

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 : Génie chimique

Intitulé du mémoire

**Synthèse d'un support catalytique à base de
la silice synthétisée à partir de rejet de
l'industrie photovoltaïque « slurry »**

Présenté par :

✓ LOURARI HANANE

✓ DJEMEL SARA

Encadré par :

Dr. S.BENOMAR

Co-encadreur :

Dr .HECINI Mouna

Année universitaire 2020/2021

RESUME

Des catalyseurs VO_x/SiO_2 sont préparés par imprégnation du support SiO_2 qui est synthétisé par la méthode sol-gel à partir du silicium récupéré directement après le procédé de sciage à fil des lingots de silicium en fines plaquettes. Ces solides synthétisés sont caractérisés par différentes techniques (DRX, FTIR, -ATR, EDX, ...)

L'objectif de ce travail de recherche est le traitement et la valorisation de la poudre résiduelle par un procédé économique conduisant à la synthèse d'un support catalytique à base de la silice.

Mots Clés : Oxyde de silicium SiO_2 , vanadium, éthanol.

ABSTRACT

VO_x / SiO_2 catalysts are prepared by impregnation of the SiO_2 support which is synthesized by the sol-gel method from the silicon recovered directly after the wire sawing process of the silicon ingots into fine wafers. These synthesized solids are characterized by different techniques (DRX, FTIR, -ATR, EDX, ...)

The objective of this research work is the treatment and recovery of the residual powder by an economical process leading to the synthesis of a catalytic support based on silica.

Keywords: Silicon oxide SiO_2 , vanadium, ethanol.

ملخص

يتم تحضير محفزات VO_x / SiO_2 عن طريق تشريب دعامة SiO_2 التي يتم تصنيعها بطريقة sol-gel من السيليكون المستعادة مباشرة بعد عملية النشر السلبي لسبائك السيليكون إلى رقائق دقيقة. تم الكشف عن هذه المواد الصلبة المركبة بتقنيات مختلفة (DRX، FTIR، -ATR، EDX، ...)

الهدف من هذا العمل البحثي هو معالجة واستعادة البودرة المتبقية من خلال عملية اقتصادية تؤدي إلى تخليق دعم محفز يعتمد على السليكا.

الكلمات المفتاحية: أكسيد السيليكون SiO_2 ، الفناديوم، الإيثانول.

Remerciements

*« Louange à Allah qui nous a guidés à ceci.
Nous n'aurions pas été guidés, si Allah ne
nous avait pas guidés »*

Remerciement En premier lieu, nous remercions ALLAH, notre Créateur, Qui nous a donné la force et la persévérance pour réaliser ce travail. Nous Tenons à exprimer notre profonde gratitude et nos si remerciements à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin à l'élaboration de ce mémoire de fin d'étude.

Nous tenons à remercier Mme Benomar Souhila, qui a suggéré le sujet de ce mémoire, pour ses conseils, ses orientations et ses encouragements du début à la fin pour ce travail.

Notre remerciement à Mlle HECINI MOUNA (Co-promotrice), pour son aide pratique et son soutien moral et ses encouragements.

Nos remerciements à tous les membres du laboratoire de C.R.T.S.E pour les aides techniques.

Nous remercions sincèrement les membres du jury d'avoir accepté et pris le temps de juger ce travail.

Nous tenons à remercier aussi tous ceux qui ont contribué de loin ou de près à la réalisation de ce modeste travail.

LOURARI HANANE
DJEMEL SARA

Dédicace

Tout d'abord je tiens à remercier le tout « puissant Allah » qui m'a donné le courage, la volonté et la force pour réaliser ce travail. Je dédie ce modeste travail :

- A mes chers parents, en témoignage de ma profonde affection et ma reconnaissance pour leur amour, soutien, confiance et qui m'ont donné une éducation sans laquelle je n'avais pas pu évoluer dans la vie.
- *A mes sœurs widad, chaimaa et Sabrina.*
- *A me frère Mohamed.*
- *A tous mes professeurs qui m'ont appris à tous les niveaux.*
- *A mon binôme sara et sa famille.*
- *A tous les amis avec qui j'ai étudié.*

- *A ceux qui m'ont soutenus de près ou de loin et me souhaités toujours la réussite et le bonheur.*

LOURARI HANANE

Dédicace

Tout d'abord je tiens à remercier le tout « puissant Allah » qui m'a donné le courage, la volonté et la force pour réaliser ce travail. Je dédie ce modeste travail :

- A mes chers parents, en témoignage de ma profonde affection et ma reconnaissance pour leur amour, soutien, confiance et qui m'ont donné une éducation sans laquelle je n'avais pas pu évoluer dans la vie.
- A ma chère sœur *aicha* pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral.
- A mes chers frères *mohamed, ablkarime, yacine* pour leur appui et leur encouragement.
- A toute ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire.
- A mon binôme *Hanane* d'avoir eu le courage d'achever ce travail.
- Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de votre soutien infailible.

DJEMEL SARA

TABLE DES MATIERES

Résumé

Remerciements

Dédicace

List des Figures

Liste des Tableaux

Liste des Abréviations

Introduction générale.....1

Chapitre 1 : Etude bibliographique

Partie A : Généralités sur la catalyse hétérogène et sur les alcools et aldéhydes

1.1.

L'éthanol3

1.1.1 Généralités3

1.1.2 Propriétés physiques3

1.1.3. Propriétés chimiques4

1.1.4. Domaines d'utilisation de l'éthanol5

1.2. Le bioéthanol5

1.2.1 Généralité5

1.2.2 Les générations du bioéthanol.....6

1.2.3. Domaines d'utilisation du bioéthanol6

1.2.4. Le procédé de production de bioéthanol.....7

1.3. L'acétaldéhyde	8
1.3.1. Généralités sur l'acétaldéhyde	8
1.3.2 Utilisation de l'acétaldéhyde	8
1.3.3. Production de l'acétaldéhyde à partir de l'éthanol	9
1.4. Catalyse hétérogène	11
1.4.1. Généralités	11
1.4.2. Définition de la catalyse hétérogène	11
1.4.3. Principe de la catalyse hétérogène.....	11
1.4.4. Catalyseurs massiques	13
1.4.5. Catalyseurs supportés.....	14
1.5. La déshydrogénation de l'éthanol en acétaldéhyde	15
Partie B : Les principaux travaux sur les catalyseurs Vanadium/oxyde de silicium et sur la conversion de l'éthanol en acétaldéhyde.....	16
CHAPITRE 2 : Procédure expérimentale	
2.1. Consommables.....	19
2.1.1. Consommables.....	19
2.3. Techniques de caractérisations.....	19
2.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)	19
2.2.2. Microanalyse X couplée au microscope électronique à balayage	20
2.2.3. Réflectance totale atténuée (FTIR-ATR).....	21
2.2.4. Microscope optique	21
2.2.5. Chromatographie CPG	22
2.3. Protocole expérimental.....	23
2.3.1. Origine de la matière première	23

2.3.2. Composition de la matière première « fluide de coupe »	24
2.3.3. Purification de la matière première	25
2.3.3.1. Lavage avec de l'eau	25
2.3.3.2. Lavage acide (lixiviation).....	25
2.3.4. Synthèse du support à base de la silice	26
2.3.4.1 Préparation du précurseur Sol-Gel	26
2.3.4.2 Synthèse du support à base de silice par procédé Sol-Gel.....	27
2.3.4.3. Calcination	29
2.2.5. Synthèse des catalyseurs VO _x /SiO ₂	29
2.2.5.1. Mode opératoire	29
2.2.5.2. Tests Catalytiques	29
2.2.6. Analyse de Produits	30
2.2.7. Traitement des résultats des tests catalytiques.....	31

CHAPITRE 3 : Résultats & discussions

3.1. Composition de la matière première.....	32
3.2. Elimination des fragments métalliques.....	33
3.3. Synthèse du précurseur Na ₂ SiO ₃	36
3.4. Synthèse de gel de silice	38
3.5. Etude de la texture des gels.....	41
3.6. Conversion Catalytique de l'éthanol	46
Conclusion générale	50

Références bibliographique

ANNEXES

Liste des abréviations

CRTSE : centre de recherche en technologie de semi –conducteur pour l'énergétique.

Si : Silicium.

SiC : carbure de silicium.

PEG : Polyéthylène glycol.

FTIR : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

DRX : Diffraction des rayons X.

CPG : Chromatographie en phase gazeuse.

E-85 : carburant et également appelé superéthanol.

SP95 : d'essence. C'est un vecteur énergétique.

SPX: Spectroscopie photoélectronique par rayons X

DEE : l'éther diéthylique

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Structure de la molécule d'éthanol.....	3
Figure 1.2 : Schéma de production d'éthanol à partir de biomasse lignocellulosique	7
Figure 1.3 : Production d'acétaldéhyde par le procédé Veba-Chemie	10
Figure 1.4 : Description de l'acte catalytique en catalyse hétérogène	13
Figure 1.5 : schéma du mécanisme de Mars et Van Krevelen.....	14
Figure 1.6 : Structures des entités vanadium supportées en fonction du taux de recouvrement	19
Figure 2.1 : Diffractomètre des rayons X.....	19
Figure 2.2 : Microscopie électronique à balayage JEOL JSM-7610FPlus (CRTSE).....	20
Figure 2.3 : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR/ATR) Thermo Nicolet NEXUS 670.....	21
Figure 2.4 : Microscope optique « Euromex Oxion OX. 3030 » du CRTSE.....	22
Figure 2.5 : Technique et Schéma de principe d'une scie à fil de découpe de lingot du silicium multi-cristallin (CRTSE) en fines plaquettes.....	23
Figure 2.6 : Fluide de coupe (a) « neuf » et (b) après sciage « usagé ».....	24
Figure 2.7 : Phase solide (SiC + Si + SiO ₂ + Fe, Cu, Cr, Zn).....	25
Figure 2.8 : Montage sous reflux de lixiviation.....	26
Figure 2.9 : Schéma d'un montage sous reflux de dissolution alcaline du silicium.....	27
Figure 2.10 : Transition Sol-Gel et formation de gel de silice.....	28
Figure 2.11 : Cycle de traitement thermique de la silice.....	29
Figure 2.12 : Schéma de montage relatif de l'éthanol.....	30

Figure 3.1: Les observations au MEB et au microscope optique des particules de silicium et de SiC.....	32
Figure 3.2 : Filtration sous vide par HCl.....	33
Figure 3.3 : Diagramme pH-potentiel du système Fe-Cl-H ₂ O.....	33
Figure 3.4: Diagramme DRX de mélange de poudre avant et après lixiviation.....	35
Figure 3.5 : Microanalyse EDS de mélange de poudre (SiC+Si).....	35
Figure 3.6 : formation de solution de silicate de sodium en fonction de la température de dissolution.....	36
Figure 3.7 : Gel de silice avant et après séchage.....	39
Figure 3.8 : Spectre FTIR de la silice (a) avant et après calcination et (b) de trois échantillons des silices élaborées à pH acide après calcination.....	40
Figure 3.9 : Image optique (mode réflexion et transmission) de la silice (a) pH basique et (b) pH acide.	42
Figure 3.10 : Image optique en mode transmission de la silice avant et après imprégnation.....	43
Figure 3.11 : Image optique en mode réflectance de la silice avant et après imprégnation	43
Figure 3.12 : Diagramme DRX du support SiO ₂ et du catalyseur 4% VO _x /SiO ₂ ...	44
Figure 3.13 : Spectres FTIR du support SiO ₂ et des catalyseurs VO _x /SiO ₂	45
Figure 3.14 : Variation de la conversion en fonction de la température de réaction sur les catalyseurs VO _x / SiO ₂ à différent pourcentage de vanadium.....	48
Figure 3.15 : Variation de la conversion de l'éthanol sur les catalyseurs VO _x /SiO ₂ en fonction du pourcentage de vanadium.....	48

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Les caractéristiques physiques de l'éthanol à 20 °C et 101 kPa, 1 ppm = 1,91 mg/m ³	4
Tableau 2.1 : Produits chimiques et réactifs.....	19
Tableau 2.2 : Conditions d'analyse en CPG SHIMADZU GC-17A.....	32
Tableau 3.1 : Caractéristiques de Na ₂ SiO ₃	37
Tableau 3.2 : Conditions de formation de gel.....	39
Tableau 3.3 : Variation de la conversion et sélectivité en fonction de la température.....	48

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Dans la production de cellules photovoltaïques, le silicium est en général privilégié car il représente un bon compromis pour la conversion de l'énergie solaire en électricité.

Le silicium, matériaux semi-conducteur est utilisé sous forme de plaquettes minces dans des modules solaires. Une partie importante du silicium, obtenue à des coûts énergétiques élevés, se trouve néanmoins perdue directement après le procédé de sciage à fil des lingots de silicium en fines plaquettes.

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

Les catalyseurs à base de vanadium apparaissent aussi comme prometteurs pour l'oxydation du toluène en benzaldéhyde, du méthanol en formaldéhyde et en méthyl formiate, l'oxydation des hydrocarbures aromatiques polycycliques en acides dicarboxyliques et quinones, et l'oxydation des alcools. Les catalyseurs à base de vanadium consiste en une phase VO_x déposée sur un support oxyde, (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 et ZrO_2). Le support joue un rôle important durant les réactions catalytiques, puisqu'il n'affecte pas seulement la dispersion de la phase active, mais aussi la nature des centres actifs (réactivité, acidité, accessibilité etc...) [2].

L'acétaldéhyde obtenu par déshydrogénation de l'éthanol est un produit chimique précieux utilisé pour la production d'autres produits chimiques de valeurs ajoutées tels que l'acide acétique, anhydride acétique, acétate d'éthyle etc.

La déshydrogénation de l'éthanol est considérée aussi comme réaction test pour déterminer les propriétés acide et/ou basique ou redox des catalyseurs.

L'objectif de ce travail est la synthèse d'un support catalytique qui est l'oxyde SiO_2 en valorisant cette poudre résiduelle. Ce support est imprégné par du vanadium à différents pourcentages massiques pour obtenir les catalyseurs VO_x/SiO_2 .

Le mémoire se divise en trois chapitres :

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

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

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

CHAPITRE 1

Etude bibliographique

Partie A : Généralités sur la catalyse hétérogène et sur les alcools et aldéhydes

1.1. L'éthanol :

1.1.1 Généralités :

L'éthanol (Et OH), ou encore alcool éthylique, molécule de formule développée C_2H_5OH comporte deux atomes de carbone liés (C), l'un portant trois atomes d'hydrogène (H), l'autre deux atomes d'hydrogène et une fonction hydroxyle (OH) [3].

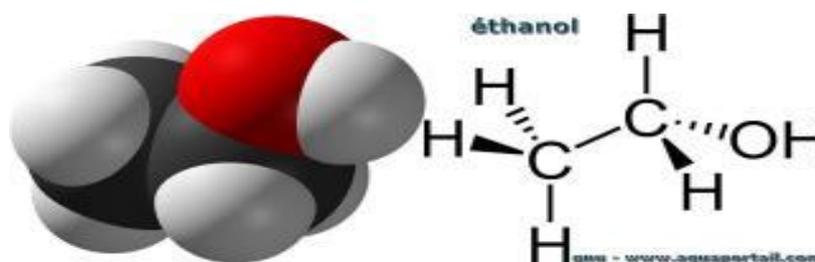


Figure 1 : Structure de la molécule d'éthanol.

1.1.2 Propriétés physiques :

L'éthanol est un liquide mobile, incolore, volatil, d'odeur plutôt agréable, décelable dès 84 ppm. L'éthanol est miscible à l'eau, L'éthanol est également miscible à la plupart des solvants usuels. C'est un bon solvant des graisses et il dissout de nombreuses matières plastiques.

L'éthanol peut être commercialisé sous forme anhydre (éthanol à 100 % en volume appelé aussi alcool absolu) ou à différentes concentrations dans l'eau, principalement à 95 % et, pour des usages antiseptiques, à 70 %. Pour les usages autres qu'alimentaires, des dénaturants sont ajoutés. L'éthanol dénaturé, que l'on trouve également dans le commerce sous le nom d'alcool à brûler, est de l'éthanol dans lequel on a dissous divers produits pour le rendre impropre à la consommation [4].

Tableau 1.1 : Les caractéristiques physiques de l'éthanol à 20 °C et 101 kPa, 1 ppm = 1,91 mg/m³ [4].

Propriétés	
Etat Physique	Liquide
Masse molaire	46,07
Point de fusion	-114 °C
Point d'ébullition	78 °C
Densité	0,789
Densité gaz / vapeur	1,59
Pression de vapeur	5,9 kPa à 20 °C 10 kPa à 30 °C 29,3 kPa à 50 °C
Indice d'évaporation	8,3 (oxyde de diéthyle = 1), 2,4 (acétate de n-butyle = 1)
Point d'éclair	13 °C (éthanol pur) ; 17 °C (éthanol à 95 % vol.) 21 °C (éthanol à 70 % vol.) 49 °C (éthanol à 10 % vol.) 62 °C (éthanol à 5 % vol.)
Température d'auto-inflammation	363 à 425 °C
Limites d'explosivité	limite inférieure : 3,3 %
	limite supérieure : 19 à 27,7 %

1.1.3. Propriétés chimiques :

Dans les conditions normales, l'éthanol est un produit stable. Il possède les propriétés générales des alcools primaires (réactions d'oxydation, déshydrogénation, déshydratation et estérification). Il peut réagir vivement avec les oxydants puissants : acide nitrique, acide perchlorique, perchlorates, peroxydes, permanganates, trioxyde de chrome... La réaction avec les métaux alcalins conduit à la formation d'éthylate et à un dégagement d'hydrogène ; elle peut être brutale sauf si elle est réalisée en l'absence d'air pour éviter la formation de mélanges explosifs air-hydrogène[4].

1.1.4. Domaines d'utilisation de l'éthanol :

L'éthanol est le biocarburant produit en Plus grand volume provenant de sources renouvelables, il est utilisé comme carburant pour les moteurs à combustion, et il est utilisé dans l'industrie pour produire de hydrogéné, bu- tadiene1-butanol acétaldéhyde et p-xylène présentant une source alternative de composés contenant du carbone dans place du pétrole. Cela peut devenir indispensable dans le cadre de la nouvelle chimie organique et industrielle basé sur des sources énergie renouvelables [5].

1.2. Le bioéthanol :

1.2.1 Généralité :

Le bioéthanol est un carburant alternatif potentiel aux combustibles fossiles. Le bioéthanol en tant que carburant présente plusieurs avantages économiques et environnementaux. Bien que le bioéthanol soit produit en utilisant du jus d'étoile et de canne à sucre, ces matériaux sont en conflit avec la disponibilité de la nourriture. Pour éviter les conflits entre les aliments et les carburants, la production de bioéthanol de deuxième génération en utilisant des matériaux non lignocellulosiques a été largement étudiée.

Cependant, en raison de la complexité de l'architecture de la lignocellulose, le processus est compliqué et pas économiquement compétitif.

La culture de cultures énergétiques lignocellulosiques affecte indirectement les approvisionnements alimentaires par une utilisation extensive des terres. Les algues marines ont attiré l'attention pour remplacer la matière première lig-nocellulosique pour la production de bioéthanol, car les algues poussent rapidement, ne s'utilisent pas de terre, évitent les conflits aliment-carburant et ont plusieurs variétés adaptées à l'environnement de culture.

La composition des algues n'est pas aussi complexe que la lignocellulose en raison de l'absence de lignine, ce qui facilite l'hydrolyse des polysaccharides en sucres fermentescibles.

Les organismes marins produisent également des enzymes actives à froid pour l'hydrolyse de l'amidon, de la cellulose et des polysaccharides d'algues, qui peuvent être utilisés dans le procédé au bioéthanol. Les micro-organismes marins sont également capables de fermenter les sucres dans un environnement à haute teneur en sel. Par conséquent, les biocatalyseurs marins sont prometteurs pour le développement de procédés efficaces de production de bioéthanol [6]

1.2.2 Les générations du bioéthanol :

▪ Le bioéthanol de première génération :

Le bioéthanol de première génération est obtenu par fermentation alcoolique de sucres fermentescibles (glucose, saccharose, etc.). Ces sucres sont soit directement présents dans la plante (canne à sucre, betterave sucrière), soit obtenus après hydrolyse enzymatique de l'amidon contenu dans les grains de blé ou de maïs

▪ Le bioéthanol de deuxième génération :

Le bioéthanol de deuxième génération, également appelé «biocarburant avancé», est produit par des matières premières lignocellulosiques et des résidus de forêts agricoles [6].

▪ Le bioéthanol de troisième génération :

Les algues sont considérées comme la matière première potentielle pour la production de bioéthanol de troisième génération car la biomasse peut être convertie directement en énergie. Généralement, l'utilisation de cette matière première pour la production de bioéthanol dépend de facteurs tels que la technologie et l'environnement marin [6].

1.2.3. Domaines d'utilisation du bioéthanol :

Le bioéthanol peut être utilisé de 3 manières :

- ❖ Il peut être utilisé tel quel en étant mélangé à de l'essence classique à environ 10%.
- ❖ Il peut également être transformé en ETBE (Ethyl-Tertio-Butyl-Ether) qui est un dérivé pouvant être mélangé à une essence classique dans une proportion de 15%. Ce dérivé concerne la plus grande partie de production actuelle de bioéthanol mais il est aussi le plus polluant à produire.

Enfin, le bioéthanol peut être utilisé comme un carburant à part entière avec l'E-85 constitué de 85% de bioéthanol et 15% de SP95. C'est le plus écologique dans sa consommation car il produit beaucoup moins de dioxyde de carbone que les carburants classiques.

Cependant, ce carburant nécessite des véhicules spéciaux. IL s'agit des voitures

« Flex Fuel» qui peut rouler indifféremment avec tous la carburante « essence » [7].

1.2.4. Le procédé de production de bioéthanol :

Les processus impliqués dans la production de bioéthanol à partir de différentes matières premières comprennent le prétraitement, l'hydrolyse, la fermentation et la récupération de l'éthanol. Ces processus sont expliqués ci-dessous :

Le prétraitement :

La production d'éthanol à partir de bio-masse lignocellulosique est indirecte, elle nécessite obligatoirement des prétraitements physiques, chimiques ou physico-chimiques. Ceux-ci ont pour objectif de désolidariser la matrice lignocellulosique et de libérer la cellulose et l'hémicellulose du complexe formé avec la lignine [8].

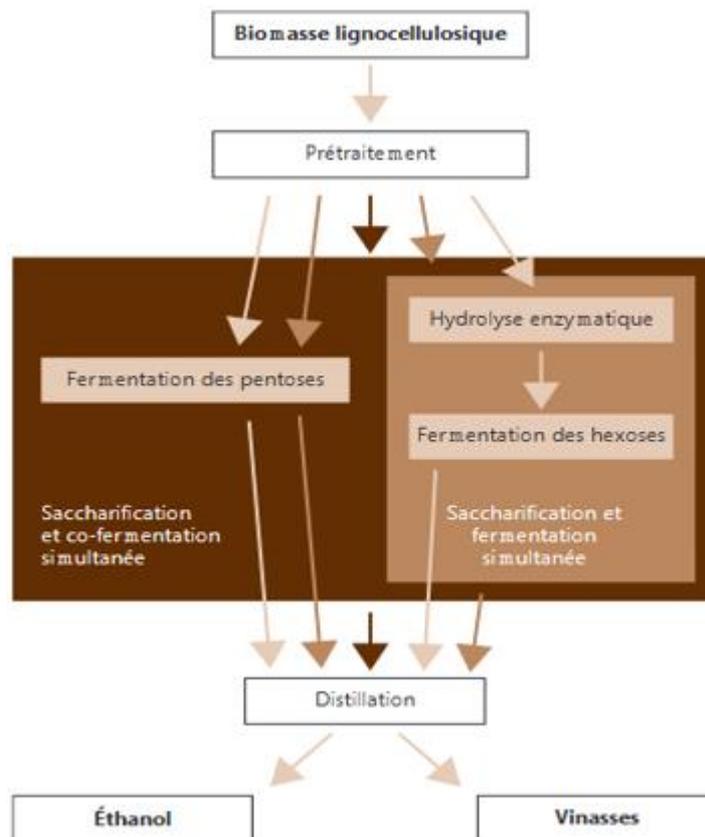


Figure 1.2 : Schéma de production d'éthanol à partir de biomasse lignocellulosique[8].

Processus de fermentation :

Il s'agit d'un processus biologique qui implique la conversion des unités monomères de sucres obtenus à partir de l'étape d'hydrolyse en éthanol, acides et gaz à l'aide de microorganismes tels que levures, champignons ou bactéries. Le micro-organisme le plus couramment utilisé est la levure, en particulier *Saccharomyces cerevisiae* en raison de son rendement élevé en éthanol et de ses limites de tolérance élevées [9].

1.3. L'acétaldéhyde :

1.3.1. Généralités sur l'acétaldéhyde :

L'acétaldéhyde est un produit chimique important qui peut être produit de manière catalytique à partir de l'éthanol. C'est un produit chimique de base qui est couramment utilisé comme intermédiaire dans la synthèse de produits chimiques industriels importants, tels que l'acide acétique, l'acétate d'éthyle, le croton aldéhyde, le butadiène, le pentaérythritol, le butylène glycol, et bien d'autres [10].

1.3.2 Utilisation de l'acétaldéhyde :

L'acétaldéhyde est un intermédiaire dans le métabolisme des organismes végétaux et animaux, dans lequel il peut être détecté en petites quantités. De plus grandes quantités d'acétaldéhyde interfèrent avec les processus biologiques, En tant qu'intermédiaire dans les processus de fermentation alcoolique. L'acétaldéhyde a également été détecté dans les jus de plantes et les huiles essentielles, le café torréfié et la fumée de tabac.

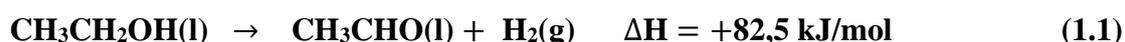
Les procédés de production commerciaux comprennent la déshydrogénation ou l'oxydation de l'éthanol, l'addition d'eau à l'acétylène, l'oxydation partielle d'hydrocarbures et l'oxydation directe de l'éthylène. Dans les années 1970, la capacité mondiale de ce dernier procédé, l'oxydation directe Wacker Hoechst, est passée à plus de 2106 t / an. Cependant, l'importance de l'acétaldéhyde en tant que substance organique l'intermédiaire diminue régulièrement, car de nouveaux procédés pour certains dérivés d'acétaldéhyde ont été développés, tels que le procédé oxo pour le butanol et le 2-éthylhexanol et le procédé Monsanto pour l'acide acétique. À l'avenir, de nouveaux procédés pour l'anhydride acétique (Halcon, Eastman, Hoechst), pour l'acétate de vinyle (Halcon) et pour les alkylamines (à partir de l'éthanol) réduiront l'utilisation d'acétaldéhyde comme matière de départ [11].

1.3.3. Production de l'acétaldéhyde à partir de l'éthanol :

Pour la production d'acétaldéhyde, l'éthanol peut être déshydrogéné ou oxydé en présence d'oxygène. Entre 1918 et 1939, la déshydrogénation a pris le pas sur l'oxydation en raison de la production simultanée d'hydrogène. Plus tard, cependant, l'oxydation catalytique en phase vapeur de l'éthanol est devenue le procédé préféré, probablement en raison de la longue durée de vie du catalyseur et de la possibilité de récupérer de l'énergie [11].

✚ La Déshydrogénation de l'éthanol :

En premier travail sur la déshydrogénation de l'éthanol, publié dans 1886, l'éthanol passe à travers des tubes de verre à 260° C



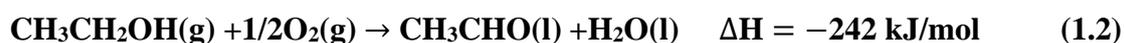
Des rendements améliorés sont obtenus en présence de catalyseurs tels que le platine, le cuivre ou des oxydes de zinc, de nickel ou de cobalt. Dans des brevets ultérieurs, des catalyseurs au zinc et au chrome, des oxydes de terres rares et des mélanges d'oxydes de cuivre et de chrome ont été signalés. Les quantités les plus faibles de produits de décomposition sont obtenues en utilisant des catalyseurs au cuivre. Cependant, une régénération fréquente des catalyseurs est nécessaire [10].

✚ Description du processus :

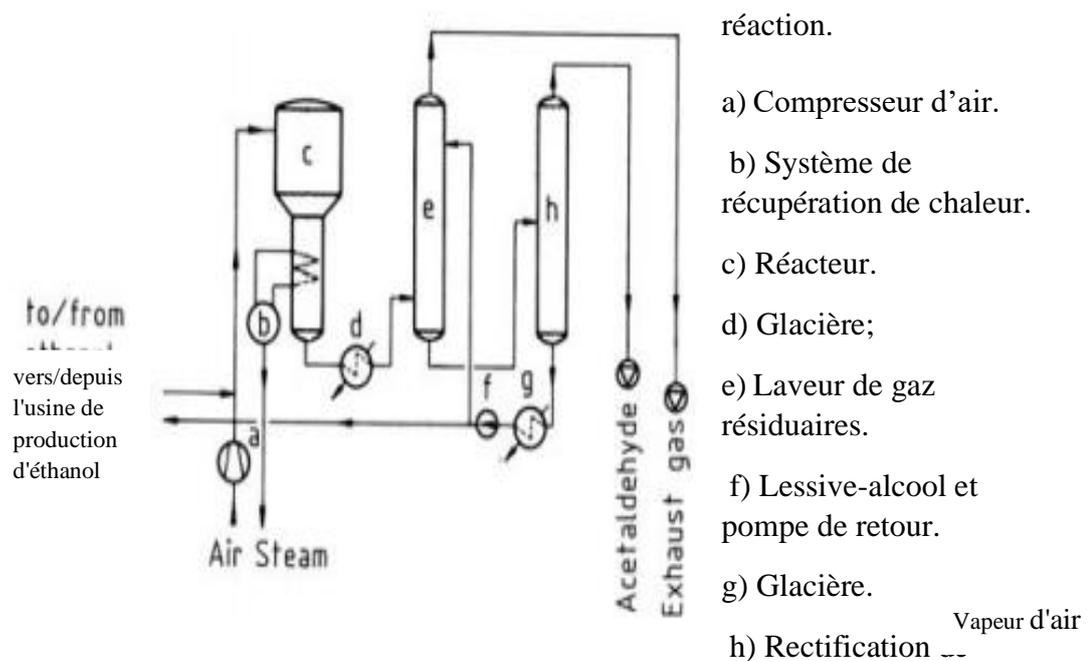
La vapeur d'éthanol est passée à 260-290 ° C sur un catalyseur constitué d'une éponge de cuivre ou de cuivre activé avec de l'oxyde de chrome dans un réacteur tubulaire. Une conversion de 25 à 50% par cycle est obtenue. En lavant avec de l'alcool et de l'eau, l'acétaldéhyde et l'éthanol sont séparés des gaz d'échappement, qui sont principalement de l'hydrogène. L'acétaldéhyde pur est obtenu par distillation; l'éthanol est séparé de l'eau et des produits à point d'ébullition plus élevé par distillation et retourne vers le réacteur. Le rendement final en acétaldéhyde est d'environ 90%. Les sous-produits comprennent l'acide butyrique, le crotonaldéhyde et l'acétate d'éthyle[11].

✚ Oxydation de l'éthanol :

L'oxydation de l'éthanol est la méthode de laboratoire la plus ancienne et la meilleure pour préparer l'acétaldéhyde. Dans le procédé commercial, l'éthanol est oxydé catalytiquement avec de l'oxygène (ou de l'air) en phase vapeur



Le cuivre, l'argent et leurs oxydes ou alliages sont les catalyseurs les plus fréquemment utilisés. Pour un exemple de processus d'oxydation et de déshydrogénation simultanée, voir **Procédé Veba-Chemie** (Figure 1. 3). L'éthanol est mélangé avec de l'air et passé sur un catalyseur à l'argent à 500 – 650°C La température dépend du rapport alcool / air et du débit du gaz à travers le catalyseur. La conversion de l'alcool varie entre 50 et 70% et le rendement est compris entre 97 et 99% selon les conditions de réaction. L'acétaldéhyde et l'alcool non converti sont éliminés du gaz résiduaire par lavage avec de l'alcool froid (e) et séparés par distillation fractionnée h); après concentration, l'alcool retourne dans le réacteur. La chaleur formée dans la réaction est utilisée pour la production de vapeur en utilisant un système de récupération de chaleur résiduelle immédiatement après la zone de



l'acétaldéhyde.

Figure 1.3 : Production d'acétaldéhyde par le procédé Veba-Chemie [11].

Les effluents gazeux se composent principalement d'azote, d'hydrogène, de méthane, de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone; il est brûlé sous forme de gaz pauvre à faible pouvoir calorifique dans les générateurs de vapeur. De petites quantités d'acide acétique sont obtenues comme sous-produit [11].

1.4. Catalyse hétérogène :

1.4.1. Généralités :

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

- ✓ Elle possède la plus grande importance industrielle en termes de volumes transformés.
- ✓ Le catalyseur est facilement séparable du milieu réactionnel et donc facilement recyclable.
- ✓ Le catalyseur est de manipulation aisée du point de vue pratique [12].

1.4.2. Définition de la catalyse hétérogène :

De nombreux procédés en raffinage et pétrochimie font appel à des catalyseurs hétérogènes supportés. Le rôle d'un catalyseur est d'abaisser les énergies d'activation des réactions chimiques thermodynamiquement possibles afin d'en augmenter la vitesse ou d'en modifier la sélectivité. Un catalyseur est dit hétérogène lorsque le catalyseur n'est pas miscible avec les réactifs, C'est le cas dans la majorité des procédés en raffinage ou les réactifs sont en phase liquide ou gazeuse et les catalyseurs en phase solide [13].

- ✓ On distingue deux types de réactions catalytiques selon que tous les réactifs et le catalyseur appartiennent, ou non, à une même phase (liquide, solide ou gazeuse) : La catalyse homogène dans laquelle le catalyseur et les réactifs occupent une même phase.
- ✓ La catalyse hétérogène dans laquelle les réactifs liquides ou gazeux réagissent et se transforment au contact d'un catalyseur solide. Ce processus nécessite l'adsorption préalable d'au moins un réactif à la surface du matériau actif.

1.4.3. Principe de la catalyse hétérogène :

La réaction de catalyse hétérogène se fait en réacteur ouvert, le catalyseur est fixe au milieu du réacteur et les réactifs circulent à un débit donné. Elle a lieu à la surface du catalyseur par l'intermédiaire de ses atomes de surface, engendrant ainsi les étapes élémentaires schématisées dans la figure I-5 et décrites comme suit :

- ❖ **L'étape de diffusion** : décrite par le déplacement des molécules réactives de la phase fluide vers la surface catalytique et inversement pour les molécules produites. La diffusion est un processus physique qui tend à égaliser les concentrations, elle est régie par la loi de Fick. La diffusion s'opère en deux étapes :
 - ✓ **La diffusion externe** qui consiste à faire accéder les molécules de la phase fluide à la surface externe du catalyseur.
 - ✓ **La diffusion interne** au cours de laquelle les molécules accèdent à la surface interne du catalyseur, c'est à dire à l'intérieur des pores du solide. Cette étape est plus ou moins complexe selon la forme et la taille des pores.
- ❖ **L'étape d'adsorption** qui se déroule au voisinage de la surface catalytique, il en résulte de nouvelles espèces chimiques plus réactives. Le processus d'adsorption se déroule en deux étapes :
 - ✓ **L'adsorption physique ou la physisorption** qui est une interaction physique due à des forces de Van Der Waas, elle est caractérisée par une chaleur d'adsorption très faible (0-40 kJ/mol) et une réversibilité parfaite. Son point d'intérêt est de réduire considérablement l'énergie d'activation de l'adsorption chimique subséquente.
 - ✓ **L'adsorption chimique ou la chimisorption** qui est une interaction chimique possédant les mêmes caractéristiques qu'une réaction chimique. Elle conduit à la formation de liaisons covalentes ou électro-covalentes entre la surface catalytique et l'entité adsorbée. Ce type d'adsorption peut-être réversible ou irréversible selon l'énergie de la liaison établie. La chimisorption diminue la hauteur de la barrière d'activation de la réaction et constitue une étape clé de la catalyse hétérogène. Des corrélations entre l'activité catalytique et les propriétés d'adsorption sont donc attendues.
- ❖ **La transformation chimique des espèces adsorbées** qui conduit aux produits de la réaction ; les entités formées lors de la chimisorption réagissent entre elles ou avec des espèces non adsorbées. Le mécanisme de l'acte catalytique en phase adsorbée est difficile à établir dans la mesure où on connaît mal la nature des complexes de surface issus de l'adsorption [14].

- ❖ **La désorption des produits** étape qui répond aux mêmes lois que l'adsorption. Elle doit se faire aisément pour permettre au catalyseur de se libérer pour continuer le parcours avec le reste des réactifs. Une forte adsorption des produits entraîne un effet inhibiteur, diminuant ainsi la performance du catalyseur [14].

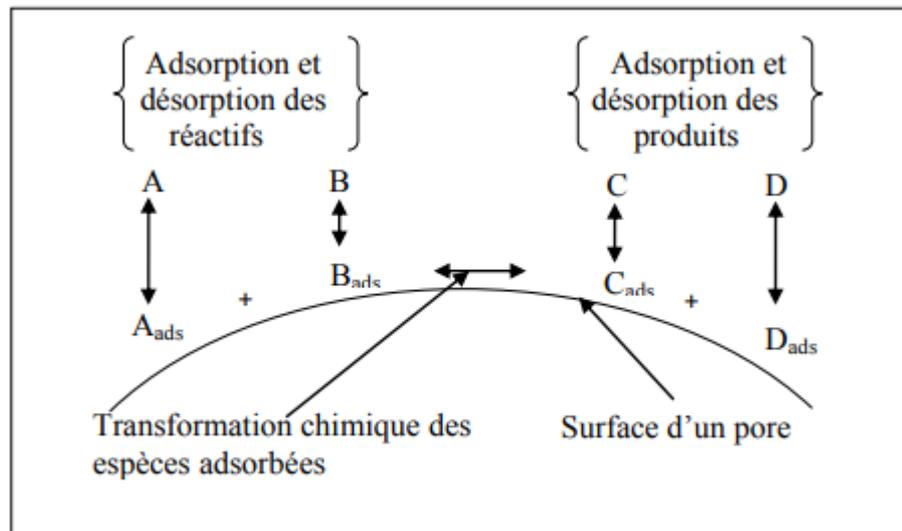


Figure 1.4 : Description de l'acte catalytique en catalyse hétérogène [14].

1.4.4. Catalyseurs massiques :

Le mode de fonctionnement des catalyseurs d'oxydation décrit par le mécanisme de Mars et Van Krevelen suppose une sensibilité à la structure. Celle-ci s'illustre en particulier par une influence de la nature des faces cristallines exposées sur la réactivité [104-107] et s'explique par le fait que les performances d'un système ne sont pas simplement gouvernées par sa surface spécifique. En catalyse d'oxydation, le caractère massique du catalyseur n'intervient pas uniquement pour son rôle dans la structuration des espèces actives en surface mais comme « réservoir » d'oxygène et d'électrons. C'est en particulier le cas si on considère la diffusion d'oxygène au sein du matériau lors de l'étape de ré-oxydation. Cela explique que les systèmes massiques aient une place particulière dans le domaine de la catalyse d'oxydation [14].

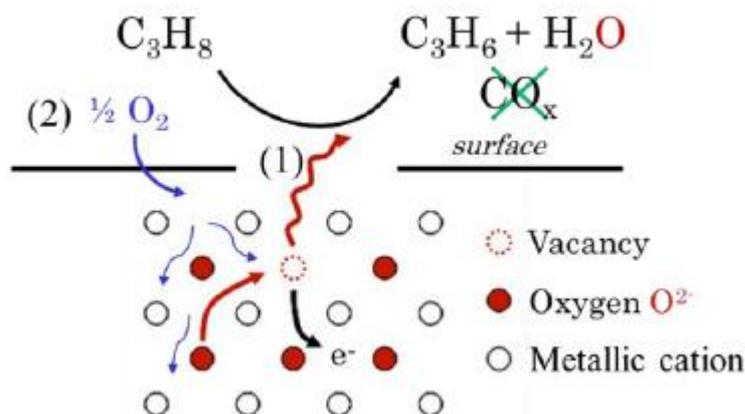


Figure 1.5 : schéma du mécanisme de Mars et Van Krevelen [16]

1.4.5. Catalyseurs supportés :

En catalyse hétérogène, supporter une phase active sur un oxyde de grande surface spécifique est l'approche la plus couramment suivie puisque la dispersion de la phase active permet d'optimiser l'accessibilité aux sites actifs. Cette approche est également répandue en catalyse d'oxydation, et de nombreux systèmes à base de vanadium déposé à la surface d'un support oxyde ont été étudiés.

L'imprégnation est la méthode de synthèse des catalyseurs d'oxyde de vanadium la plus utilisée pour une application à la réaction d'ODHP. La distribution et l'environnement de ces espèces vanadium en surface sont fortement dépendants des conditions de synthèse, du précurseur de vanadium, de la nature du support, de leur interaction mutuelle et du taux de recouvrement. De cette façon, différents types d'espèces vanadium peuvent se former à la surface du support (Figure 1.6).

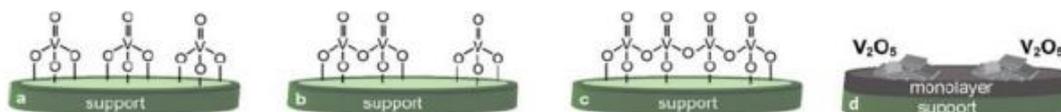


Figure 1.6 : Structures des entités vanadium supportées en fonction du taux de recouvrement [15].

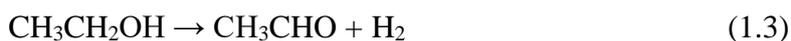
L'augmentation de la charge en élément de transition déposé en surface fait généralement évoluer la nucléarité des sites. De faibles taux de recouvrement ($< 8 \text{ V nm}^{-2}$ et $< 2 \text{ V nm}^{-2}$ sur SiO_2) conduisent préférentiellement à des espèces VO_4 isolées (Figure 1-6 a), alors qu'à de plus hauts taux de recouvrement est rapportée la formation

de dimères (Figure I.6 b) ou d'entités polynucléaires isolées (Figure 1-6 c). Enfin pour des teneurs supérieures à celle nécessaire à la formation d'une monocouche, la croissance de nanoparticules de V_2O_5 est observée (Figure 1-6 d). Ces espèces disposent de trois types d'atomes d'oxygène distincts : les atomes d'oxygène des groupements vanales ($V=O$), les atomes d'oxygène pontants ($VO-V$) et enfin les atomes d'oxygène liant le cation au support ($V-O$ -support) [15].

1.5. La déshydrogénation de l'éthanol en acétaldéhyde :

L'éthanol est un composé thermodynamiquement instable et volatil, qui se transforme très rapidement en acétaldéhyde et éthylène. Nous avons choisi l'éthanol comme molécule modèle pour la caractérisation des propriétés acido-basiques dans le but de comprendre la formation des composés organiques et gazeux (CO , CO_2 , CH_4) obtenus dans la réaction de vaporeformage d'éthanol.

L'éthanol peut se déshydrogéner en acétaldéhyde (CH_3CHO) (1.3) et/ou se déshydrater en éthylène (C_2H_4) (1.4). Il peut également se décomposer en CO , CH_4 et H_2 (1.5). La formation de diéthyléther (1.6) provenant de la déshydratation de l'éthanol puis couplage peut être observée.



L'activité et la sélectivité des réactions citées ci-dessus dépendent de la nature des catalyseurs et des supports (acidité, basicité, propriétés redox) ainsi que de la température. Les principaux travaux de la littérature consistent à suivre l'adsorption de l'éthanol sur les oxydes par spectroscopie IR couplée [16]

Partie B : Les principaux travaux sur les catalyseurs Vanadium/oxyde de silicium dans la conversion de l'éthanol en acétaldéhyde :

A cette partie, nous avons étudié un groupe d'articles et les résultats obtenus dans la conversion de l'éthanol en utilisant différents de catalyseurs.

Commençons d'abordé par Autthanit, C et al [17]. Les performances catalytiques de différents catalyseurs VO_x/SBA-15 obtenus par des méthodes sol-gel et hydrothermales ont été étudiées pour la déshydrogénation non oxydante de l'éthanol et la déshydrogénation oxydante dans la plage de température de 150 à 400 °C. Il a été constaté qu'une variation dans l'espèce VO_x avec une basicité différente, en particulier une basicité faible, influençait la performance catalytique des deux réactions.

Les quantités d'espèces de VO_x monomères à oligomères et de sites basiques dépendent de la méthode de préparation des catalyseurs. En outre, les quantités d'espèces VO_x isolées ou monomériques (V = O) dans les catalyseurs obtenus par méthode hydrothermale sont plus élevées que celles obtenues par méthode sol-gel, et plus intéressant, ont fourni une sélectivité inhabituellement élevée envers l'acétaldéhyde. Il apparaît que le catalyseur V-Zr-La/SBA-15-HT présentait l'activité catalytique la plus élevée avec une conversion de 80 % de l'éthanol et une sélectivité en acétaldéhyde (48 %) pour obtenir le rendement en acétaldéhyde d'environ. 38 % à 400 °C en déshydrogénation non oxydante et 98 % de conversion de sélectivité en éthanol et en acétaldéhyde (41 %), ce qui donne un rendement en acétaldéhyde d'env. 40% à plus basse température (300 °C) en déshydrogénation oxydante. La présence d'oxygène favorise la vitesse de la voie de réaction de déshydrogénation sur ces catalyseurs. Par conséquent, on peut conclure que l'activité catalytique ne doit pas dépendre totalement des sites basiques du catalyseur.

L'utilisation, des espèces de vanadium, en particulier les espèces V⁴⁺ (comme déduit des données XPS) qui se composaient de V = O espèces VO_x monomériques isolées ainsi que la basicité du catalyseur ont joué un rôle plus important dans la déshydrogénation non oxydante et la déshydrogénation oxydante de l'éthanol à l'acétaldéhyde.

Tresatayawed, A et al [18] dans leur étude ont trouvé ce qui suit: le catalyseur WO₃/TiO₂-SV est prometteur pour la déshydratation de l'éthanol en éthylène et en DEE

ayant le taux d'éthylène le plus élevé de 77% à 400°C et le rendement le plus élevé de 26% à 250°C. Il a montré que la méthode la plus efficace pour synthétiser le support TiO₂ était la méthode solvothermique en raison de la forte acidité et de la surface spécifique. Il convient de noter que le TiO₂-SV lui-même a également donné le rendement le plus élevé en acétaldéhyde à 48% à 350°C. Ce support peut être potentiellement utilisé comme support d'un catalyseur de déshydrogénation de l'éthanol en acétaldéhyde.

D'autre part Pavel et al [19], montrent dans leur étude des catalyseurs VO_x/ZrO₂ préparés par imprégnation à l'humidité naissante sur ZrO₂ amorphe, à base de Zr(OH)₄, tous les catalyseurs VO_x/ZrO₂ présentent une sélectivité très élevée pour l'acétaldéhyde (supérieure à 90 % dans tous les cas). La conversion de l'éthanol et la sélectivité envers les produits majeurs de la déshydrogénation oxydante de l'éthanol dans le réacteur de l'usine pilote en fonction du temps sur le courant varie dans l'expérience à long terme dans les conditions différents.

Marcos et al [20], ont étudié sur la conversion de l'éthanol en 1-butanol le rendement obtenu est de 25,4 % et une sélectivité de 32 % dans la phase condensée en utilisant un oxyde métallique mixte de cuivre comme catalyseur après 5 h de réaction à 350 °C, atteignant une conversion d'éthanol de 79,6 %. Le modèle de réponse de surface a été appliqué pour obtenir les meilleures conditions de réaction en fonction du temps de réaction, de la température et de la charge de catalyseur. Cela a montré que le temps de réaction est la variable la plus importante pour la réaction

Les silices mésoporeuses ordonnées contenant du vanadium avec une structure MCM-41 de 0,09-0,9 en masse de V préparés par la méthode d'échange d'ions sont des catalyseurs actifs pour l'oxydation de l'éthanol en phase gazeuse en présence d'oxygène. La réaction suit un réseau réactionnel consécutif parallèle où l'acétaldéhyde est le principal produit primaire et le CO₂ se forme par oxydation de l'éthanol et de l'acétaldéhyde. Pour cette raison la production de l'acétaldéhyde passe par un maximum à 673 K lors de la modification de la température de réaction [21]

De nouveaux catalyseurs à base de V, des matériaux de silice poreuse dopés au vanadium (V-SiO₂), ont été préparés avec succès par une méthode synthétique simple en un seul pot pour la déshydrogénation du propane (PDH). Les relations structure-activité du V-SiO₂ avec différentes teneurs en vanadium ont été bien élucidées grâce à plusieurs techniques de caractérisation de pointe. Les résultats indiquent que les espèces de vanadium sont fortement dispersées dans les canaux des matériaux de silice poreuse, et que les espèces V monomériques et faiblement polymérisées sont les principaux sites actifs pour la réaction PDH. Les catalyseurs V-SiO₂ avec un dopage modéré au vanadium présentent une structure mésoporeuse avec une surface spécifique élevée et un grand volume de pores, tandis qu'un dopage trop élevé au vanadium perturbera la structure mésoporeuse en raison de la formation de cristallites V₂O₅. Tel qu'il a été montré par Ping Hu et al. [22]

CHAPITRE 2

Partie expérimentale

2.1. Consommables :

2.1.1. Produits chimiques et réactifs :

Le tableau suivant représente les réactifs chimiques et la marque de chaque réactif.

Produit	Marque
Acide chlorhydrique HCl (36,5-38%)	SIGMA-ALDRICH
Hydroxyde de sodium NaOH (98-100,5%)	SIGMA-ALDRICH
Glycerol (99,5%)	AnalaR
Ethanol (99,8%)	PANREAC
Vanadate d'ammonium $\text{NH}_4 \text{VO}_3$	BIOCHEM

2.2. Techniques de caractérisations :

2.2.1. Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X est une technique d'identification et de caractérisation de la structure cristalline des matériaux. Elle permet de mesurer avec précision les distances $d(hkl)$ entre les différents plans cristallins (hkl) d'un cristal, à partir de la mesure des angles de déviation 2θ d'un faisceau de rayons X incident. L'appareillage comprend un générateur de haute tension (60kV maximum), courant (60 mA maximum), un tube à RX (anticathode cuivre, molybdène, cobalt...), un détecteur CCD et logiciel chargé de piloter le goniomètre et d'enregistrer les diffractogrammes Intensité en fonction de (2θ) . L'échantillon est préparé sous la forme d'une poudre aplanie dans une coupelle, ou bien sous la forme d'une plaquette solide plate. On envoie des rayons X sur cet échantillon, et un détecteur fait le tour de l'échantillon pour mesurer l'intensité des rayons X selon la direction. Pour des raisons pratiques, on fait tourner l'échantillon en même temps, ou éventuellement on fait tourner le tube produisant les rayons X.

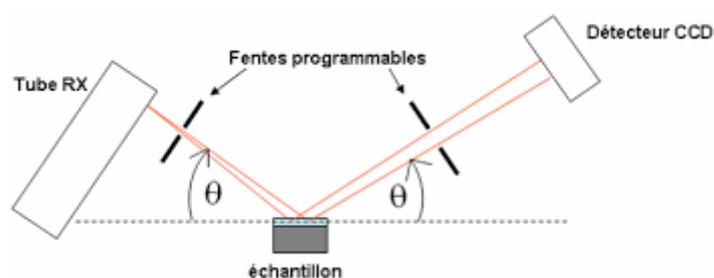


Figure 2.1 : Diffractomètre des rayons X

Des mesures de diffraction des rayons X des échantillons ont été effectuées par le diffractomètre Philips (Pays-Bas) «X'PERT PRO MPD». Des balayages radiaux d'intensité en fonction de l'angle de diffusion (2θ) ont été enregistrés entre 20° et 95° avec une vitesse de balayage de $5^\circ/\text{min}$ en utilisant un rayonnement $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406\text{\AA}$) à une tension de fonctionnement de 45kV et un courant de filament de 40mA.

2.2.2. Microanalyse X couplée au microscope électronique à balayage

Le Microscope électronique à balayage de haute résolution JEOL JSM-7610FPlus du CRTSE-Alger (**Figure 1.2**) Qualifié par un spectromètre à rayons X à dispersion d'énergie de type SDD EDA-X, USA) BRUKER Quanta X Flash 6 / 10.



Figure 2.2: Microscopie électronique à balayage JEOL JSM-7610FPlus (CRTSE)

Le MEB est une technique de microscopie électronique qui par balayage de l'échantillon par un faisceau d'électrons est capable de produire des images de la surface d'un échantillon permettant d'observer la morphologie et la taille des pores. La spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX) permet la détermination de la composition chimique de la surface examinée. MEB haut de gamme pour les nanotechnologies, les sciences des matériaux, la biologie, la Cryo-microscopie, la lithographie, et les analyses de composition. La grande chambre objet accepte des échantillons jusqu'à 200 mm de diamètre. Ainsi, il peut atteindre l'ultra haute résolution avec une large gamme de courant de faisceau (1pA à plus de 400 nA), couvrant tous types d'applications. Le JSM-7610Fplus a un grandissement réel de $\times 1.000.000$ avec une résolution de 0,8 nm et une stabilité incomparable, permettant l'observation de morphologies d'extrême surface.

2.2.3. Réflectance totale atténuée (FTIR-ATR)

L'ATR est une méthode d'échantillonnage qui tire profit des propriétés physiques de la lumière pour obtenir des informations sur la composition et la structure de l'échantillon analysé. L'ATR est l'une des technologies d'échantillonnage les plus couramment utilisées en spectroscopie FTIR.



Figure 2.3 : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR/ATR)
Thermo Nicolet NEXUS 670

Cet usage généralisé s'explique par sa capacité à analyser des échantillons solides et liquides sans aucune préparation. Les spectres d'absorption ont été réalisés dans le domaine du moyen infrarouge, correspondant à des nombres d'onde ($\nu = 1/\lambda$) compris entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1}). Nos analyses ont été effectués sur un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier-ATR type **Thermo Nicolet NEXUS 670**

2.2.4. Microscope optique :

Le microscope optique nous permet d'observer des échantillons invisibles à l'œil humain ou difficilement observables. Il se base sur les lentilles pour obtenir une image agrandie de ces échantillons. Le microscope optique est composé de deux lentilles (figure 2.5) :

L'objectif : l'image est plus grande que l'objet s'il est situé à une distance focale inférieure au double de la distance focale de l'objectif. Cette lentille fonctionne donc comme une lentille convergente.

L'oculaire : il est placé de façon à savoir un meilleur confort visuel.

A la différence de la microscopie optique classique, aucun plan d'analyse ne peut être défini en microscopie en champ proche. Cette particularité propre à toute microscopie à sonde locale interdit la définition d'un critère de résolution standard.

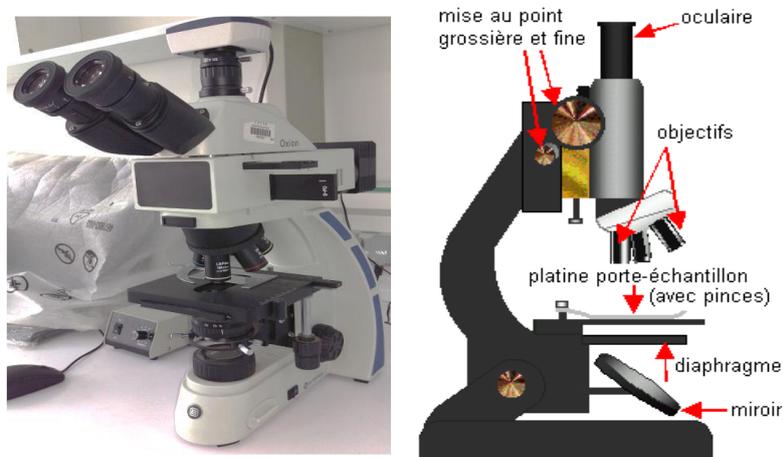


Figure 2.4: Microscope optique « Euromex Oxion OX. 3030 » du CRTSE

2.2.5. Chromatographie 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 , N_2 , H_2 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 [23].

2.3. Protocole expérimental :

2.3.1. Origine de la matière première :

La matière première utilisée pour la synthèse de gel de silice est un rejet de fluide de coupe appelé « slurry » généré à l'amont du processus photovoltaïque à partir du procédé de découpe de lingot du silicium multicristallin en fines plaquettes par la technique de scie à fil. Le principe de cette technique consiste à utiliser un fil en acier de diamètre de l'ordre de 0,2 mm fourni par une bobine émettrice enroulé plusieurs centaines de fois sur quatre guide-fils formant ainsi une nappe comme schématisé sur la figure 2.5 . Ce fil, entraîné à une vitesse d'une dizaine de mètres par seconde (10 m/sec) sert de véhicule à un mélange d'huile et d'abrasif composé de (50Kg de SiC + 50Kg de PEG) (appelé « *slurry* ») déversé sur la nappe qui coupe et rode les briquettes de silicium qui traverse la nappe. [24], [25].

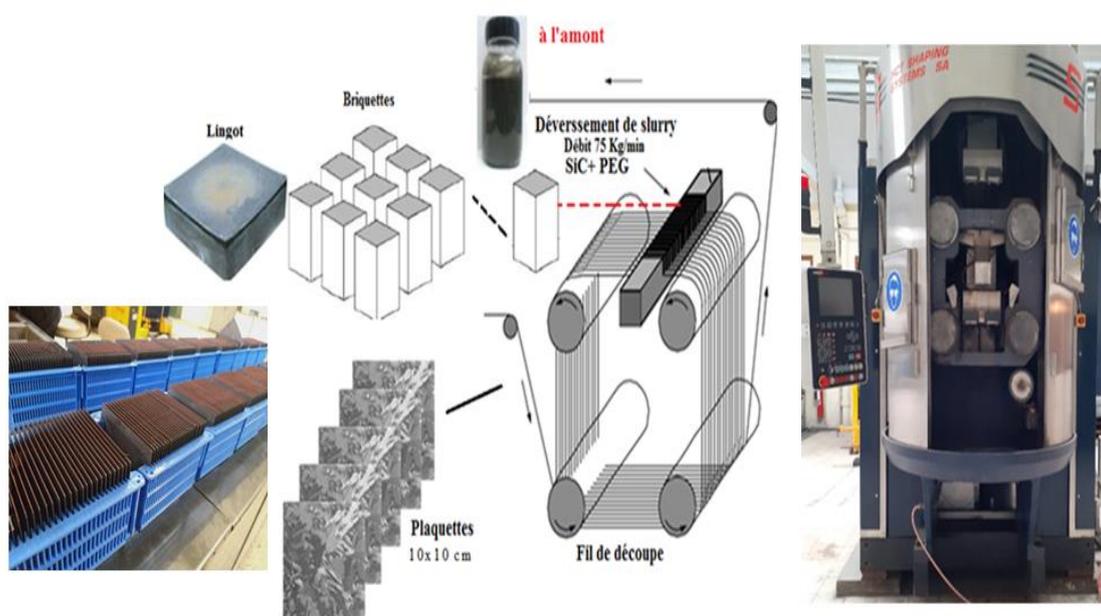


Figure 2.5 : Technique et Schéma de principe d'une scie à fil de découpe de lingot du silicium multi-cristallin (CRTSE) en fines plaquettes.

2.3.2. Composition de la matière première « fluide de coupe »

Un bain de *slurry* (contenant 100 kg) peut découper jusqu'à 26 assemblages de 101,5 x 101,5 (environ 6 découpes). Un lingot donne 4000 plaquettes en moyenne (figure 2.6). La densité du *slurry* augmente au fur et à mesure de la découpe puisqu'il se charge en fine particules de silicium (densité : 2,33). A la fin de la découpe, on obtient des bains usés sales du *slurry* composés de deux phases, une phase liquide « le fluide de coupe » et une phase solide composée du SiC usagé, du silicium, du SiO₂ et des fragments métalliques (Fe, Cu, Zn, Cr.....) issus de multi fils d'acier utilisés pour le sciage (figure 2.6).

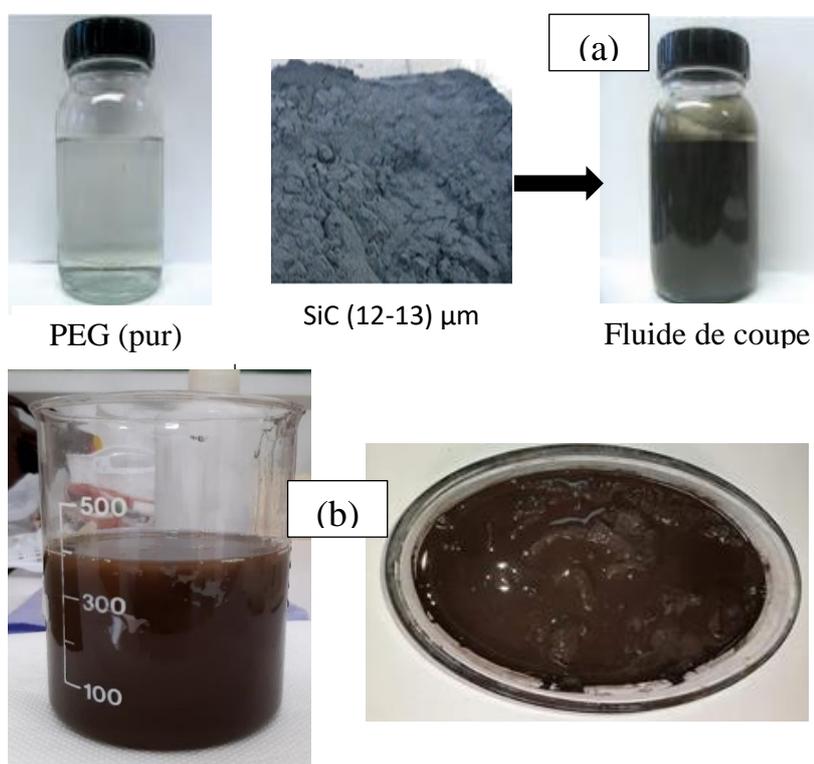


Figure 2.6 : Fluide de coupe (a) « neuf » et (b) après sciage « usagé »

Dans cette étude nous nous intéresserons qu'à la phase solide « sédiment » dont le silicium représente une source de matière première pour la synthèse de particules de silice.

L'étape de la séparation des phases ont été réalisées par extraction liquide-liquide sur solvant (acétone) suivi d'une distillation [25], [26].



Figure 2.7: Phase solide ($\text{SiC} + \text{Si} + \text{SiO}_2 + \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Cr}, \text{Zn} \dots\dots\dots$)

2.3.3. Purification de la matière première :

2.3.3.1. Lavage avec de l'eau :

Des opérations de lavage successifs avec de l'eau sous agitation mécanique ont été réalisées afin d'éliminer les impuretés, les matières en suspensions ainsi que des traces de PEG restants après l'étape d'extraction liquide-liquide. L'étape de lavage a été suivie d'une décantation, filtration sous vide à l'aide d'une membrane en nitrate de cellulose ($0,45\mu\text{m}$) puis séchage à l'étuve à 105°C .

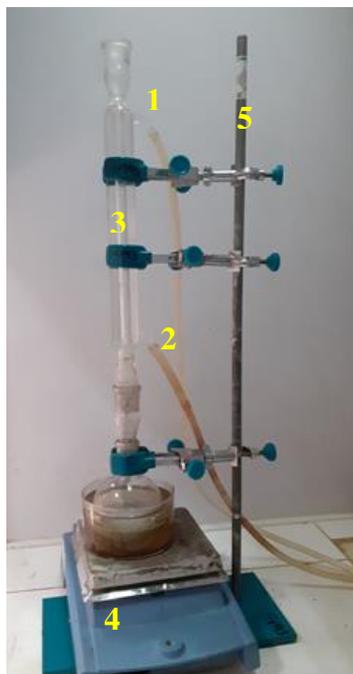
2.3.3.2. Lavage acide (lixiviation)

Cette étape a été réalisée afin d'éliminer les fragments métalliques, en particulier le fer qui se trouve en grande quantité par rapport aux autres impuretés métalliques (Cu, Zn, Ni, Cr...).

Les principaux paramètres affectants l'efficacité de dissolution du fer sont le temps, la température, la concentration en HCl et le rapport HCl-sédiment. Les conditions optimales ont été choisies selon des travaux réalisés ultérieurement [27],[26]. Les expériences ont été effectuées à une température optimale de 60°C , une concentration en HCl de 2M, un rapport HCl/sédiment de 3:1 pendant une durée de 120min à 150 rpm/min. Ces réactions ont été réalisées dans un montage sous reflux afin de minimiser les pertes en matière, comme schématisé sur la figure 2.8

En fin de réaction, un lavage successif avec de l'eau a été réalisé

Jusqu'à la neutralisation (pH~7), suivi des étapes de filtration sous vide (membrane 0,22 μ) puis séchage à 105°C.



- 1 : sortie d'eau
- 2 : entrée d'eau
- 3 : réfrigérant à boules
- 4 : plaque chauffant avec agitation
- 5 : potence

Figure 2.8: Montage sous reflux de lixiviation.

2.3.4. Synthèse du support à base de la silice :

L'obtention de gel de silice à partir du mélange de poudre (SiC+Si) est réalisée en deux étapes :

- Attaque alcaline du silicium conduisant à un Sol de silice
- Déstabilisation de Sol de silice obtenu par un acide pour former le Gel.

Le gel de silice a été synthétisé par la méthode Sol-Gel selon le principe de Stöber [28]

2.3.4.1 Préparation du précurseur Sol-Gel :

Après élimination des fragments métalliques, la poudre composée de (SiC + Si) a été utilisée comme matière première pour la préparation des solutions de Na₂SiO₃ par dissolution alcaline du silicium dans un bain d'hydroxyde de sodium (NaOH) à chaud. Cette étape va nous permettre d'une part, la préparation du précurseur Na₂SiO₃ et simultanément le recyclage du SiC.

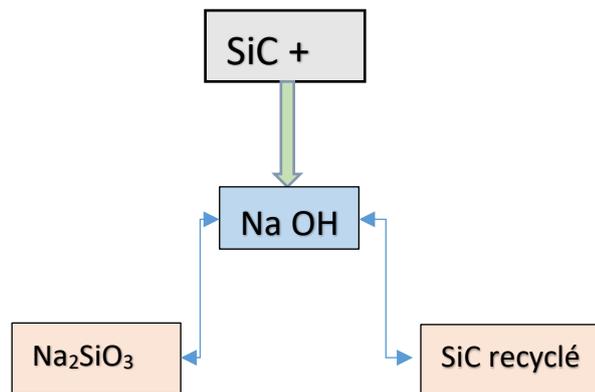


Figure 2.9 : Schéma d'un montage sous reflux de dissolution alcaline du silicium

le protocole schématisé sur la Figure 2.9. Il ressort des essais préliminaires que la formation du Sol dépend de la durée d'attaque, la température de la réaction et le rapport NaOH/SiO_2 . En accord avec la bibliographie [26], [29] pour un volume donné on a fait disperser une quantité donnée de poudre ($\text{SiC} + \text{Si}$) pour des rapports massique ($\text{NaOH} / \text{silicium}$) entre 1,4 et 1,8, la température entre 80 et 110°C et le temps entre 180 et 240min. La détermination de la concentration de la silice résiduelle dans la solution de silicate de sodium a été mesurée à l'aide d'un photomètre Hanna (HI83399) en utilisant des réactifs commerciaux gamme 0,00 à 2 mg/l à une longueur d'onde de 610 nm selon la méthode ASTM D 859.

2.3.4.2 Synthèse du support à base de silice par procédé Sol-Gel

Nous nous proposons d'analyser et de discuter dans cette partie, des effets de deux paramètres susceptibles d'influencer la texture des gels obtenus. Il s'agit essentiellement du mode de séchage et du pH de déstabilisation du sol.

La solution de Na_2SiO_3 de $\text{pH} \approx 13,50$ ainsi préparée a été utilisée comme précurseur pour la fabrication de gels de silice. Ce dernier a été obtenu par la mise en solution du précurseur qui va subir une réaction d'hydrolyse puis condensation dans un milieu catalysé par de l'acide chlorhydrique (HCl). La réaction a été réalisée par l'ajout progressif de HCl 20% (v) dans une solution de Na_2SiO_3 sous forte agitation [26]. La réaction de transition Sol en Gel a été suivie en fonction du pH (du pH basique

jusqu'au pH acide) dans un intervalle de température compris entre [65-75]°C. Le pH a été suivi en continu à l'aide d'un pH-mètre (Hanna) fonctionnant avec une électrode en verre et la température a été maintenue constante dans son intervalle à l'aide d'un agitateur magnétique muni d'un régulateur de température (figure 2.10)

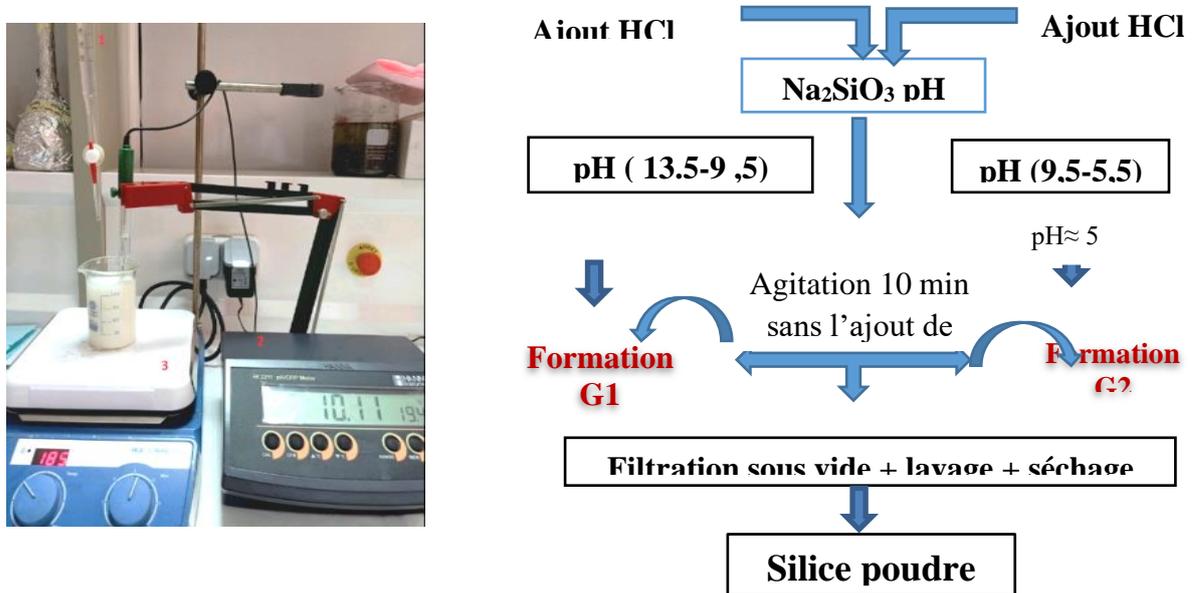


Figure 2.10 : Transition Sol-Gel et formation de gel de silice

- Dans la 1^{ère} étape : une solution d'HCl de 20% (v) a été ajoutée par titrage jusqu'à formation de gel à pH basique « G1 ».
- Dans la 2^{ème} étape, une solution d'HCl de 20% (v) a été ajoutée par titrage jusqu'à la formation d'un gel à pH moyennement basique « G2 ».

Après chaque formation de gel, l'agitation a été poursuivie pendant 10min sans l'ajout du HCl. Le gel humide a été séparé par filtration sous vide puis a été vieilli pendant 24 h à température ambiante (séchage lent). Après 24h, la suspension de gel de silice humide préparée a été lavée soigneusement avec de l'eau distillée pour éliminer les impuretés et les chlorures résiduels. Un test avec du nitrate d'argent (0,1 N AgNO₃) a été effectué jusqu'à ce qu'elle ait une réaction négative avec les ions chlorures. La silice propre a été séchée à 60°C pendant 12 h et le produit a été stocké dans un dessiccateur sous vide.

2.3.4.3. Calcination :

La poudre de silice sec ainsi obtenu a subi un traitement thermique dans un four à moufle à 500°C pendant 5h avec une vitesse de 5°/min (figure 2.11) [28].

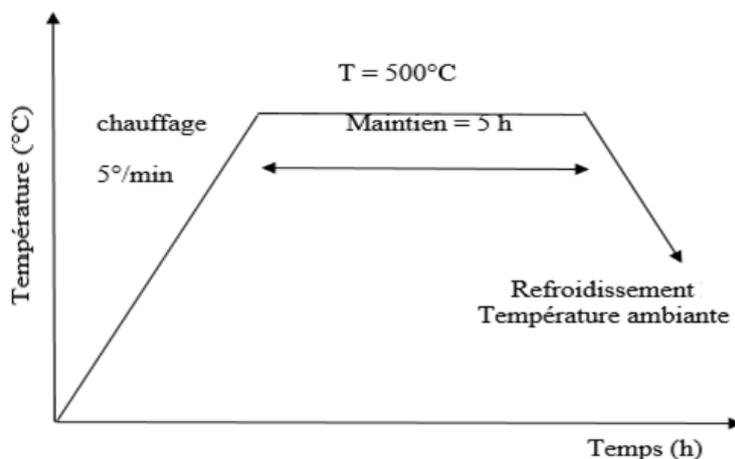


Figure 2.11 : Cycle de traitement thermique de la silice [28] .

2.2.5. Synthèse des catalyseurs VO_x/SiO₂ :

2.2.5.1. Mode opératoire :

Les matériaux contenant 2%, 4% et 8% du vanadium (VO_x) sont préparés à la température ambiante (20 °C) sous une agitation forte par le biais d'une imprégnation à voix humide de gel de silice en tant que support avec la quantité appropriée du métavanadate d'ammonium NH₄VO₃ dissoute dans l'eau distillé (10ml) qui a été placé dans un bain d'huile de 80°C pendant un moment jusqu'à obtenir un phase homogène ,en laissant l'agitation quelques minutes pour contact , on met la solution dans le bain de sable pour fournir un chauffage uniforme, on obtient un pate mouillé . L'échantillon est séché à 100°C pendant 3h ensuite calciné à 500 °C avec une montée de 5°C/min pendant 5 h sous flux d'air.

2.2.5.2. Tests Catalytiques :

✓ 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 2.12 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 35°C et dans lequel arrive un gaz vecteur inerte (diazote) à la pression atmosphérique. Le débit d'azote de 0.02 l/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 catalyseur utilisé pour chaque test est de 10 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.

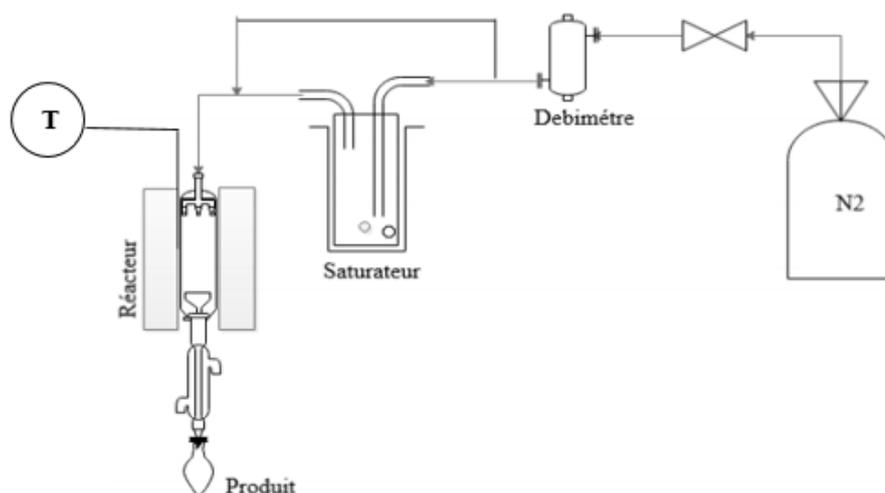


Figure 2.12 : Schéma du dispositif expérimental

2.2.6. Analyse de Produits :

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

a) Analyse Par CPG :

SHIMADZU GC-17A équipé d'une colonne OV 17 01.CB 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 2.2.

Tableau 2.2 : Conditions d'analyse en CPG SHIMADZU GC-17

Température de l'injecteur	225 °C
Colonne	OV 17 01.CB
Température de la colonne	30°C
Gaz vecteur (pression)	He; 30mL/min; 40Kpa
Température du détecteur FID	250 °C
Durée d'une analyse chromatographique	5 minutes dans des conditions isothermes à 30 °C.

2.2.7. Traitement des résultats des tests catalytiques:

Le traitement des données obtenues durant un test catalyseur consiste aux calculs de la conversion d'éthanol et sélectivité de produit de réaction.

La conversion d'éthanol et sélectivité en produit ont été calculés comme suit :

$$\text{Taux Conversion(\%)} = \left(\frac{\text{mols d'éthanol réagi}}{\text{mols d'éthanol introduites}} \right) \times 100 \quad (1.1)$$

$$\text{Sélectivité (\%)} = \left(\frac{\text{mols de mol dans le produit}}{\text{mols de mol dans d'éthanol a réagi}} \right) \times 100 \quad (1.2)$$

CHAPITRE 3

Résultats & discussion

3.1. Composition de la matière première :

Les observations au MEB et au microscope optique (figure 3.1), des particules de silicium et de SiC dans le mélange de poudre montrent que les grains de SiC (de taille moyenne de 12 μm) sont recouverts de petits copeaux de silicium de l'ordre du micron. Les grains de SiC ont une taille moyenne aux alentours de 12 μm , les petites tailles sont de l'ordre de 5 μm tandis que les plus grosses particules tendent vers 20 μm . Les morphologies intrinsèquement irrégulières des particules de silicium avec une distribution de taille tombant dans une large gamme allant du micromètre (0,7 $\sim \mu\text{m}$) au submicromètre (200 nm) existent. La plupart des fines particules de silicium sont soit agglomérées ou adhèrent à la surface de SiC.

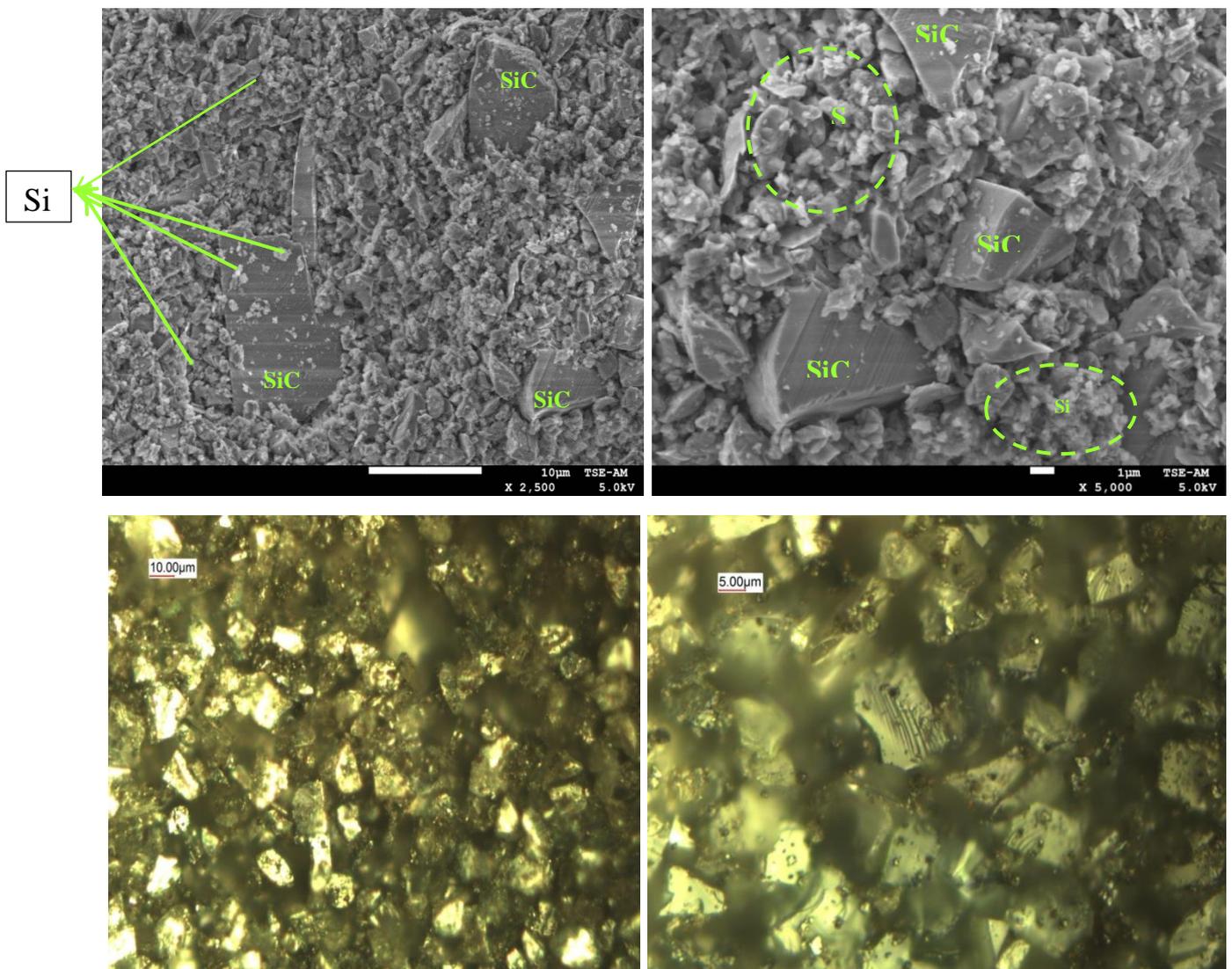


Figure 3.1: Les observations au MEB et au microscope optique des particules de silicium et de SiC

3.2. Elimination des fragments métalliques :

Après lixiviation avec HCl, une couleur jaune vert du surnageant a été obtenue pour un temps d'attaque de 120 min pour un $\text{pH} \approx 1$ (figure 3.2).



Figure 3.2 : Filtration sous vide après lixiviation avec HCl.

Dans des solutions aqueuses, l'état et la stabilité des ions métalliques dépendent fortement du potentiel et de la valeur du pH. Selon Jiangshan et al [27] le diagramme de prédominance potentiel-pH du système Fe-Cl-H₂O (figure 3.3), illustre clairement les conditions thermodynamiques de lixiviation en hydrométallurgie.

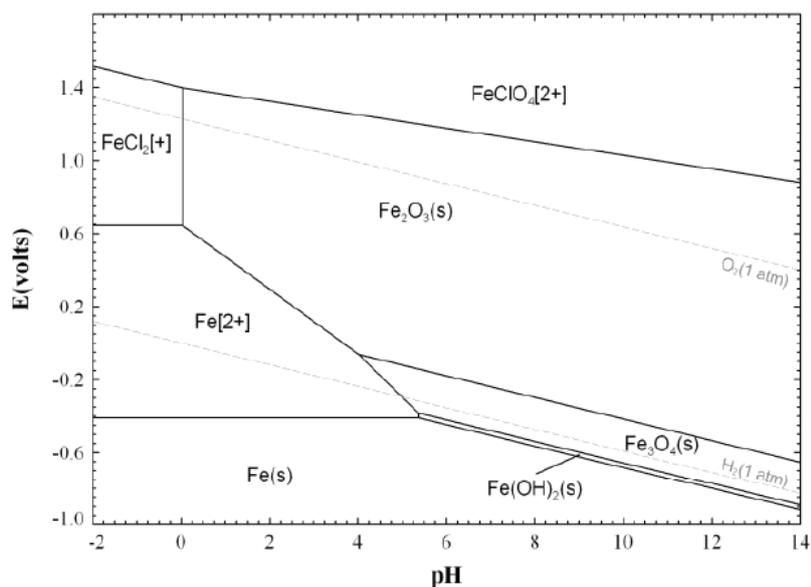


Figure 3.3 : Diagramme pH-potential du système Fe-Cl-H₂O [27]

Il montre que tous les espèces Fe, FeO, Fe₃O₄ et Fe₂O₃ peuvent réagir avec HCl [27]. Néanmoins, l'état de l'ion Fe dépend de la teneur relative en Fe et en Fe³⁺. Les principales réactions peuvent avoir lieu sont répertoriées comme suit:



Une analyse par DRX a été réalisée avant et après lixiviation, les diagrammes illustrés sur la figure 3.4 révèle la présence de quatre (04) phases cristallines SiC, silicium, fragments métalliques et le dioxyde de silicium.

Le diagramme DRX représenté sur la figure.4.3, montre que les phases cristallines principales dans le mélange de poudre sont constituées du Silicium, SiC et (FeO et FexOy). Un pic intense à 28,42° et des pics de moyennes intensités à 47,32°, 56,19°, 69,12°, 76,41° et 88,03° peuvent être attribués aux plans cristallins (111), (022), (131), (040), (133) et (242) de silicium cubique, respectivement (*fiche PDFN° 01-078-2500*). Des profils XRD de SiC sont également observés, des pics de SiC sont situés à 2θ = 35,62°, 34,08°, 38,14°, 60,00° et 71,82°, 41,40°, 65,65° peuvent être attribués au (006), (101), (103), (108), (116) (104) et (109) respectivement (*fiche PDF N ° 98-002-4169*). Ainsi, on constate également la présence des traces de SiO₂ et (FeO et FexOy). La majorité des fragments métalliques est composée de fer et ses oxydes, le Cu, Zn, Cr, Ni se trouve sous forme d'impuretés en très faible pourcentage. Tandis que le SiO₂ se forme naturellement sous forme d'oxyde natif sur la surface des particules du silicium en contact de l'air ou dans un milieu aqueux.

En outre, le diagramme illustré en couleur bleue montre clairement la disparition des pics correspondants à la phase cristalline dédiée aux fragments métalliques, ce qui confirme leurs dissolutions efficaces par l'HCl.

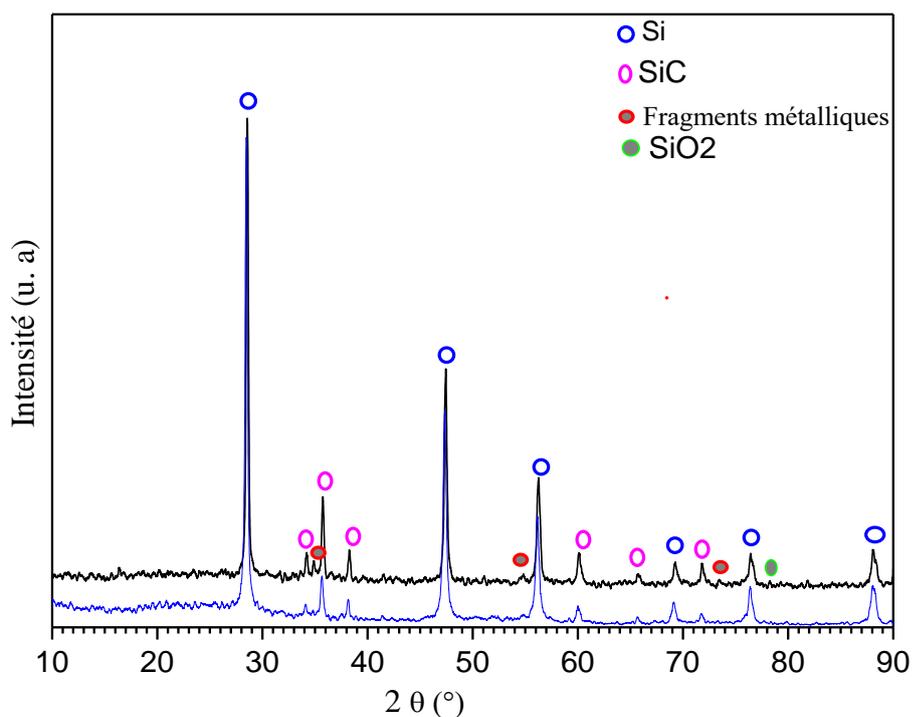


Figure 3.4: Diagramme DRX de mélange de poudre avant et après lixiviation.

L'analyse ponctuelle par spectrométrie EDX nous a permis également d'identifier clairement les éléments présents dans la poudre après lixiviation, comme nous pouvons le voir sur la figure 3.5.

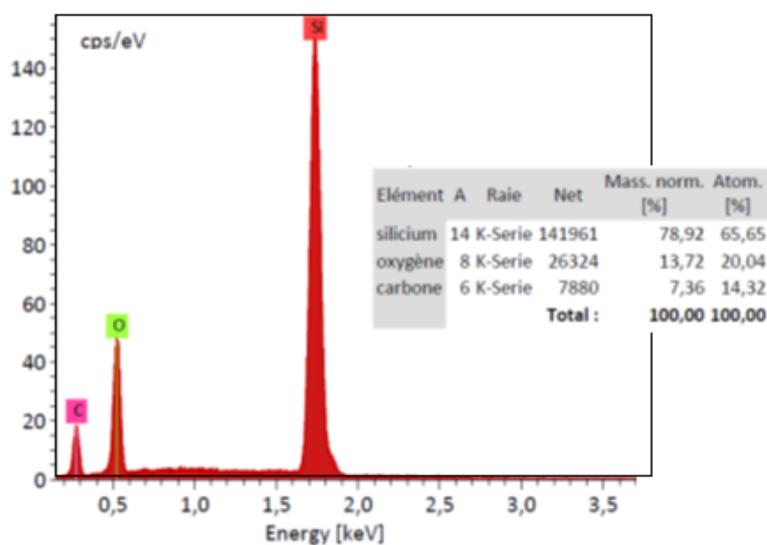


Figure 3.5 : Microanalyse EDS de mélange de poudre (SiC+Si).

3.3. Synthèse du précurseur Na_2SiO_3 :

Le silicium présent dans la poudre ($\text{SiC} + \text{Si}$) a été traité avec du NaOH pour produire une solution de Na_2SiO_3 .

La réaction de dissolution alcaline du silicium dans du NaOH a été réalisée en fonction de la température dans un intervalle compris entre $[80 \text{ et } 110]^\circ\text{C}$ pendant 240min sous agitation constante de 300rpm/min. On a constaté que la dissolution du silicium ne commence à prendre effet qu'au-delà de 60°C , la réaction est caractérisée par un dégagement intense d'hydrogène gazeux. Après refroidissement et filtration sous vide en utilisant une membrane en nitrate de cellulose ($0,45\mu\text{m}$), on obtient une solution de Na_2SiO_3 de pH très basique aux alentours de 13.56 plus un résidu qui est le SiC recyclé (figure 3.6). Le tableau 2.1 donne les caractéristiques de la solution de Na_2SiO_3 ainsi préparée. L'indice de réfraction dépend de la composition de Na_2SiO_3 .



Figure 3.6 : formation de solution de silicate de sodium en fonction de la température de dissolution.

Tableau 2.1 : Caractéristiques de Na_2SiO_3

Température ($^\circ\text{C}$)	80	90	95	100	110
Turbidité	5,43	7,06	2,09	1,82	16,1
C_{SiO_2} (mg/l)	0,08	0,06	0,05	0,05	0,14
C_{Si} (mg/l)	0,04	0,04	0,02	0,04	0,07
pH	13,55	13,65	13,75	13,54	13,42
Indice de réfraction	1,341	1,342	1,332	1,3375	1,3455

L'attaque de la silice par la soude libère dans le milieu une série d'anions silicates :

- Ion orthosilicates
- Ions disilicates
- Ions polysilicates supérieurs

La réaction de formation de silicate de sodium à partir du silicium dans une solution hyperalcaline de NaOH est expliquée selon le mécanisme réactionnel suivant :

L'équation (3-7) donne la réaction globale de dissolution du silicium dans NaOH suivie de la formation de Na₂SiO₃.

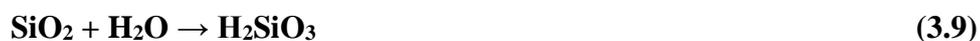


Dans un milieu aqueux, le silicium s'oxyde en présence d'eau, formant du SiO₂ et libérant de l'hydrogène [30][31] selon l'équation (3-8):



Le silicium n'est généralement pas ionisé lorsqu'il est dissous, il est présent sous forme d'acide orthosilicique (H₄SiO₄ ou Si(OH)₄). Ces composés sont le résultat d'une lente dissolution de la silice en solution alcaline.

Il s'agit de la dissolution en conditions hyper-alcalines (pH ≥ 13) à chaud (> 60°C) de la silice hydratée (acide silicique), (acide silicique selon la notation choisie: H₂SiO₃, H₄SiO₄ ou Si(OH)₄ selon les réactions (3-9 et 3-10).



Ce sont les ions hydroxydes (OH⁻) en solution responsables du pH élevé et sont les principaux agents responsables de la réaction alcaline-silice. Il s'agit d'une réaction acide-base entre l'acide silicique et les ions OH⁻.

La solubilité de la silice est faible en solution neutre mais augmente avec la concentration en ions alcalins et le pH [32] [33]. Cette solubilité significative au-dessus du pH = 10 a été étudiée en détail par Dent Glasser et Tataoka [34].

En général, la réaction de dissolution de la silice par NaOH peut s'écrire comme suit :



Un sol est une dispersion stable de particules colloïdales (1-1000 nm) au sein d'un liquide. Ces colloïdes sont animés d'un mouvement brownien qui les maintient en suspension et sont principalement soumis aux forces d'interaction de Van der Waals et électrostatiques [29] [35].

3.4. Synthèse de gel de silice :

Cette étape concerne la déstabilisation du sol obtenu après l'attaque alcaline par addition d'un acide. Après avoir déterminé les conditions les plus favorables à la formation du sol, il convient d'optimiser la réaction de polycondensation conduisant au réseau polysilicique. C'est ce que nous allons tenter de réaliser à travers l'étude de la déstabilisation d'une série de sol préparés dans des conditions strictement identiques, un rapport NaOH/poudre de 1,6, un temps de 240min, agitation magnétique de 300rpm pour trois températures 90, 95 et 100°C. Des sols ayant des concentrations résiduelles en silice de 0,06, 0,05 et 0,05 mg/L, respectivement. Le tableau 2.2 donne les conditions opératoires de formation de gel.

L'acide HCl d'une concentration de 20% a été retenue pour acidifier le sol. L'étude de l'influence de pH sur la structure de gel a été étudiée.

Deux hydrogels de couleur blanche et de morphologies déférentes ont été formés (G1) dans un milieu basique et (G2) dans un milieu acide.

L'acide additionné au Sol transforme les ions silicates en divers acides siliciques dont la polycondensation conduit à la formation du gel de silice plus ou moins hydraté. Quand l'eau est utilisée comme solvant, les gels ainsi obtenus juste après la transition sol-gel sont appelés hydrogel [36].

Tableau 2.2 : Conditions de formation de gel

Température de dissolution alcaline	80	90	95	100	110
Température de gelification	70	70	70	70	70
pH initiale de Na ₂ SiO ₃	13,55	13,65	13,75	13,54	13,42
pH basique	10,47	10,65	10,65	10,49	10,65
pH acide	5,02	4,92	5,09	5,06	5,00

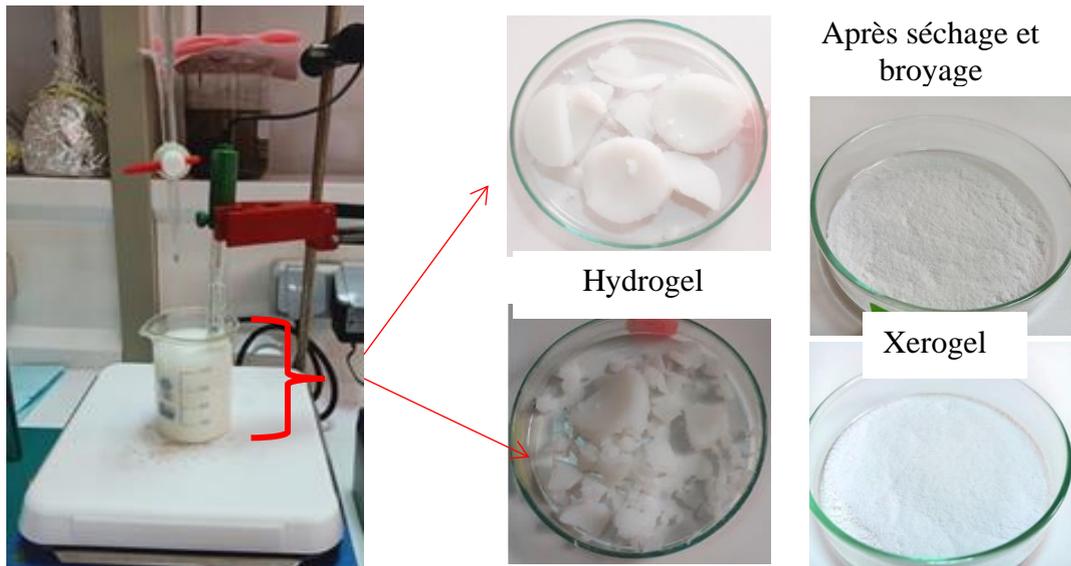


Figure 3.7 : Gel de silice avant et après séchage

- ✓ Quel que soit les conditions de travail, le gel commence à se former à un pH inférieur à 11 dans un intervalle compris entre (10,49-10,65) et le temps de gélification est rapide.
- ✓ Un pH acide accélère l'hydrolyse et ralentit la condensation, contrairement au pH basique.
- ✓ Les gels formés sont irréversibles (c-à-d ne sont pas détruits par l'ajout d'eau).

Le gel a été synthétisé dans une solution catalysée par un acide HCl par précipitation selon la méthode de Stöber [28]. Le gel se forme par hydrolyse rapide du précurseur Na_2SiO_3 suivi immédiatement de la condensation de tétraèdres de silicate. L'ion silicate réagit avec les ions hydrogènes pour former de l'acide silicique, qui quand il est chauffé forme le gel de silice au moyen d'un procédé de polymérisation selon trois étapes : (i) polymérisation de monomère pour former des particules, (ii) croissance des particules et (iii) union des particules dans des chaînes ramifiées qui s'étendent dans toute la solution, ce qui provoque une augmentation de la viscosité conduisant à la formation de gel, en donnant naissance à la liaison siloxanes (Si-O-Si) comme montre les spectres FTIR illustrés sur la figures 3.8 (a) et (b).

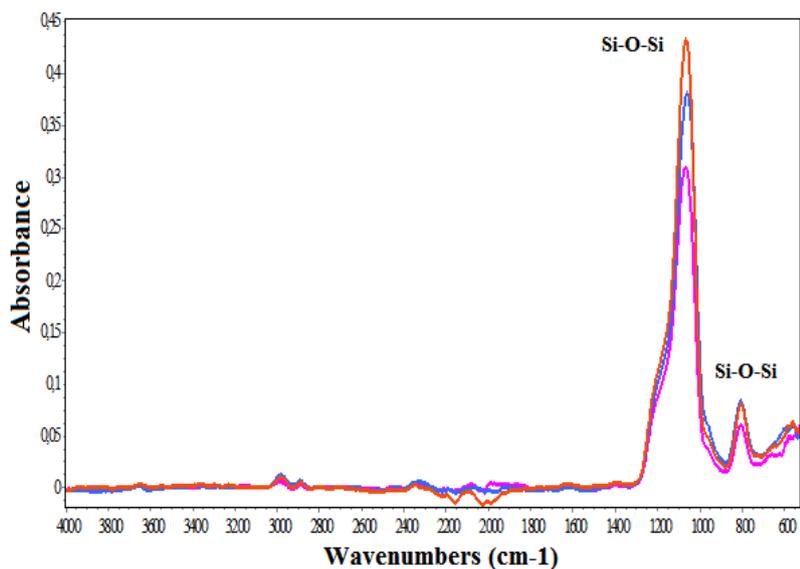
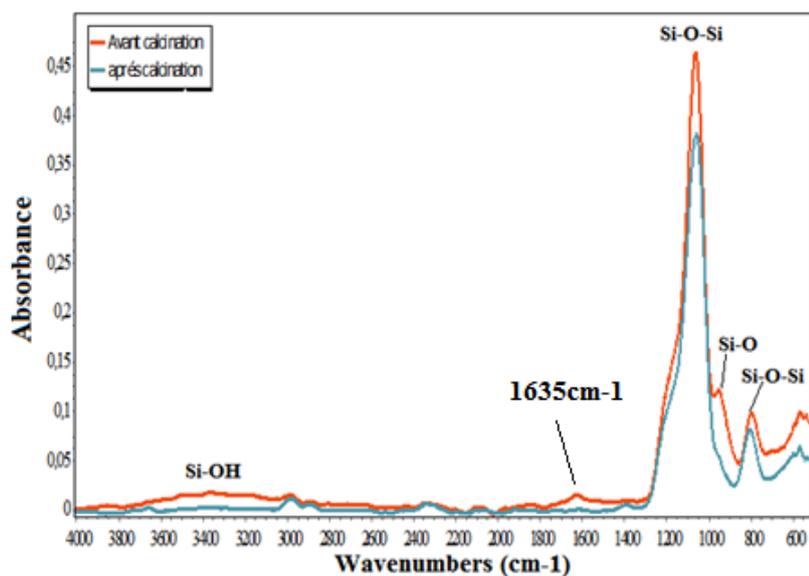


Figure 3.8 : Spectre FTIR de la silice (a) avant et après calcination et (b) de trois échantillons des silices élaborées à pH acide après calcination

La bande autour de 3440 cm^{-1} est due à la vibration d'étirement -OH du silanol ou des molécules d'eau adsorbées à la surface de la silice. La vibration de flexion des molécules d'eau piégées dans la matrice de silice n'a pas été détectée sous la forme d'un pic à 1635 cm^{-1} après calcination. Cette bande a été complètement éliminée par chauffage. La bande forte à 1060 cm^{-1} correspond à la vibration asymétrique de la liaison siloxane, Si-O-Si. Cette liaison forme le squelette de la matrice de silice. La présence d'une bande d'absorption à 800 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'étirement

de la liaison Si-O-Si [37]. La présence d'une bande à 972 cm^{-1} indique la vibration d'étirement Si-O du groupe silanol [38][39].

3.5. Etude de la texture des gels :

Les propriétés de la silice précipitée dépendent fortement du pH et des modes de séchage. Ces facteurs influencent la taille des particules de SiO_2 , leur morphologie, leur agrégation et leur surface spécifique.

Le séchage du gel est une étape délicate. Il est important que le solvant s'évapore très lentement afin d'éviter la fragmentation du xérogel.

Dans notre travail, le séchage de gel a été réalisé lentement à température ambiante pendant 24h suivi d'un séchage dans une étuve à 60°C à pression atmosphérique pendant 12h conduisant à un monolithe dense connu sous le nom de xérogel (**G1 et G2**). Ce mode de séchage permet l'évaporation de l'eau utilisée sans fragmentation et sans dégradation des porosités.

Le caractère monolithique est une qualité qui permet à certains matériaux poreux de pouvoir être utilisés directement dans plusieurs applications telles que support de catalyseur, matériau de colonne de chromatographie ou électrode de supercondensateur

La vitesse de séchage et le taux de vapeurs saturantes des solvants utilisés, influencent grandement la stabilité mécanique des gels secs obtenus. L'eau encore présent dans le gel est une source d'importante force de capillarité qui tend à détruire la macroporosité et conduisent à l'apparition de structures vitreuses.

Les gels obtenus peuvent être déshydratés selon différentes méthodes :

- ✓ Le séchage du gel à température ambiante sous pression atmosphérique, le cas de notre étude conduits à un xérogel ayant une surface spécifique de $400\text{m}^2/\text{g}$.
- ✓ Les xérogles séchés à 150°C , se présentent sous forme d'une masse colmatée ayant une surface spécifique de l'ordre de $100\text{m}^2/\text{g}$.
- ✓ Un séchage dans des conditions hypercritiques conduit à un aérogel qui présente une surface spécifique de l'ordre de $500\text{m}^2/\text{g}$. sa densité est très inférieur à celles des xérogels.

Il a été montré [40] [41] lors de l'étude de la condensation des acides siliciques que la texture des acides polycycliques obtenus en milieu acide est microporeuse, alors qu'en milieu neutre ou alcalin il se forme des agrégats de particules sphériques avec une texture caractérisée par la présence de pores de transition particulières. la figure 3.9 (a) et (b) donne la morphologie de gel de silice à pH acide et basique. Selon Ding et al [29], la surface spécifique présente un maximum pour pH 5. Il ressort également des études de D. Bouaziz et al [42] que la zone de pH la plus favorable pour le bon déroulement de la réaction de polycondensation conduisant au réseau polysilicique correspond à $2 < \text{pH} < 5$, d'où on a opté pour ce choix pour la synthèse d'un catalyseur à base d'oxyde de vanadium.

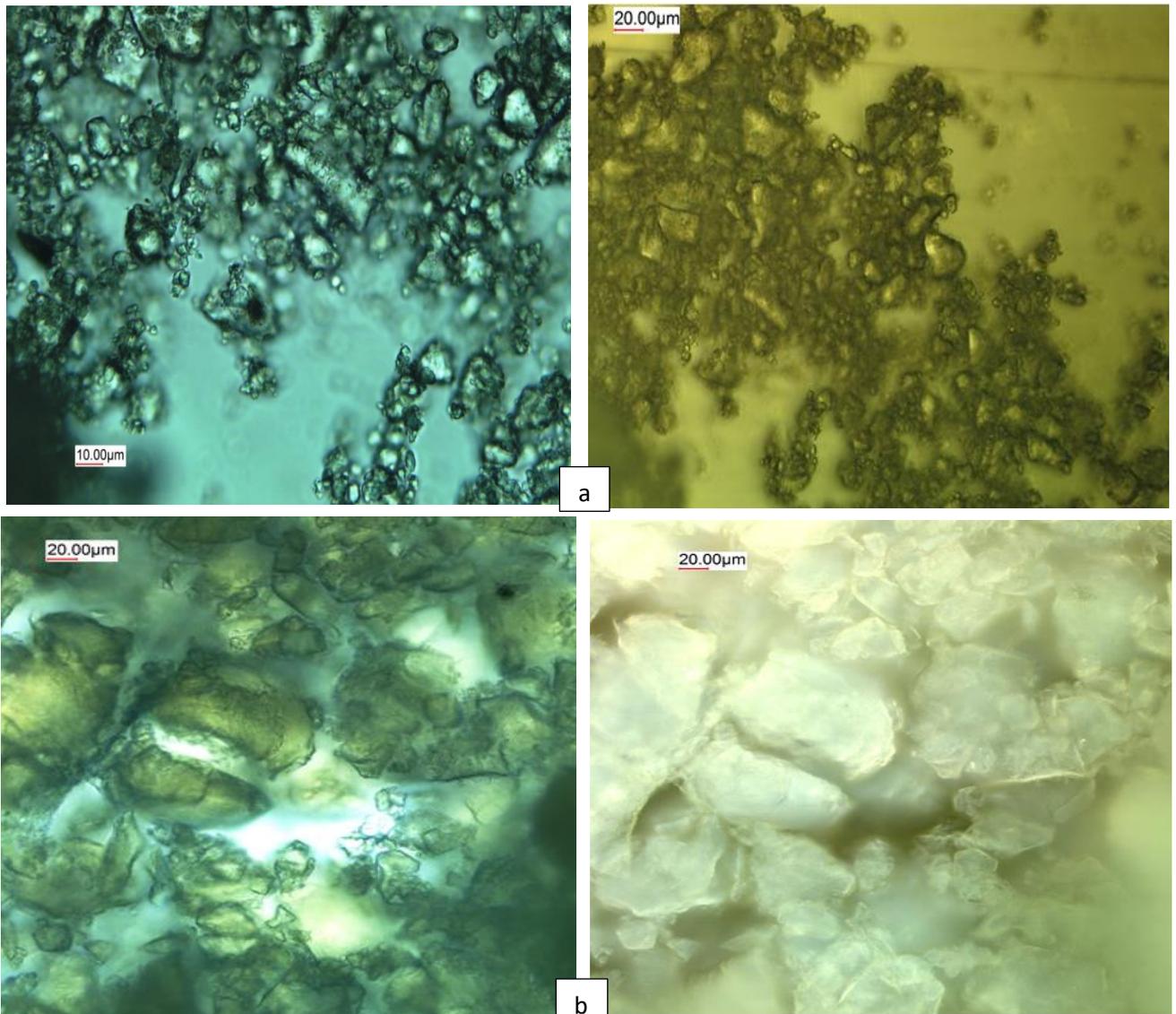


Figure 3.9 : Image optique (mode réflexion et transmission) de la silice (a) pH basique et (b) pH acide.

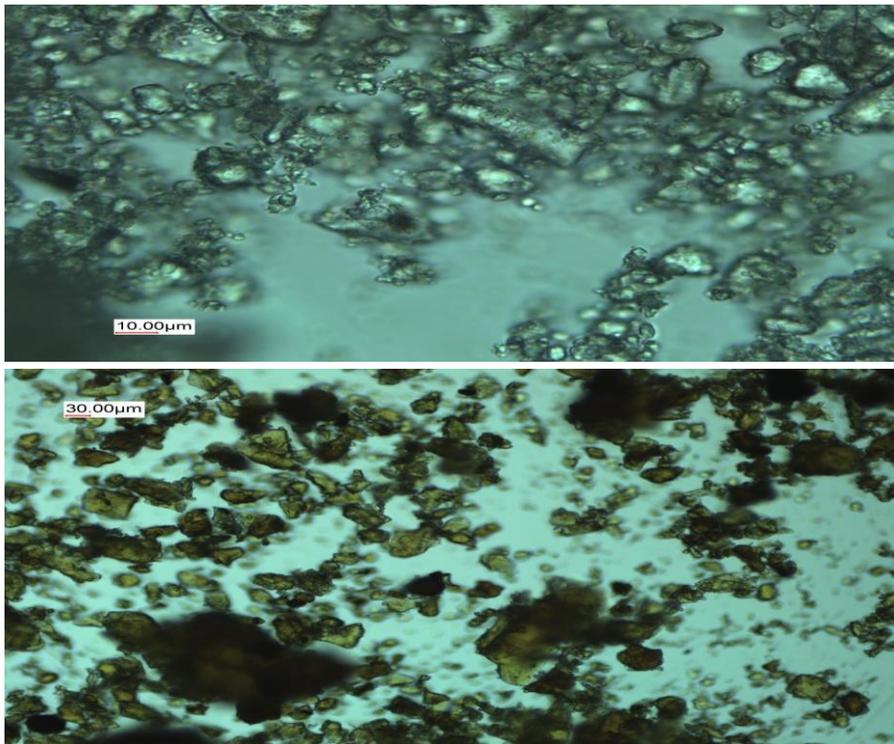


Figure 3.10 : Image optique en mode transmission de la silice avant et après imprégnation.

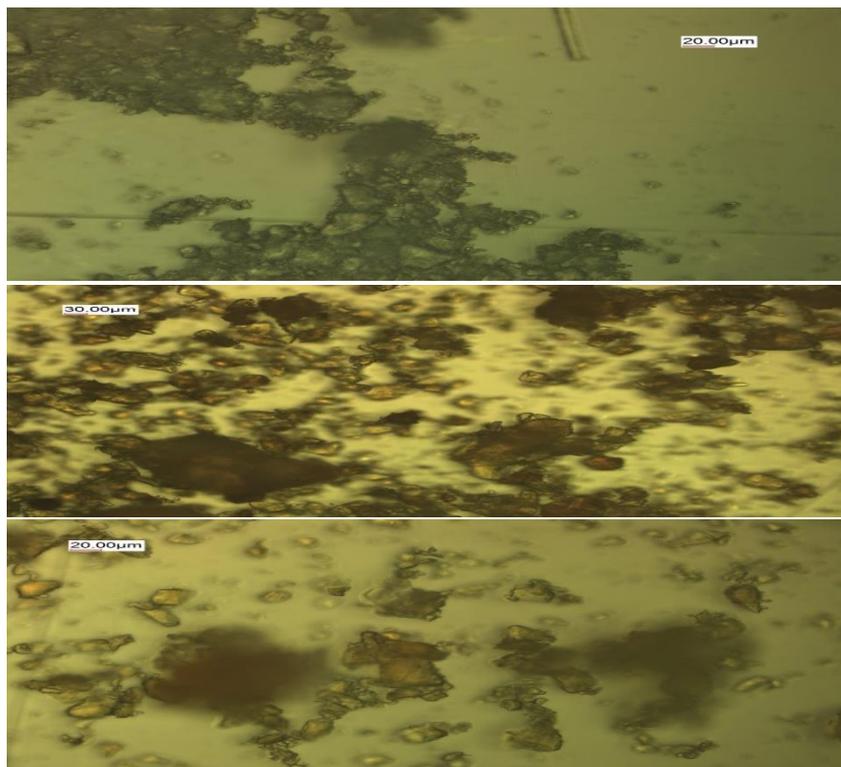


Figure 3.11 : Image optique en mode réflectance de la silice avant et après imprégnation

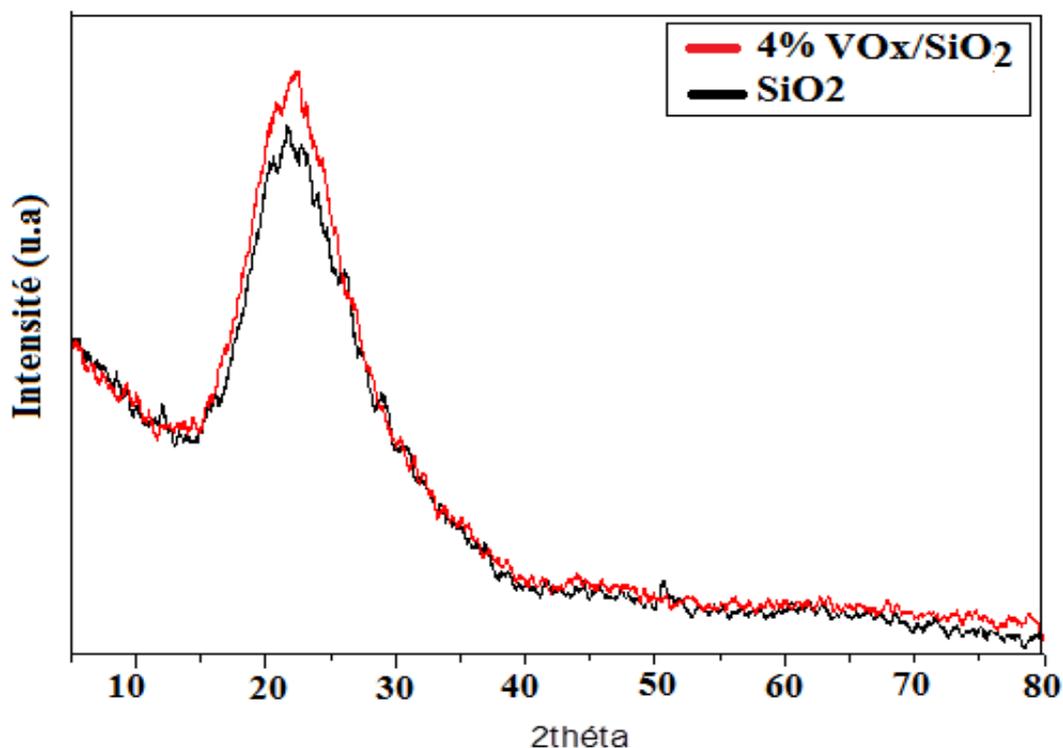


Figure 3.12 : Diagramme DRX du support SiO₂ et du catalyseur 4%VO_x/SiO₂

Le diagramme DRX de la silice a montré un large pic dans la gamme de (2θ) compris entre 16-30°, résultats typique pour les solides amorphes.[43],[44] ce qui confirme l'absence d'une structure cristalline ordonnée. De plus, l'absence de pics d'impuretés éventuelles, telles que le chlorure de sodium et d'autres métaux alcalins ou alcalino-terreux, prouve la pureté de la silice synthétisée.

L'apparition de ces pics est expliquée par la présence de la structure amorphe et confirme l'absence de structure cristalline. Ces résultats sont en accord avec la bibliographie. [45]

La présence de cette structure amorphe est liée au fait que ces solides de silicium présentent des morphologies intrinsèquement irrégulière des particules de silicium, tels qu'il a été observé par analyse MEB.

Après imprégnation au vanadium, la structure amorphe est aussi observée ; ce phénomène pourra être expliqué en connaissant le type des espèces VO_x présentes

sur la surface de SiO₂ et si le contenu en vanadium déposé sur cette surface permet d'atteindre un recouvrement correspondant à la monocouche théorique.

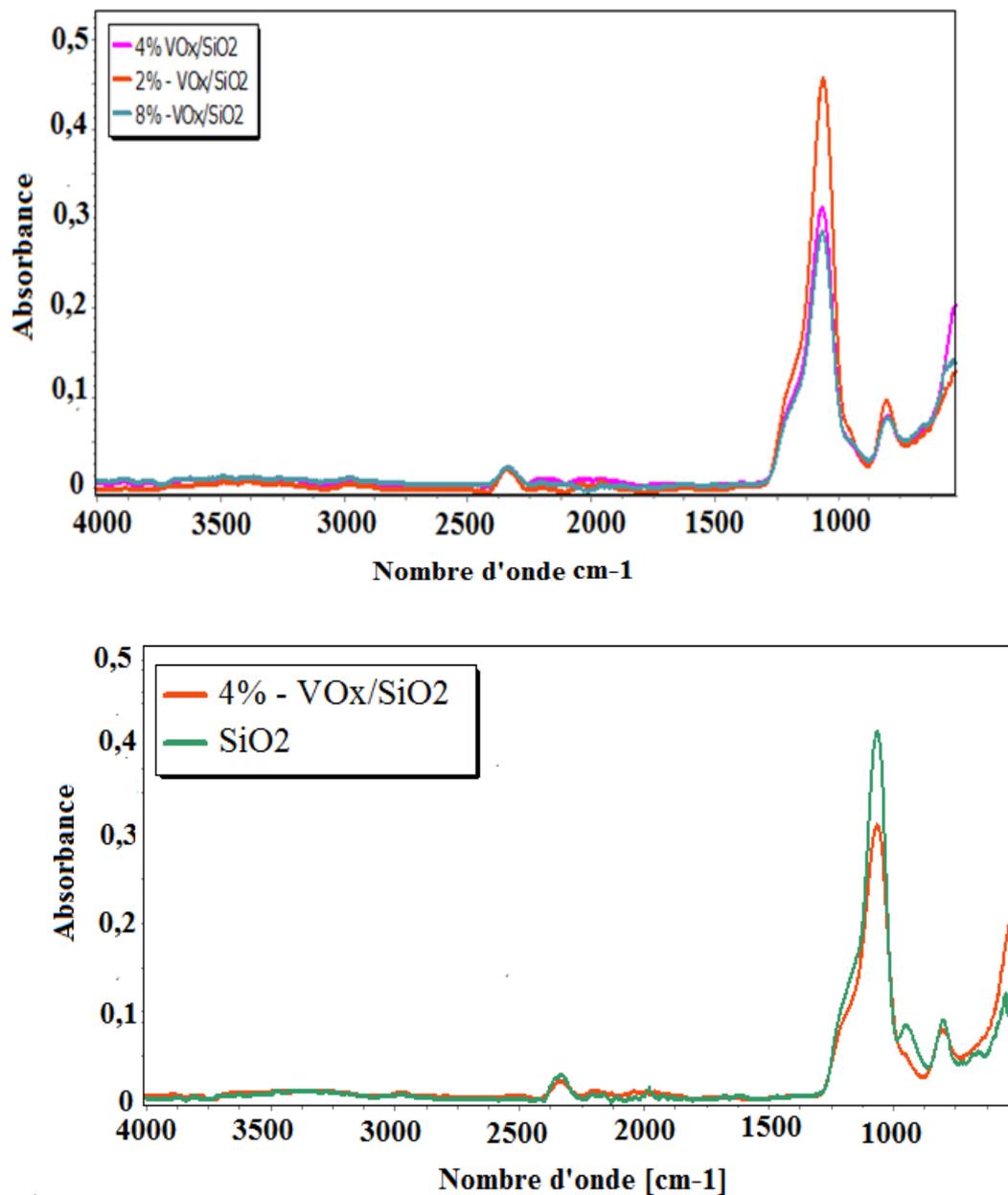


Figure 3.13 : Spectres FTIR du support SiO₂ et des catalyseurs VO_x/SiO₂.

On observe par analyse FTIR dans le cas du support et des catalyseurs au vanadium (4% VO_x/SiO₂) que :

Les bandes à 1639 cm⁻¹ attribuées à l'adsorption de molécule d'eau n'apparaissent pas sur les spectres FTIR de nos solides analysés.

La bande à 1080 cm⁻¹ et l'épaule à 1216 cm⁻¹ caractéristique au vibration d'étirement asymétrique du réseau dimensionnel Si-O-Si, sont observées sur les spectres du support SiO₂ et du catalyseur (4% VO_x/SiO₂) avec des intensités différentes.

La bande à 958 cm⁻¹ caractéristique de la présence de groupes Si-O⁻ de surface dans les gels de silice.

La bande à 800 cm⁻¹ attribuée à la vibration d'étirement asymétrique du réseau Si-O-Si.

3.6. Conversion Catalytique de l'éthanol :

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

On note en général que le taux de conversion augmente avec la température de la réaction et ceux pour tous les catalyseurs VO_x -SiO₂. 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 VO_x/SiO₂.

Tableau 2.3 : Variation de la conversion et sélectivité en fonction de la température

Catalyseur	Temps (°C)	Conversion (%)	Sélectivité (%)	
			Ethylène	Acétaldéhyde
2% VO _x /SiO ₂	200	\	\	\
	300	3,3069	31,4161	68,5838
	400	1,9231	\	100
4% VO _x /SiO ₂	200	2,2929	18,2476	81,7654
	300	4,4738	58,3978	41,6022
	400	36,0883	95,4578	4,5422
8% VO _x /SiO ₂	200	3,6869	\	100
	300	4,7211	\	100
	400	34,4583	90,2940	9,9059

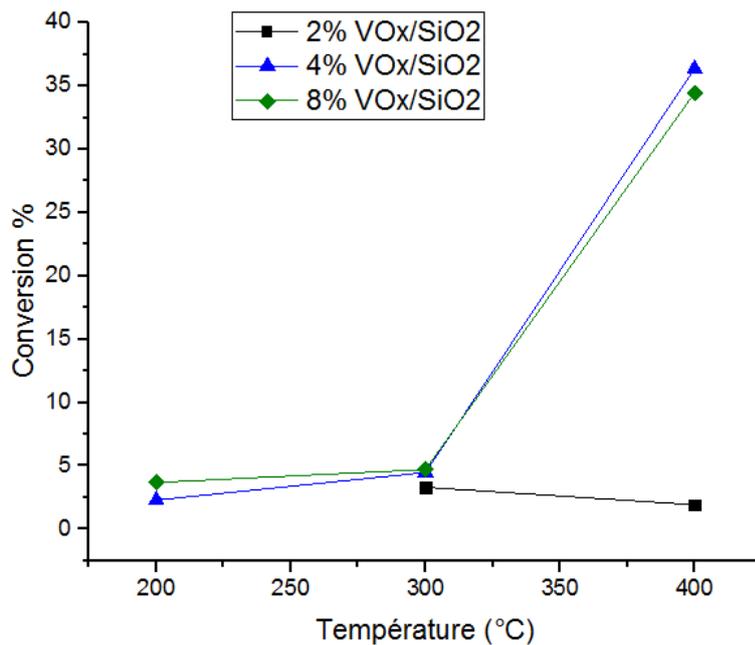


Figure 3.14: Variation de la conversion en fonction de la température de réaction sur les catalyseurs VOx/ SiO₂ à différent pourcentage de vanadium.

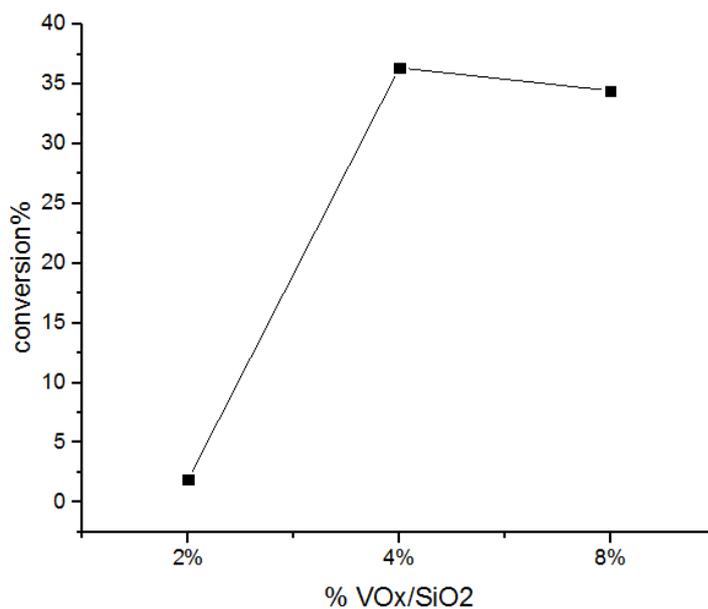


Figure 3.15 : Variation de la conversion de l'éthanol sur les catalyseurs VOx/SiO₂ en fonction du pourcentage de vanadium.

Les résultats des tests catalytiques dans la réaction de déshydrogénation de l'éthanol ont montré que la conversion augmente avec la température de réaction

Cependant lorsqu'on augmente la température de réaction de 200°C à 400°C la conversion obtenue sur le catalyseur 4% VO_x/SiO₂ varie de 2,29% à 36,37%.

Cette tendance est observée sur tous les catalyseurs synthétisés et testés dans la même réaction, et qui en argument avec la bibliographie [44].

Conclusion générale

Cette étude avait pour objectif le traitement et la valorisation de la poudre résiduelle par un procédé économique conduisant à la synthèse d'un support catalytique à base de la silice.

Nous avons montré en particulier par diffraction des rayons X, la présence de quatre phases cristallines SiC, silicium, fragment métalliques et le dioxyde de silicium.

Il a été aussi observé que les phases cristallines principales dans le mélange de poudre sont constitués du silicium, le SiC, le FeO et Fe_xO_y par identification des pics repérés attribués à chaque phase.

L'analyse par microscopie à balayage (MEB) des particules de silicium et de SiC dans le mélange de poudre montre que les grains de SiC sont recouvert de petits copeaux de silicium de l'ordre de micron. Les morphologies intrinsèquement irrégulières des particules de silicium avec une distribution de taille tombant dans une large gamme du micromètre au sub-micromètre existent.

L'analyse par spectrométrie EDX a permis d'identifier les éléments présents dans le mélange de poudre (SiC +Si) après lixiviation. Ces éléments correspondent au silicium, oxygène et carbone.

Les résultats par analyse spectroscopie infra-rouge à transformé de Fourier (FTIR) ont montré la formation de liaison siloxanes (Si-O-Si), qui est expliquée par la formation du gel provoqué par l'augmentation de la viscosité.

Les résultats des tests catalytiques dans la réaction de déshydrogénation de l'éthanol ont montré que la conversion augmente avec la température de réaction. Cet effet de température est observé sur tous les catalyseurs synthétisés.

Il a été aussi observé que la conversion de ces catalyseurs (VO_x/SiO₂) a conduit en plus de l'acétaldéhyde qui est produit par déshydrogénation de l'éthanol, à la formation de l'éthylène qui un produit de déshydratation de l'éthanol qui se produit sur des sites acides. Le catalyseur 4%VO_x/SiO₂ est plus sélectif vers l'éthylène.

Références

- [1] Benomar Souhila 2019 “Formation de l'éthylène par déshydrogénation de l'éthane sur des catalyseurs MOx/Alumine-Zircone (M= V, W) “, thèse de doctorat Université Saad Dahlab Blida1.
- [2] Pavel Cicmanec, Ydolah Ganjhanlou, Jiri Kotera, José .M.hidalgo, Zdenek Tisler, Applied catalysis A ,The effect of vanadium content and speciation on the activity of VOx/ZrO 2 catalysts in the conversion of ethanol to acetaldehyde ;General 564 (2018) 208-217
- [3] société chimique de france , 2017. (s.d.).
- [4] M. Falcy, D. J. (Novembre 2019). Base de données FICHES TOXICOLOGIQUES
- [5] Marcos Rechi Siqueira, Olavo Micali Perrone, Gustavo Metzker, Daniela Correa de Oliveira Lisboa, João Cláudio Thoméo, & Maurício Boscolo. « Highly selective 1-butanol obtained from ethanol catalyzed by mixed metal,oxides: Reaction optimization and catalyst structure behavior. Molecular Catalysis », (2019)
- [6] Swain,M. R.Natarajan, V., & Krishnan, C. Marine enzymes and microorganisms for bioethanol production. In Advances in food and nutrition research Academic Press (2017) (Vol. 80, pp. 181-197)..
- [7] FAROUKChaa. (2017). « Production du bioéthanol. Analyse et modélisation par la loi de Mechaelis-Menten ».
- [8] Didden, I. D. (2017). « a production de bioéthanol à partir de biomasse lignocellulosique ». Forêt. Nature, (104), 43-49.
- [9] Edeh, I. « Bioethanol Production: An Overview. Bioethanol », (2020).
- [10] Hussein T.Abdulrazzaq, Thomas J. Schwartz, “ Conversion catalytique de l'éthanol en produits chimiques de base et de spécialité », mémoire de master Université of Maine,Orono, ME, United States. (s.d.).
- [11] Acetaldehyde; ULLMANN'S Encyclopedia of Industrial Chemistry. (s.d.).

[12] HAMMICHE, Y. (2015). Réaction d'oxydation de l'éthanol sur des catalyseurs massiques et supportés à base de métaux de transition, mémoire de master de L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE.

[13] SORBIER, L. (2001). Apport de la simulation dans l'optimisation de l'analyse quantitative par microsonde électronique de catalyseurs hétérogènes. Thèse de doctorat de l'université Montpellier II.

[14] FAURE, B. (2014). Synthèse et caractérisation de nouveaux catalyseurs hétérogènes pour la dépollution d'air. Thèses de doctorat Université Toulouse 3 Paul Sabatier.

[15] Petit, S. (2017). « Influence de l'incorporation du vanadium dans l'hydroxyapatite sur la réaction d'oxydation déshydrogénante du propane ». mémoire de master d'Université Pierre et Marie Curie.

[16] Léger, M. J.-M. « Caractérisation de catalyseurs Rh et Ni/CexZr1-xO2 pour la Chimie organique » (2005).

[17] Autthanit, C., Prasertdam, P., & Jongsomjit, B. « Oxidative and non-oxidative dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde over different VO_x/SBA-15 catalysts. Journal of environmental chemical engineering », (2018) 6(5), 6516-6529. (s.d.).

[18] Tresatayawed, A., Glinrun, P., & Jongsomjit, B. « Ethanol Dehydration over WO₃/TiO₂ Catalysts Using Titania Derived from Sol-Gel and Solvothermal Methods ». International Journal of Chemical Engineering, (2019). (s.d.).

[19] Pavel Čičmanec , Yadolah Ganjkhanlou , Jiří Kotera , José M. Hidalgo , Zdeněk Tišler, Roman Bulánek , The effect of vanadium content and speciation on the activity of VO_x/ZrO₂ catalysts in the conversion of ethanol to acetaldehyde (2018). (s.d.).

[20] Marcos Rechi Siqueira, O. M. (2019). « Highly selective 1-butanol obtained from ethanol catalyzed by mixed metal oxides: Reaction optimization and catalyst.

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

[22] E Santacesaria, A Sorrentino , A Ruggiero. « Oxidative dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde on V₂O₅/TiO₂-SiO₂ catalysts obtained by grafting vanadium

and titanium alkoxides on silica » *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*. (2003)

[23] BELLIFA, A. (2009). Synthèses, caractérisations et étude de l'acido-basicité d'oxydes mixtes MO_x/TiO_2 et MO_x/Al_2O_3 (M= Cr, V). Essais de tests catalytiques. Thèses de doctorat DE L'UNIVERSITE DE TLEMCEM.

[24] N. Drouiche, P. Cuellar, F. Kerkar, S. Medjahed, N. Boutouchent-Guerfi, M. Ouldhamou, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 32 (2014) 936–943.

[25] M. Hecini, N. Drouiche, O. Bouchelaghem, *J. Cryst. Growth* 453 (2016) 143–150.

[26] Mouna.Hecinia, Meftah, Tablaouia Salaheddine Aoudjb, Baya Palahouanea, Ouahiba Bouchelaghema, Samia Beddeka, Nadjib Drouichea « Recovery of silicon carbide and synthesis of silica materials from silicon ingot cutting fluid waste », (2020).

[27] Jiangshan Z , Zhengyi J, Jing G, Jingwei Z and Zhixin C « Study on Factors Affecting Iron Removal from Kerf Loss Slurry Waste Using Acid Leaching », (2017).

[28] W. Stober, *J. Colloid Interf. Sci.* 26 (1968) 62.

[29] H. Ding, J. Li, Y. Gao, D. Zhao, D. Shi, G. Mao, S. Liu, X. Tan, « *Powder Technol* » (2015) 284 231–236.

[30] R. G. Stephen and F. L. Riley, *J Eur Ceram Soc.* 5 (1989) 219-222.

[31] Y. Kobayashi, S. Matsuda, K. Imamura, H. Kobayashi, *J Nanopart Res* (2017) 19:176.

[32] R.K. ILLER. *The Chemistry of Silica*. Wiley, New York, 1979.

[33] R. Dupuis, R. Pellenq, J-B. Champenois, A. Poulesquen, *J Phys Chem C.* (2020) ,124

[34] L.S. Dent Glasser, N. Kataoka, "The Chemistry of A.A.R.". Conf. On A.A.R. in Concrete, Cape Town, South-Africa, S252/23, 1981.

[35] Z-Y. Shen, Z-C. Lu, Y-C. Liu, M-T. Lee, *Key Eng. Mater.* 765 (2018) 79-82.

- [36] Al-Muhtaseb SA, Ritter JA. Preparation and Properties of Resorcinol-Formaldehyde Organic and Carbon Gels. *Advanced Materials*, 15 (2), 2003, 101-114.
- [37]. Amutha K, Ravibaskar R. Sivakumar G , « Extraction, synthesis and characterization » , (2010).
- [38] Witoon, T., Chareonpanich, M., Limtrakul, J. Synthesis of bimodal porous silica from rice husk ash via sol-gel process using chitosan as template. *Mater. (2008), Lett.* 62 : 1476-1479.
- [39] Liou, T.H., Yang, C.C. Synthesis and surface characteristics of nanosilica produced (2011).
from alkali-extracted rice husk ash. *Mater. Sci. Eng. B.* 176(7): 521-529.
- [40] Tamon H, Ishizaka H, Yamamoto T, Suzuki T. Preparation of mesoporous carbon by freeze drying, *Carbon*, 37, 1999, 2049–2055.
- [41] Tao Y, Endo M, Kaneko K. A Review of Synthesis and Nanopore Structures of Organic Polymer Aerogels and Carbon Aerogels. *Recent Patents on Chemical Engineering*, 1, 2008, 192-200.
- [42] J.BOUAZIZ, B.ELLEUCH, R.EL GHARBI « Synthèse et caractérisation de gels de silice obtenus à partir du tunisien(1993).
- [43] Y. Liu, Y. Guo, Y. Zhu, D. An, W. Gao, Z. Wang, Y. Ma, Z. Wang, « sustainable route for the preparation of activated carbon and silica from rice husk ash, *J.Hazard* » mémoire de Mater A (2011). 186 1314-1319.
- [44] S. Kumagai, J. Sasaki, « Carbon/silica composite fabricated from rice husk by means of binderless hot-pressing », *Bioresource Technol.* 100 (2009) 3308-3315.
- [45] Sol-gel synthesis of V_2O_5 - SiO_2 catalyst in the oxidative dehydrogenation of n-butane Viviana Murgia, Elsa M.Farfan Torres, Juan C.Gottifredi, Edgardo L.Sham *Applied catalysis A ; General* 312 (2006) 134-143.

ANNEXES

Annexe : Les chromatogrammes obtenus à partir des tests catalytiques utilisant différentes ratios molaires de $\text{VO}_x / \text{SiO}_2$ à différentes températures.

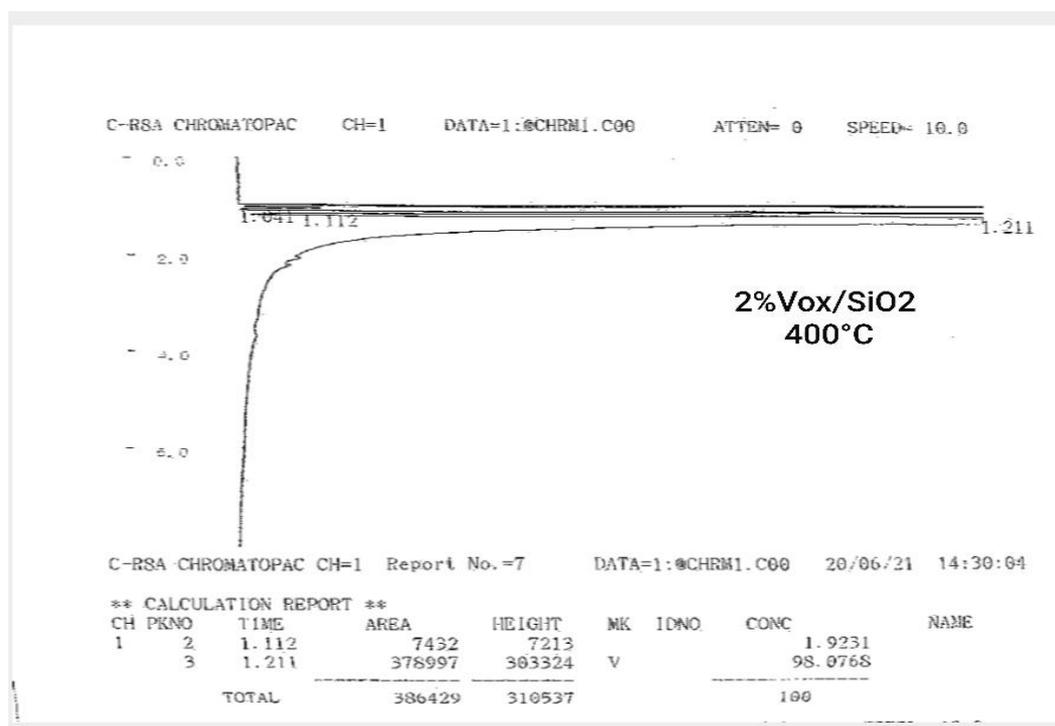
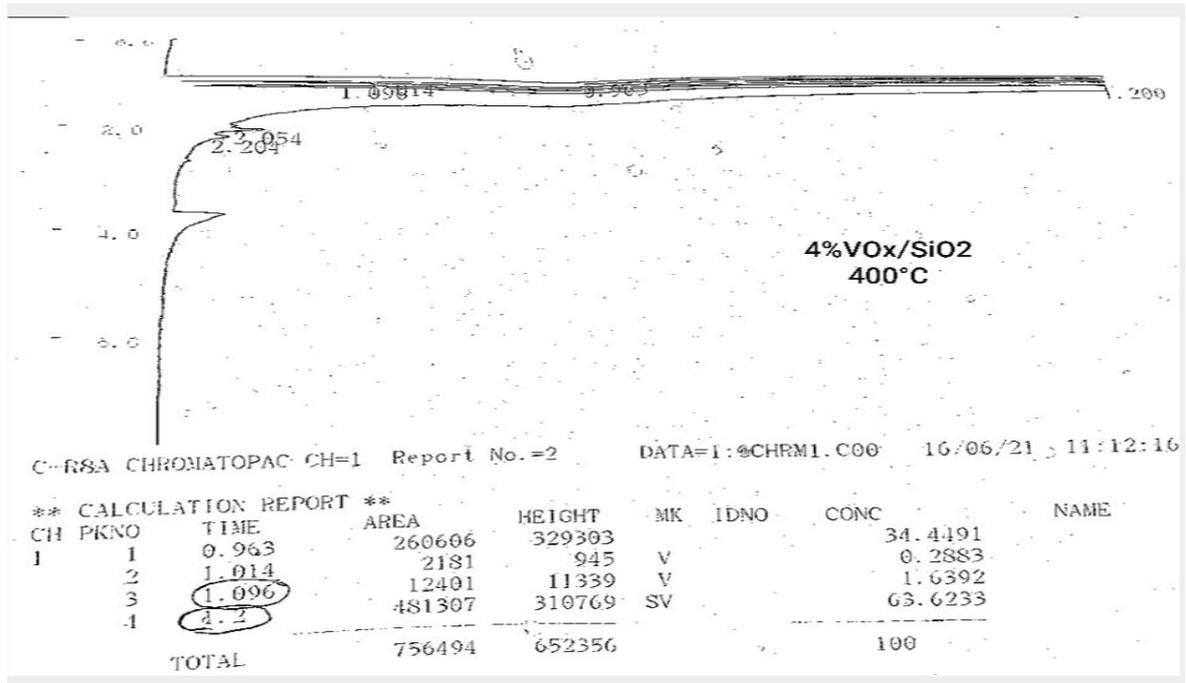


Figure 1 : Chromatogrammes des produits obtenus par 2% VO_x/SiO_2 à 400 °C



μ

Figure 2 : Chromatogrammes des produits obtenus par 4% VO_x/SiO₂ à 400 °C

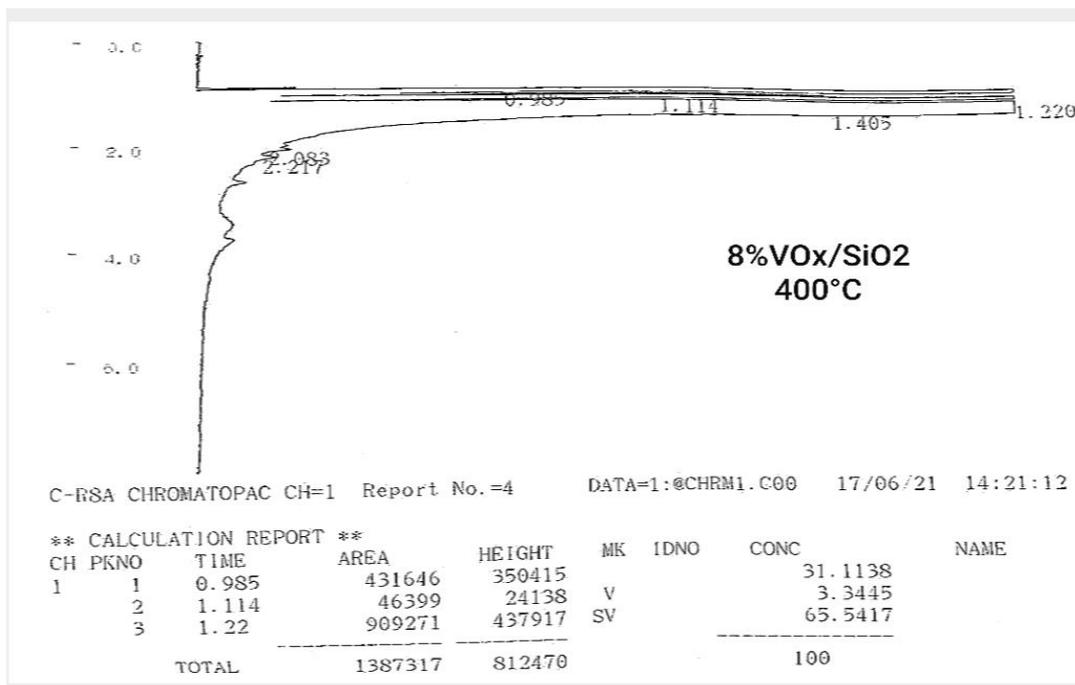


Figure 3 : Chromatogrammes des produits obtenus par 8% VO_x/SiO₂ à 400 °C

