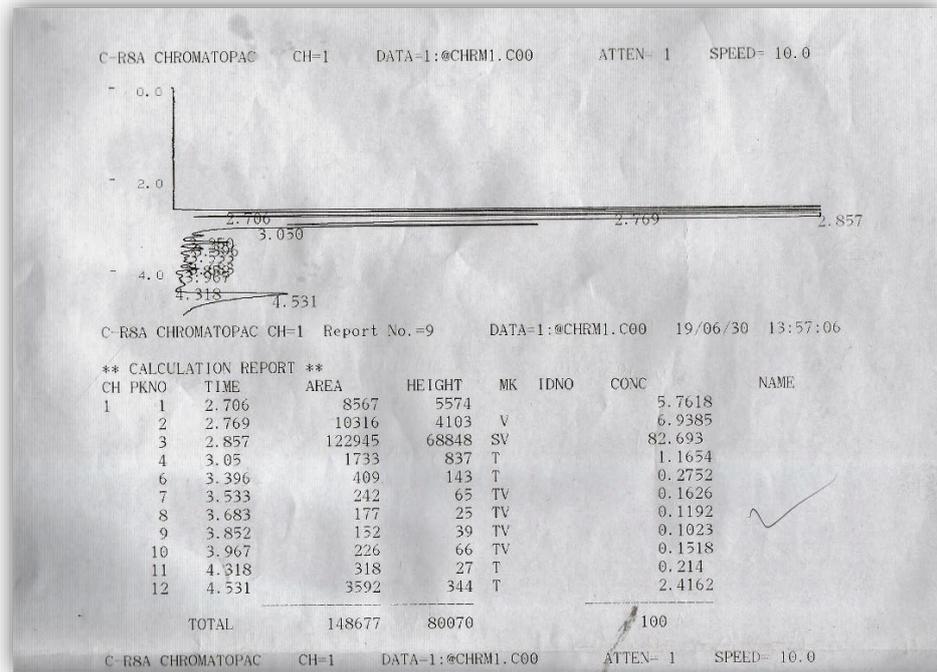


Figure 1 : Chromatogrammes des produits obtenus par Mg/Al 1 à 340 °C

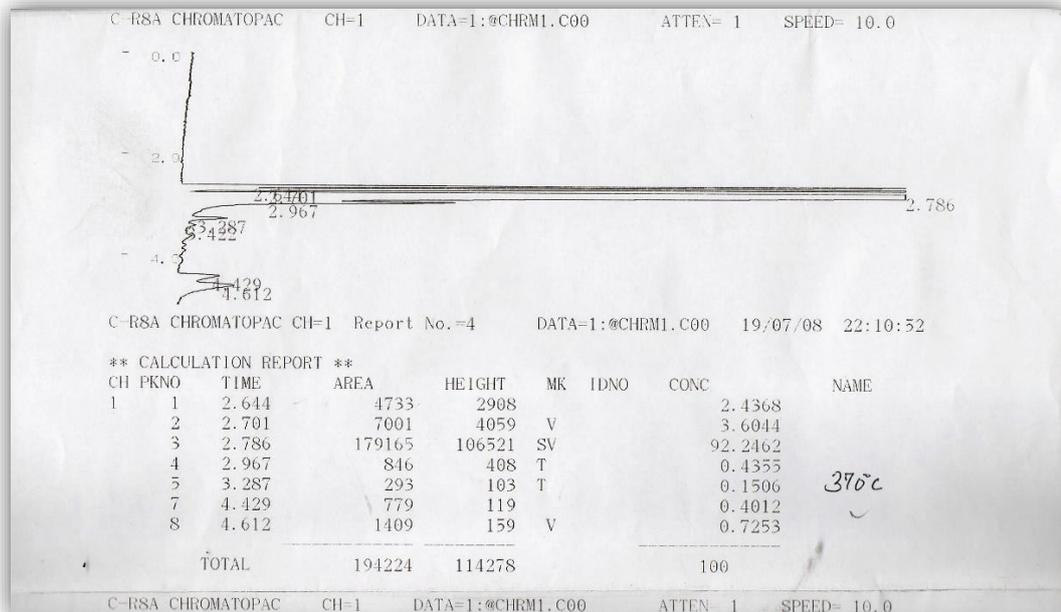


Figure 2 : Chromatogrammes des produits obtenus par Mg/Al 3 à 370 °C

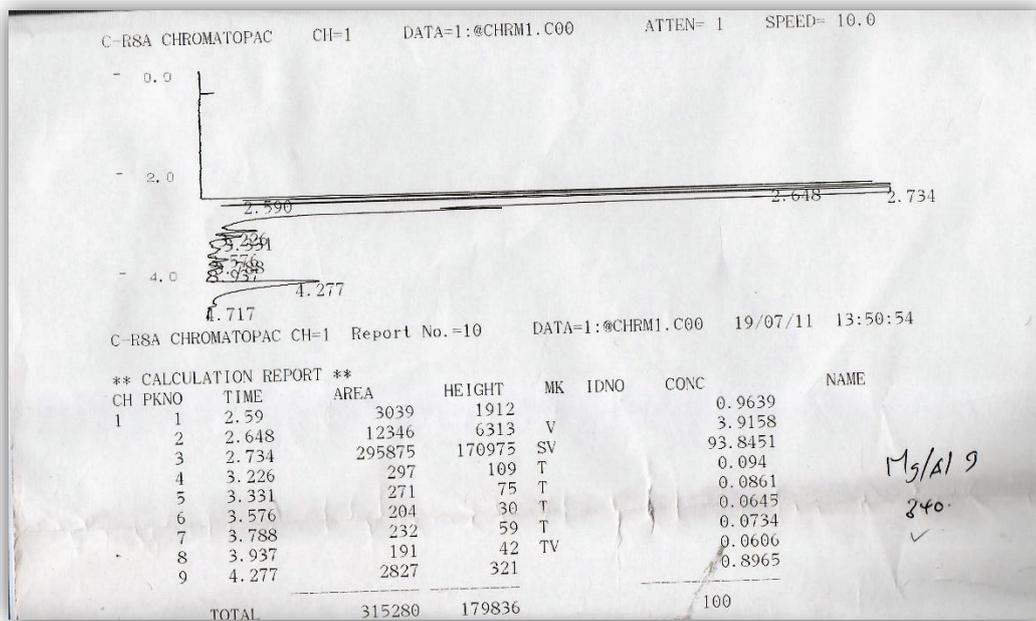


Figure 3 : Chromatogrammes des produits obtenus par Mg/Al 9 à 340 °C

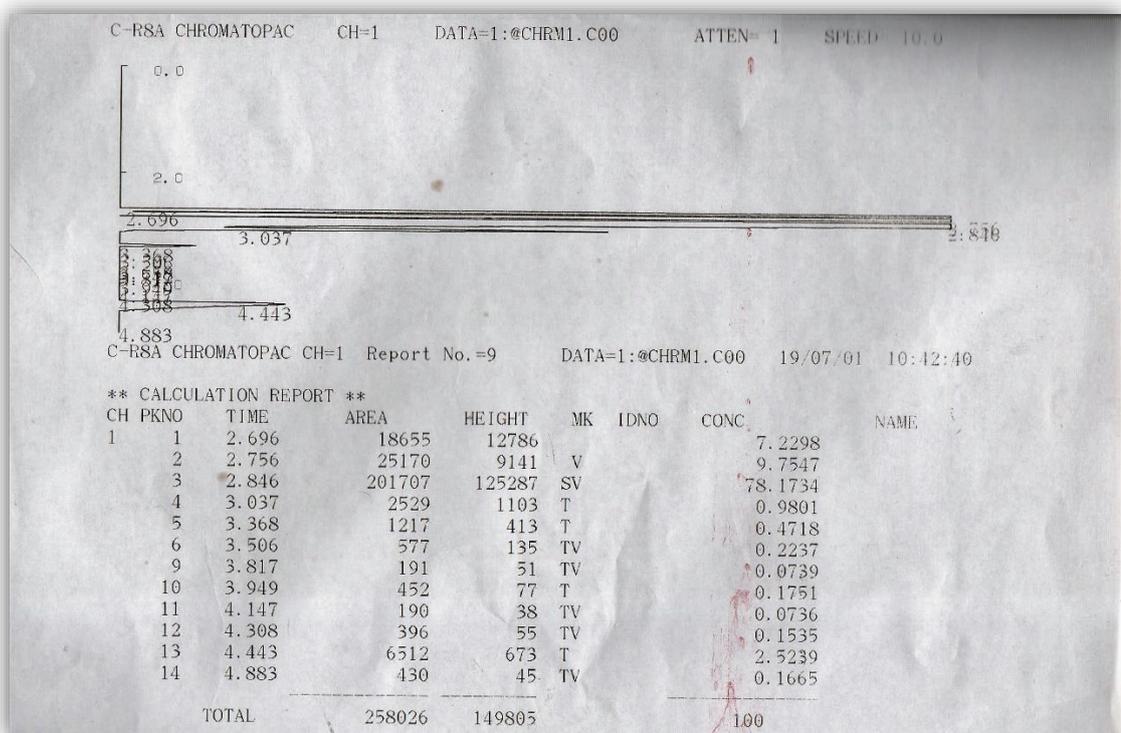


Figure 4 : Chromatogrammes produits obtenus par Mg/Al 19 à 400 °C

Annexe 3 : Les chromatogrammes obtenus à partir des tests catalytiques utilisant différentes ratios molaires de Mg / Si à différentes températures.

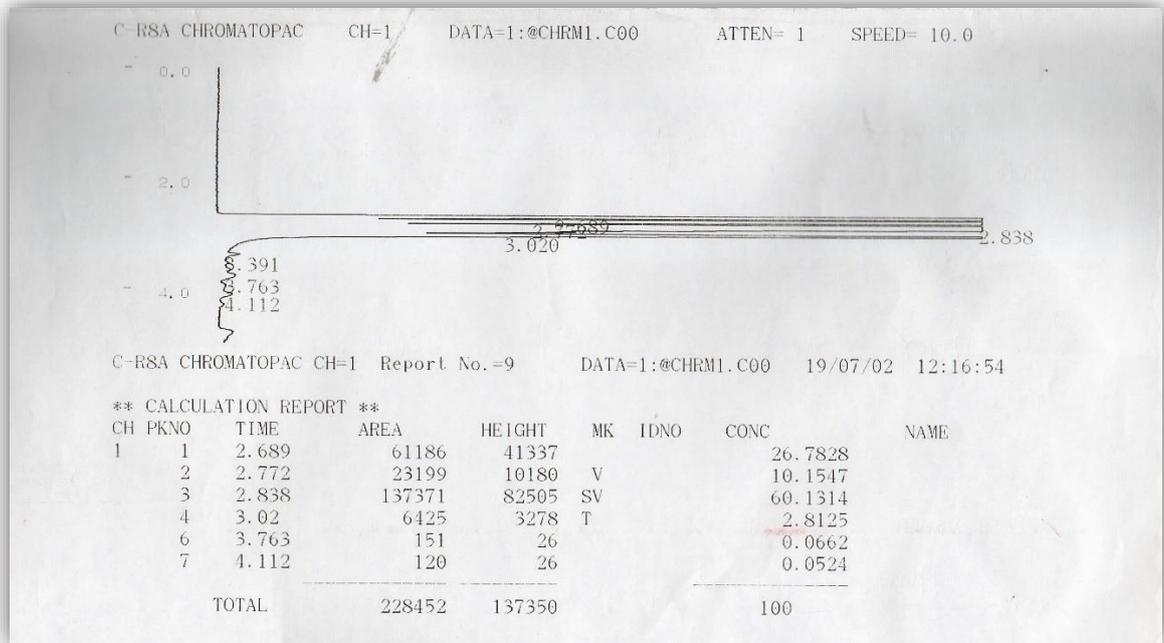


Figure 1 : Chromatogrammes produits obtenus par Mg/Si 0.33 à 400 °C

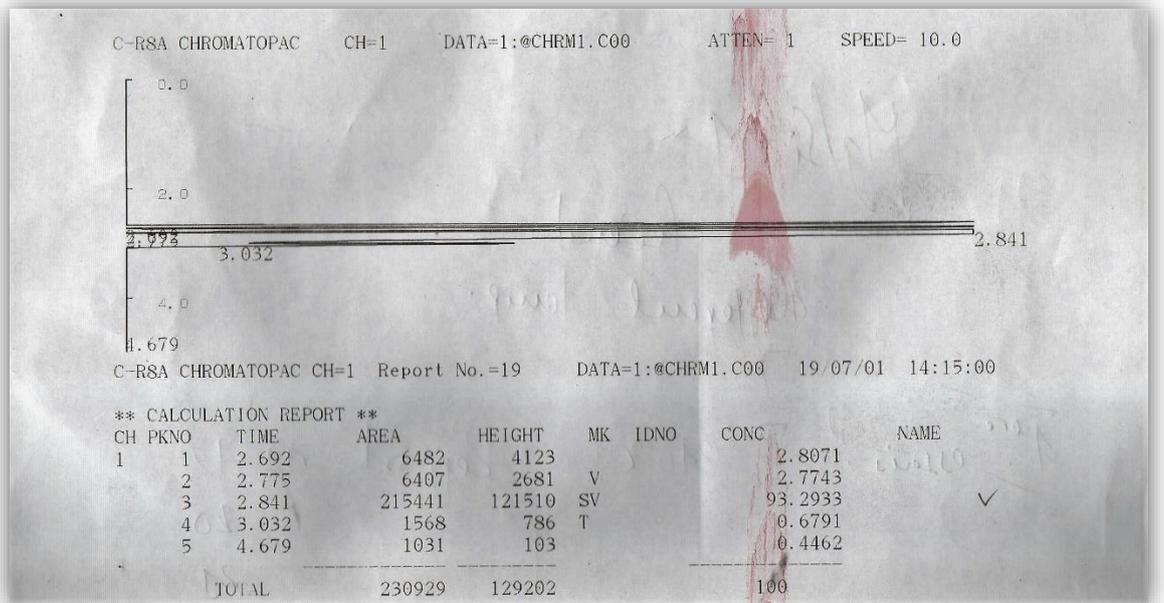


Figure 2 : Chromatogrammes produits obtenus par Mg/Si 1 à 340 °C

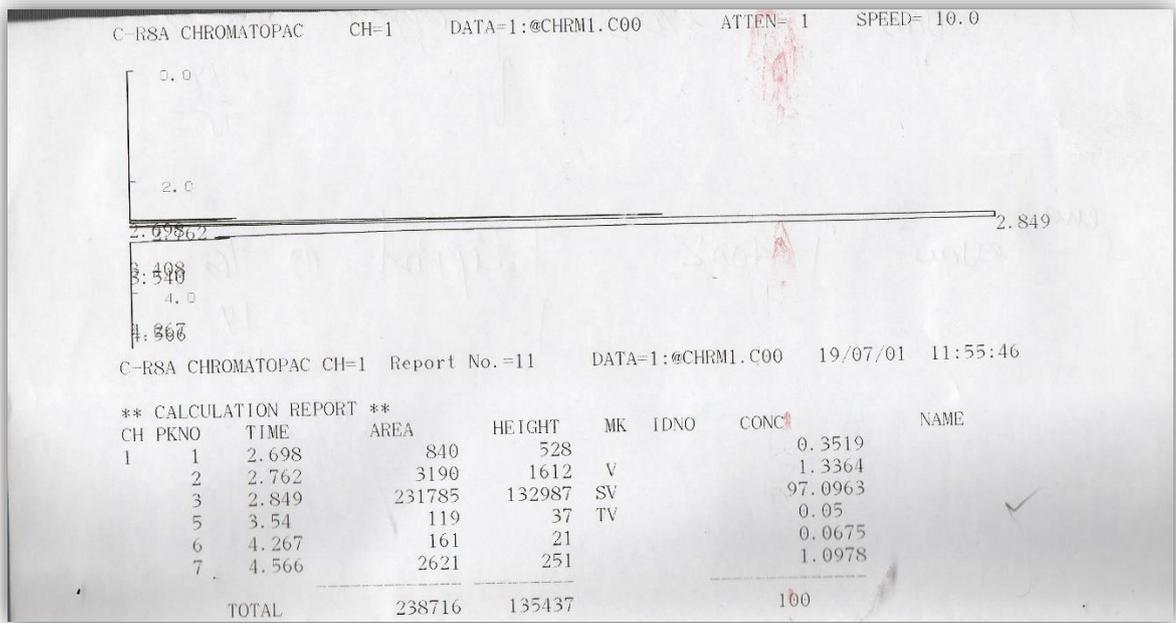


Figure 3 : Chromatogrammes produits obtenus par Mg/Si 3 à 340 °C

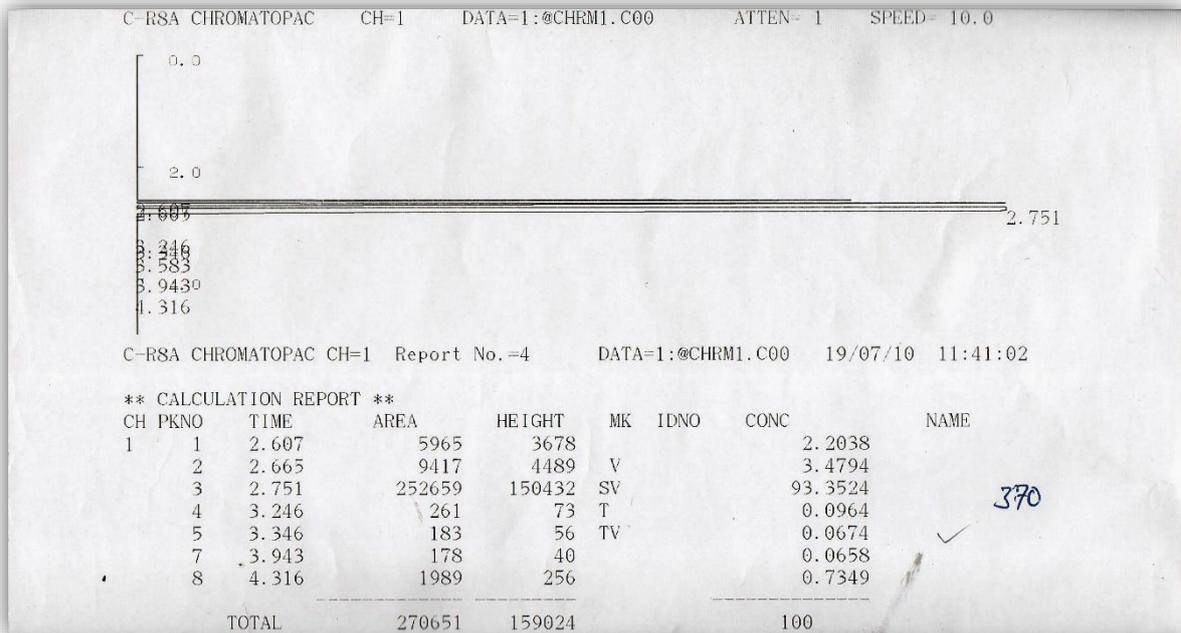


Figure 4 : Chromatogrammes produits obtenus par Mg/Si 9 à 370 °C.

Annexe 4 : Les chromatogrammes obtenus à partir des tests catalytiques utilisant différent V.V.H sur de Mg / Al 19 à 400 °C.

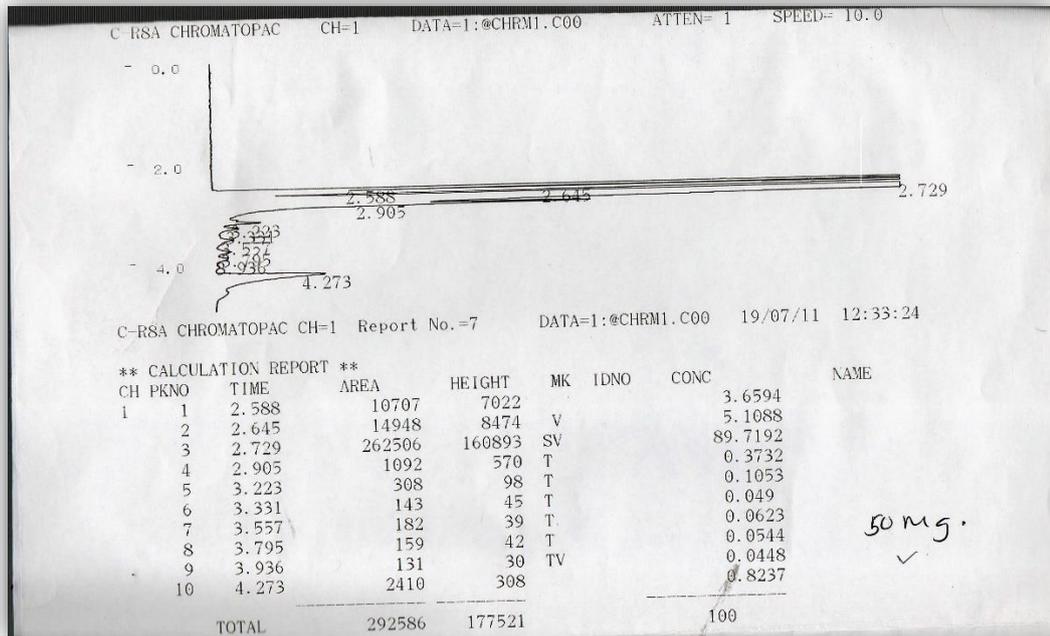


Figure 1 : Chromatogrammes produits obtenus par 50mg de catalyseur.

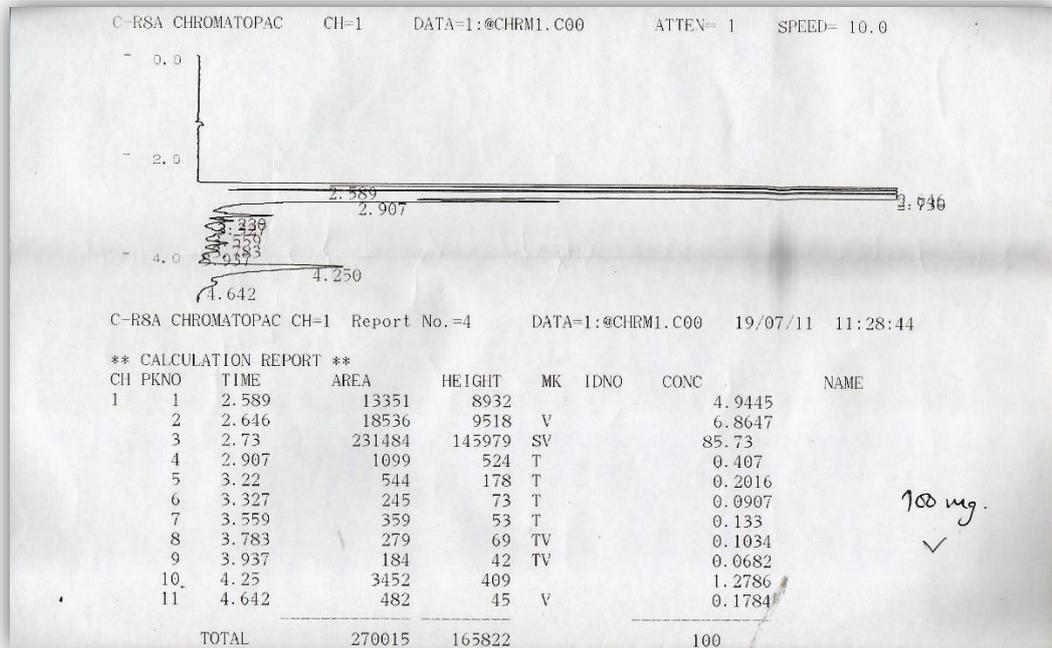


Figure 2 : Chromatogrammes produits obtenus par 100mg de catalyseur.

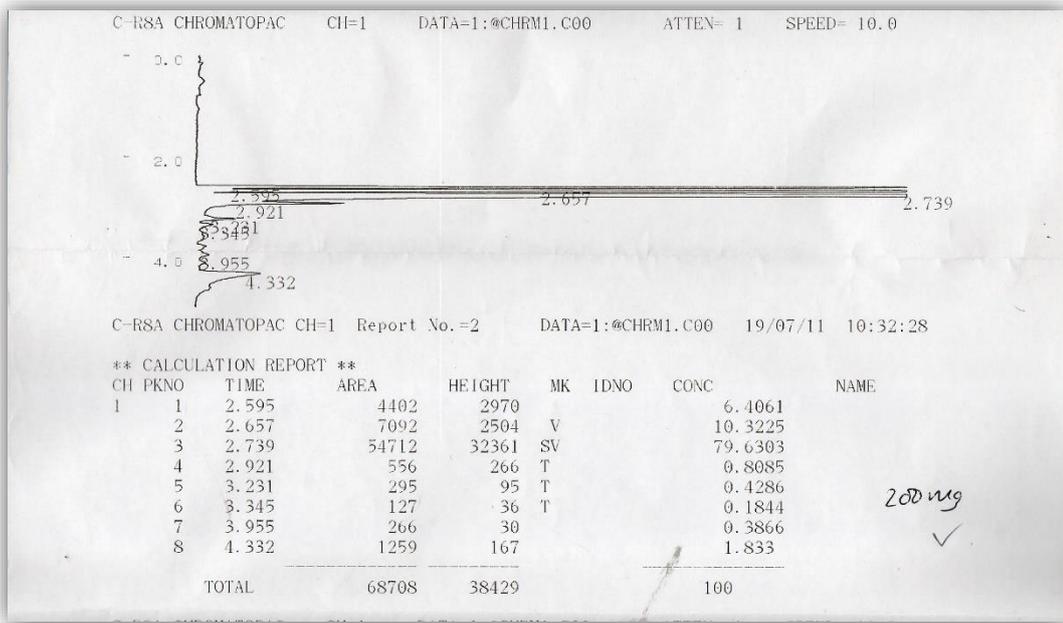


Figure 3 : Chromatogrammes produits obtenus par 200mg de catalyseur.

Annexe 5 : Les Résultats des réactions catalytiques de conversion de l'éthanol à partir des bibliographies.

Reaction temperature	WHSV ($\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$)	EtOH/AA conversion (%)	Carbon selectivity (C mol%)						Carbon balance (%)
			Ethylene	Propylene	Butylene isomers	Butadiene	Diethyl ether	1-Butanol	
310 °C	0.16	31.2	1.7	2.5	2.3	70.1	1.6	15.6	93.8
330 °C	0.24	28.5	1.9	2.0	2.5	78.5	0.5	10.1	95.8
350 °C	0.36	29.7	2.5	2.5	2.6	80.7	2.0	6.5	96.8
375 °C	0.48	29.5	7.9	3.6	5.2	74.9	3.6	3.0	98.2

Figure 1 : L'effet de la température de réaction sur les performances catalytiques (MgO-SiO₂ avec un rapport molaire de Mg/Si = 1)

Mg: Si ratio	WHSV ($\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$)	EtOH/AA conversion (%)	Carbon selectivity (C mol%)							Carbon balance (%)
			Ethylene	Propylene	Butylene isomers	Butadiene	Crotonal- dehyde	Diethyl ether	1-Butanol	
1:99	0.24	30.3	23.6	2.6	1.1	53.2	3.6	11.1	2.2	97.4
5:95	0.36	28.5	17.1	2.5	3.1	66.0	1.5	4.3	2.3	96.8
35:65	0.36	32.8	8.1	2.6	3.1	74.3	0	3.7	5.1	96.9
50:50	0.36	29.7	2.5	2.5	2.6	80.7	0	2.0	6.5	96.8
65:35	0.24	32.2	2.1	3.1	2.3	75.8	0	1.2	9.2	93.7

Figure 2 : L'effet de rapport Mg/Si de MgO-SiO₂ sur les performances catalytiques