

*République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur  
Université Saad Dahleb de Blida  
Faculté des Sciences de l'Ingénieur  
Département de Chimie Industrielle*



**Mémoire**

*Présentée pour l'obtention du diplôme de **Master***

*En : Chimie Industrielle*

*Spécialité : Génie Chimique*

*Option : génie catalytique*

*Sujet :*

**LA MISE AU POINT DE LA REACTION D'HYDROGENATION  
DU PARACHLORONITROBENZENE SUR UN CATALYSEUR  
COMMERCIAL PALLADIUM DEPOSE SUR CHARBON ACTIF**

*Réalisé par :*

**Lamari Hanane**

*Encadré par :*

**M<sup>me</sup> : N. Bouchenafa-Saib**

*Octobre 2012*

# *Dédicace*

*Je dédie ce mémoire :*

*A mon père*

*A ma mère qui m'a éclairée mon chemin et qui ma encouragé et soutenue toute au long de mes études*

*A mon frère samir*

*A mes tantes : faroudja, houria, souad, nadia et chahra*

*A mes cousines : sarah, sabrina, yasmine, djohar et amel*

*A tout mes ami(e)s, via, samah, imene, rachida, mohamed, hichem et amine*

## REMERCIEMENTS

Je remercie **ALLAH** le Tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

Je remercie mon encadreuse docteur **N. BOUCHENAFSA-SAIB** et je lui exprime toute ma reconnaissance pour m'avoir fait bénéficier de ces compétences scientifiques, ses qualités humaines et sa constante disponibilité. Ce travail n'aurait pas été ce qu'il est sans son encadrement.

J'aimerais maintenant exprimer ma plus profonde gratitude à mes professeurs de département de chimie industrielle pour l'ensemble des connaissances et compétences que vous m'avez apportées au cours de ma formation, et particulièrement notre responsable de Master professeur **R. ISSAADI**.

Mes remerciements s'adressent également à l'équipe administrative du département particulièrement le chef du département professeur **M. HOUARI** pour son support administratif constant.

Mes vifs remerciements vont également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ma recherche en acceptant d'examiner ce travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Enfin, je tiens également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Cette page serait incomplète sans les remerciements à mes proches. Bien évidemment, je remercie mes parents, de m'avoir constamment soutenu dans ce long apprentissage universitaire et pour leurs enseignements qui ont fait de moi ce que je suis aujourd'hui.

## **Résumé :**

Le but principal de notre présent travail consiste à optimiser les conditions opératoires de la réaction d'hydrogénation du parachloronitrobenzène en parachloroaniline en présence du catalyseur commercial Pd/C. Ce travail sera réparti en deux étapes : l'une étant la caractérisation par des techniques physico-chimique à savoir, la BET, la microscopie électronique à balayage MEB et le titrage de Boehm et l'autre l'étude cinétique de la réaction d'hydrogénation du p-CNB.

L'analyse chromatographique de la réaction a montré que notre réaction n'est pas sélective à 100 % en p-CAN. Cependant on a vérifié l'absence de limitations diffusionnelles, et de même l'ordre de la réaction de zéro a été mis en évidence. La constante de vitesse a été calculée et vaut  $8.10^{-4}$  mol/l.min.

L'énergie d'activation obtenue montre bien que notre catalyseur commercial Pd/C présente une faible énergie d'activation et par conséquent une activité catalytique importante.

## **Abstract :**

The main purpose of our present work is to optimize the operating conditions of the hydrogenation reaction the parachloronitrobenzène in parachloroaniline in the presence of commercial catalyst Pd/C. This work will be divided into two stages: the characterization of physico-chemical knowledge, BET, scanning electron microscopy SEM and Boehm titration and the kinetic study of the hydrogenation reaction of p-CNB.

Chromatographic analysis of the reaction showed that our reaction is not 100% selective p-CAN. However, we verified the absence of diffusional limitations, but also the order of the reaction is zero with a rate constant  $8 \cdot 10^{-3}$  mol / liter.min.

The activation energy calculated shows that our commercial catalyst Pd / C has a low activation energy and therefore a significant catalytic activity.

## : ملخص

الغرض الرئيسي من عملنا الحالي هو لتحسين الشروط العملية المناسبة لتفاعل الهدرجة لباراكلورونيتروبنزن الى باراكلوروانيلين في وجود محفز مصنع Pd/C وسيتم تقسيم هذا العمل إلى مرحلتين:

توصيف عن طريق التقنيات الفيزيائية والكيميائية وهي BET، المجهر الإلكتروني بالمسح الضوئي والمعايرة بوهيم.

دراسة حركية لتفاعل الهدرجة لباراكلورونيتروبنزن.

أظهر التحليل الكروماتوغرافي للتفاعل على أن التفاعل الهدرجة ليست انتقائية 100% لباراكلوروانيلين. ومع ذلك، فإننا نتحقق من عدم وجود قيود إسهاب، ولكن أيضا ترتيب التفاعل هو صفر مع معامل السرعة  $8 \times 10^{-3}$  مول/لتر. دقيقة.

حساب طاقة التنشيط يدل على ان المحفز المصنع Pd/C يمثل أن طاقة التنشيط ضعيفة، وبالتالي نشاط كبير الحفز.

## Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire avait pour objet de mettre au point une réaction catalytique à savoir l'hydrogénation du parachloronitrobenzène en parachloroaniline. En d'autre terme, nous avons cerné les paramètres opérationnels de la réaction afin de déterminer les meilleures conditions permettant d'aboutir à la meilleure sélectivité.

Les résultats obtenu par le modèle de BET indique que la surface spécifique est de 640 m<sup>2</sup>/g, elle n'est pas assez grande comparé à un charbon actif commercial quelconque.

La photographie de la MEB montre la morphologie externe est constituée de cavités plus au moins homogènes du charbon actif et des grains brillantes qui traduisent la présence et la bonne dispersion du palladium.

Le titrage de Boehm nous a permis de quantifier le nombre de sites acides de la surface du charbon actif, la valeur est de 297 méqg/100g. Elle est assez considérable est peut être attribuée à la présence de sites carboxylique et phénolique.

Nous avons vérifié l'absence de limitations diffusionnelles par la variation de la vitesse d'agitation pour la diffusion externe et par la variation de la masse du catalyseur pour la diffusion interne. Les conditions qui nous a permis d'avoir une meilleure sélectivité en produit désiré p-CAN sont : la vitesse d'agitation 500 tr/min et la masse du catalyseur 0.15 g.

Après vérification opératoires où le régime non diffusionnel on c'est intéressé à l'étude de la cinétique de la réaction, on a trouvé que l'ordre de la réaction est de zéro avec une constante de vitesse  $8.10^{-4}$  mol/l.min.

Nous avons calculé l'énergie d'activation par la variation de la température et au cours de cette étude on a trouvé que la température 50°C représente une meilleure sélectivité en p-CAN.

L'énergie d'activation calculée montre bien que notre catalyseur commercial Pd/C présente une faible énergie d'activation et par conséquent une activité catalytique importante.

## Symboles et abréviations

CPG : chromatographie en phase gazeuse

p-CAN : parachloroaniline

p-CNB : parachloronitrobenzène

NSB : nitrosobenzène

phHA : phenylhydroxylamine

AZOXYB : azoxybenzène

AZOB : azobenzène

HYDB : hydrazobenzène

PCphHA : parachlorophénylhydroxylamine

DCAzoxyB : dichloroazoxybenzène

DCHydrazoB : dichlorohydrazobenzène

DCAzoB : dichloroazobenzène

## **II.1. Introduction:**

La catalyse hétérogène (ou catalyse de contact) vise à réaliser une transformation de réactifs liquides ou, le plus souvent, gazeux, en employant un catalyseur solide. Le processus chimique se déroule à l'interface solide-fluide, grâce à une adsorption des réactifs à la surface du solide. Cette adsorption met en jeu des sites spécifiques, capables de contracter avec les réactifs des liaisons chimiques plus ou moins fortes. Les espèces adsorbées ainsi formées conduisent, si le catalyseur est bien choisi, à la réaction désiré (principe de Sabatier).

L'insaturation des atomes ou des ions superficiels du solide joue donc un rôle fondamental.

## **II.2. Description de l'acte catalytique :**

### **II.2.1. Définition de la catalyse hétérogène :**

Un catalyseur est un solide qui a la propriété d'accélérer une transformation chimique thermodynamiquement possible. Les composés initiaux et les produits de la réaction constituent une phase gazeuse ou liquide, et le catalyseur solide se retrouve en principe inaltéré à la fin de la réaction. Si le système réactionnel peut évoluer suivant plusieurs voies thermodynamiquement permises, le catalyseur accélère sélectivement l'une de ces voies. Il a donc un effet d'orientation sur l'évolution du système. Comme il ne figure pas dans l'équation stœchiométrique de la réaction qu'il accélère, il ne peut modifier ses caractéristiques thermodynamiques, notamment son  $\Delta G_0$ , variation d'enthalpie libre standard. Il ne modifie donc pas la position des équilibres qu'il aide à réaliser [18].

### **II.2.2. Analyse du cycle catalytique :**

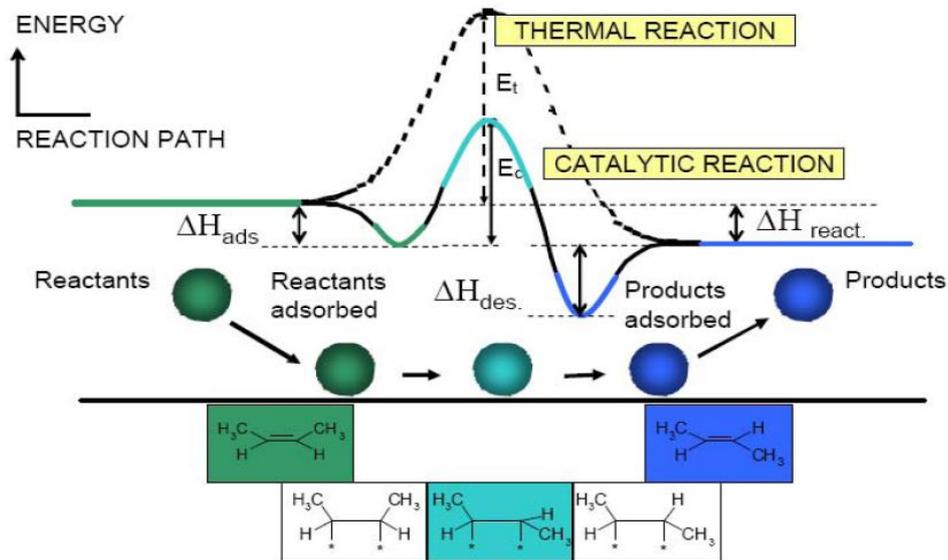
#### **II.2.2.1. Différentes étapes du cycle catalytique :**

La réaction ayant lieu non pas dans tout le volume d'une phase fluide, mais à l'interface solide-fluide, la formation des espèces adsorbées actives implique un transport des molécules vers la surface, suivi d'adsorption. La réaction de surface donne des produits qui doivent d'abord se désorber du solide, puis migrer dans la phase fluide. Un cycle catalytique se déroule donc en cinq étapes :

1. transfert des réactifs vers la surface du solide ;
2. adsorption des réactifs sur le catalyseur ;
3. interaction entre réactifs adsorbés à la surface ;

4. désorption des produits de la surface catalytique ;
5. transfert des produits quittant le catalyseur

Les étapes 2, 3 et 4 sont de nature chimique, alors que les étapes 1 et 5 correspondent à des processus physiques de transfert de matière [19].



**Figure II.1.** Différentes étapes d'une réaction en catalyse hétérogène: Interaction gaz-sol [20].

### II.2.2.2. Diffusion des réactifs et des produits :

La diffusion, processus physique, tend à égaliser les concentrations dans la phase fluide. Un courant de diffusion s'établit donc au voisinage de l'interface solide-fluide, lorsque la consommation des réactifs sur la surface et la formation de produits provoquent dans cette région des gradients de concentration. Deux cas sont à considérer :

#### II.2.2.2.1. La diffusion externe :

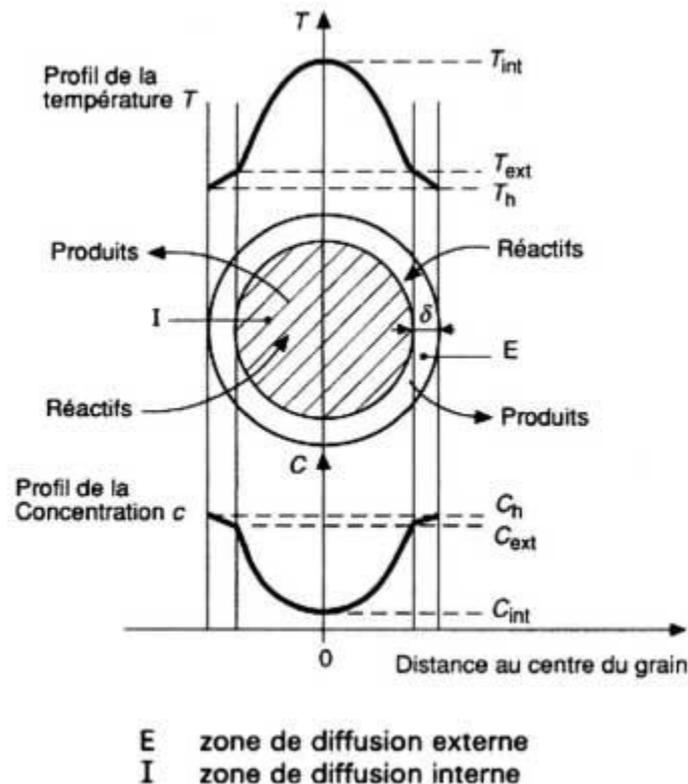
Dans une couche fluide d'épaisseur  $\delta$  entourant le grain de catalyseur, il s'établit un flux permanent de réactif  $M_i$  qui a pour effet d'abaisser sa concentration de la valeur  $C_h$  au sein de l'espace intergranulaire à la valeur  $C_{ext}$  sur la face externe du grain. Un gradient de signe opposé s'établit pour les molécules des produits formés. C'est la diffusion externe

#### II.2.2.2.2. La diffusion interne :

L'extérieur du grain ne représente qu'une faible fraction de la surface du catalyseur si celui-ci est poreux. La surface interne du catalyseur est formée de canaux dont l'accès est

toujours réglé par la diffusion. Celle-ci tend à abaisser la concentration en réactif  $M_i$  de la valeur  $C_{ext}$  à la valeur  $C_{int}$  au fur et à mesure que celui-ci pénètre dans le grain. Plusieurs mécanismes de diffusion interne sont à considérer selon que le diamètre moyen des pores est supérieur ou inférieur au libre parcours moyen des molécules. L'abaissement de la concentration  $C_{int}$  du réactif  $M_i$  le long du pore résulte non seulement de la diffusion, mais aussi de la disparition de  $M_i$  par la réaction, de sorte que l'on obtient le profil de concentration donné par (la figure II.2) [18]

En conclusion, les limitations diffusionnelles abaissent la vitesse de réaction au-dessous de celle qui serait observée si le flux de réactif était suffisant (c'est-à-dire si l'on avait  $C_h = C_{ext} = C_{int}$ ). Dans le cas d'une limitation diffusionnelle intragranulaire, on définit un **facteur d'efficacité**, qui est le quotient de la vitesse observée par la vitesse attendue en l'absence de limitation diffusionnelle.



**Figure II.2.** Influence de la diffusion sur la concentration du catalyseur et sur la température dans un grain sphérique [18].

### **II.2.2.3. Adsorption des réactifs sur le catalyseur :**

Parvenus au voisinage immédiat de la surface catalytique, les réactifs vont s'y adsorber, c'est à-dire réagir avec celle-ci pour donner naissance à de nouvelles espèces chimiques plus réactives. L'adsorption se traduit donc souvent par des ruptures de liaisons intramoléculaires et il y a toujours formation de liaisons avec la surface. Ces espèces adsorbées constituent des intermédiaires actifs qui, réagissant entre eux, permettront à la réaction de se dérouler suivant un mécanisme plus favorisé du point de vue de l'énergie d'activation [19].

L'adsorption est elle-même un processus complexe. Suivant la force de l'interaction, on peut distinguer deux cas :

#### **II.2.2.3.1. L'adsorption physique (physisorption) :**

La physisorption s'effectue entre la surface de l'adsorbant et la molécule adsorbée. Il peut exister des énergies d'attraction basées sur un système de forces électrostatiques de type Van der Waal englobant des formes distinctes d'interactions :

- Les interactions entre deux dipôles permanents (force de Keesom)
- Les interactions entre deux dipôles induits (force de Debye)
- Les forces de dispersion (force de London).

Généralement, l'énergie de ces forces est de l'ordre de 1 à 10 kcal/mol [21].

#### **II.2.2.3.2. L'adsorption chimique (chimisorption) :**

Ce type d'adsorption se traduit par la formation d'une liaison covalente entre la surface de l'adsorbant et l'adsorbat. Ces interactions peuvent avoir lieu lorsque le matériau possède des fonctions de surface.

Généralement, l'énergie des forces est importante et supérieur à 10 kcal/mol et l'énergie de liaison est caractérisée par la grande chaleur d'adsorption qui varie de 15 à 50 kcal/mol [21].

Le tableau suivant représente les principales différences entre les deux types d'adsorption.

**Tableau II.1 : Différences principales entre les deux types d'adsorption**

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	Physique	Chimique
Chaleur d'adsorption	$\leq 10$ kcal/mol	$> 10$ kcal/mol
Température du processus	Favorisée par un abaissement de la température	Favorisée par accroissement de la température
Désorption	Facile	Difficile
Spécificité	Non spécifique	Spécifique (dépend de la nature des liens)

### **II.3.Catalyse de surface (cinétique intrinsèque) :**

La catalyse de surface est basée sur ce qui suit :

- La surface du catalyseur contient un nombre fixe de sites.
- Tous les sites catalytiques sont identiques.
- La réactivité de ces sites ne dépend que de la température.

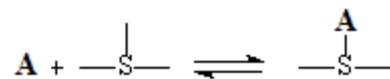
Ces hypothèses sont la base de la simple explication rationnelle de la cinétique de la surface catalytique.

Langmuir et Hinshelwood, généralise l'hypothèse pour plus d'un réactif (en phase gazeuse). Par exemple,  $A(g) + \dots \rightarrow \text{Produit}(s)$ , l'étape déterminante de vitesse est une réaction de surface impliquant des espèces adsorbées, tel que  $A_{\blacksquare}S$ . Même si la réalité est connue pour être plus complexes, les expressions de vitesse résultant trouvent une large utilisation dans l'industrie chimique [22].

#### **II.3.1. Isotherme d'adsorption de Langmuir [23] :**

Pratiquement toutes les études théoriques des phénomènes d'adsorption sont basées sur l'analyse développée par Langmuir. L'isotherme de Langmuir correspond à un type très idéalisé de l'adsorption qui repose sur les hypothèses suivante :

- 1) La surface du solide présente un nombre fini de sites d'adsorption. A l'équilibre, une fraction  $\theta$  des sites est occupée, une fraction  $1-\theta$  est libre.
- 2) Une seule molécule peut être adsorbée sur chaque site (couche monomoléculaire au plus).
- 3) L'enthalpie d'adsorption est la même pour tous les sites et ne dépend pas du degré de couverture  $\theta$  de la surface.
- 4) Il n'y a pas d'interactions latérales entre les molécules adsorbées. Pour un site donné, la cinétique d'adsorption ou de désorption ne dépend pas de l'occupation des sites voisins.
- 5) Il y a équilibre entre les molécules des deux phases, tel que



La lettre A représente une molécule de gaz (réactif) et S représente un site d'adsorption (catalyseur).

### II.3.1.1. Adsorption d'un seul composé :

La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la surface du solide inoccupé et à la pression du gaz.

$$r_a = kp_A(1 - \theta_A)$$

$k$  : Constante de l'équilibre d'adsorption

La vitesse de désorption est proportionnelle à la surface occupée.

$$r_d = k'\theta_A$$

$k'$  : Constante de l'équilibre de désorption

Puisqu'il y a équilibre entre les molécules en phase gazeuse et celles qui sont adsorbées, on peut écrire :

$$\Rightarrow \theta_A = \frac{Kp_A}{1 + Kp_A}; \text{équation de Langmuir simple}$$

Avec  $K = k/k'$  ( $\text{m}^3/\text{mol}$ )

Ces résultats sont traduits par les figures qui suivent.

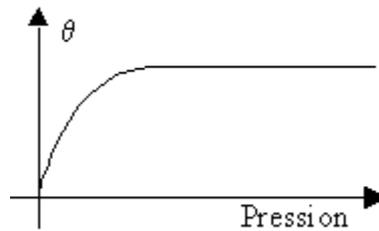


Figure II.2. Représentation de l'isotherme de LANGMUIR

### II.3.1.2. Adsorption de plusieurs composés :

La théorie de Langmuir peut aussi être généralisée, s'il y a adsorption compétitive de plusieurs composés. Soit  $\theta_i$  la fraction de surface occupée par le  $i^{\text{ème}}$  composé.

$$\theta_i = \frac{K_i p_i}{1 + \sum K_i p_i}$$

Exemple :

$$\theta_A = K_A P_A / (1 + K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C + \dots)$$

### II.3.1.3. Adsorption dissociative d'un composé :

Lorsque les molécules de réactifs sont fortement liées à la surface du solide, leurs liaisons internes sont affaiblies et l'énergie d'activation nécessaire à leur rupture nettement diminuée. A la limite, une molécule peut être entièrement dissociée sur la surface. On parle dans ce cas d'une adsorption dissociative. Le schéma ci-dessous illustre le phénomène :

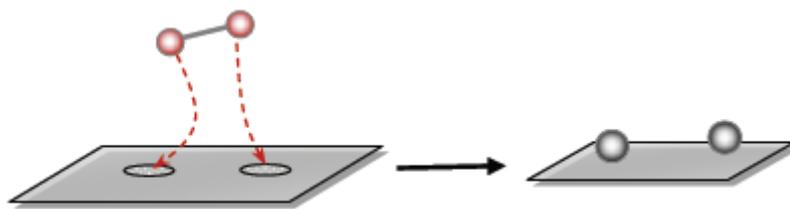


Figure II.3. Adsorption dissociative [24].

En supposant qu'un seul composé est adsorbé, la vitesse d'adsorption s'écrit :

$$r_a = k_A p_A (1 - \theta_A)^2$$

Le processus de désorption doit impliquer une réaction entre deux atomes adsorbés à se régénérer en molécules en phase gazeuse. Par conséquent, la réaction peut être considérée d'ordre deux, donc la vitesse d'adsorption s'écrit :

$$r_d = k_A' \theta_A^2$$

A l'équilibre :

$$k_A p_A (1 - \theta_A)^2 = k_A' \theta_A^2$$

$$\Rightarrow \theta_A = \frac{\sqrt{K_A p_A}}{1 + \sqrt{K_A p_A}}$$

Si plusieurs composés ont été adsorbés mais seulement le composé A se dissocie, on écrira :

$$\theta_A = \frac{\sqrt{K_A p_A}}{1 + \sqrt{K_A p_A} + K_B p_B + K_C p_C + \dots}$$

Et

$$\theta_B = \frac{K_B p_B}{1 + \sqrt{K_A p_A} + K_B p_B + K_C p_C + \dots}$$

### II.3.2. Vitesse de la réaction de surface [22] :

Nous considérons trois types de réaction :

#### II.3.2.1. Réaction monomoléculaire :

La réaction s'écrit :



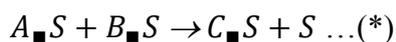
$A_{\blacksquare} S, B_{\blacksquare} S$  : réactif A et produit B chimisorbés

La vitesse de cette réaction est donnée par la relation suivante

$$-r_A = k \theta_A$$

Où  $\theta_A$  est la fraction de surface occupée par A

#### II.3.2.2. Réaction bimoléculaire :

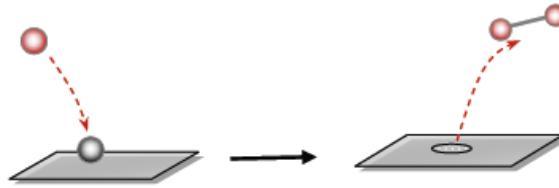


La vitesse est donnée par :

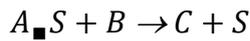
$$-r_A = k \theta_A \theta_B$$

#### II.3.2.3. Eley – Rideal :

La réaction se fait entre une espèce adsorbée à la surface du catalyseur et une espèce non adsorbée [25].



**Figure II.3.** Adsorption d'Eley-Rideal



La vitesse est donnée par :

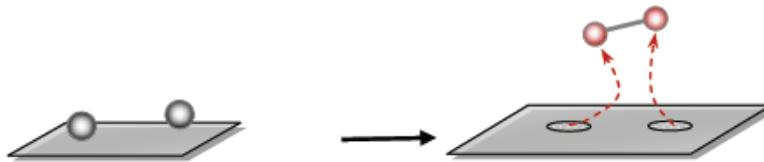
$$-r_A = k\theta_A C_B$$

Où  $C_B$  est la concentration de B en phase gazeuse

### II.3.3. Le modèle de Langmuir – Hinshelwood [22] :

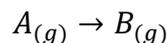
En combinant les lois de vitesse de la réaction de surface avec les expressions de Langmuir pour des couvertures de surface, nous pouvons obtenir de Langmuir-Hinshelwood (LH) les lois de vitesse des réactions catalysées par la surface.

Dans ce type de mécanisme, la réaction se fait entre espèces adsorbées à la surface du catalyseur. Cela signifie donc que les espèces nécessaires à une réaction sont présentes à la surface du catalyseur. Cela ne veut pas dire que toutes les espèces mises en jeu dans la réaction doivent être présentes. Dans le cas de réactions mettant en jeu plusieurs espèces et plusieurs étapes, le substrat peut bouger à la surface du catalyseur et les réactifs aussi.

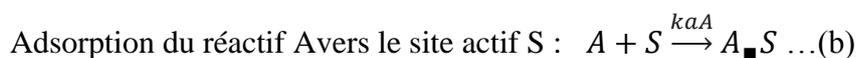


**Figure II.4.** Modèle de LH [25].

Soit la réaction suivante :



Nous devons savoir que la réaction passe par les étapes suivantes



Désorption du produit B :  $B_{\blacksquare}S \xrightarrow{k_{dA}} B + S \dots (d)$

Transfert de masse :  $B \xrightarrow{k_{Bg}} B_{(g)} \dots (e)$

$C_A$  et  $C_B$  sont respectivement la concentration de  $A_{(g)}$  et de  $B_{(g)}$

$k_{Ag}$  et  $k_{Bg}$  sont respectivement les coefficients de transfert de masse de  $A_{(g)}$  et de  $B_{(g)}$

$S$  est le site d'adsorption

$A_{\blacksquare}S, B_{\blacksquare}S$  intermédiaires de la réaction de surface

Dans ce schéma, on suppose que B n'est pas adsorbé.

Etant donné que l'étape (c) est la plus lente donc elle sera l'étape déterminante de la vitesse de réaction

Nous supposons  $k_{Ag}$  et  $k_{Bg}$ , sont relativement importants, et l'étape (b) représente l'équilibre d'adsorption et la désorption.

### II.3.3.1. Réaction monomoléculaire :

Soit la réaction suivante

$$A \rightarrow B$$

$$-r_A = \frac{kK_A C_A}{1 + K_A C_A + K_B C_B} \quad (1)$$

Deux caractéristiques communes des lois de vitesse catalytique sont évidentes dans cette expression.

1) Cinétique de saturation :

La réaction est d'ordre 1 lorsque :  $K_A C_A \ll 1 + K_B C_B$

La réaction est d'ordre zéro lorsque  $K_A C_A \gg 1 + K_B C_B$

Dans les limites des fortes concentrations, tous les sites catalytiques sont saturés ( $\theta_A = 1$ ), et la vitesse est donnée par le nombre de sites catalytiques multiplié par la constante de vitesse

2) Inhibition par le produit

Si le terme  $K_B C_B$  est significatif par rapport à  $1 + K_A C_A$ , la réaction est alors inhibée par le produit, le cas échéant,  $K_B C_B \gg 1 + K_A C_A$ , l'équation (1) devient :

$$-r_A = k' \frac{C_A}{C_B} \dots (1.a)$$

Avec :  $k' = kK_A/K_B$

### **II.3.3.2. Réaction bimoléculaire :**

Soit la réaction suivante :



La vitesse de réaction est obtenue en utilisant l'équation (2)

$$-r_A = \frac{kK_A C_A K_B C_B}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C)^2} \quad (2)$$

Cette loi de vitesse contient d'autres observations caractéristiques à la catalyse de surface

3) Inhibition par l'un des réactifs

La réaction est d'ordre 1 lorsque :  $K_A C_A \ll 1 + K_B C_B + K_C C_C$

Et lorsque  $K_A C_A \gg 1 + K_B C_B + K_C C_C$  la réaction est inhibée par A et l'équation s'écrit comme suit :

$$-r_A = k' \frac{C_B}{C_A} \dots (1. a)$$

Avec :

$$k' = kK_B/K_A$$

## **II.4. Classification et préparation des catalyseurs solides :**

### **II.4.1. Classification des catalyseurs :**

Il n'existe qu'un petit nombre de catalyseurs capables d'effectuer dans des conditions optimales une réaction donnée. Le catalyseur réel adapté à un procédé particulier est le plus souvent un solide complexe. Il comporte une phase active qui, pour développer une surface maximale, est déposée sur un support, parfois à dose très faible s'il s'agit d'éléments coûteux comme les métaux précieux.

Cependant, certains catalyseurs dits massiques sont uniquement constitués de phase(s) active(s).

Pour examiner les propriétés des catalyseurs, il est commode de classer les phases actives en grandes familles :

- **les métaux :** les métaux purs catalyseurs sont de la 4<sup>ème</sup>, 5<sup>ème</sup> et 6<sup>ème</sup> période de transition et quelques métaux IB limitrophes. Les plus utilisés sont les triades du groupe VIII.
- **les semi-conducteurs, oxydes, sulfures ou autres ions supportés ;**

- les oxydes isolants, acides ou basiques.

Comme le montre le tableau II.2, chacune de ces classes se rattache à un groupe de réactions catalysées. On peut aussi avoir besoin d'un catalyseur possédant plusieurs fonctions : ainsi les catalyseurs d'hydrocraquage comportent-ils une phase hydrogénante et un support très acide.

Les supports des catalyseurs doivent répondre à des exigences physiques d'une part (texture, résistance mécanique) et chimiques d'autre part, notamment s'ils doivent être portés à haute température en présence d'air ou de vapeur d'eau lors de la régénération. Les supports les plus employés sont l'alumine, la silice, le charbon actif, les silico-aluminates, les oxydes céramiques.

De plus, on ajoute souvent au catalyseur des éléments ou des composés promoteurs, qui ont pour effet d'améliorer son activité, sa sélectivité (chacun étant spécifique à un catalyseur et à une réaction donnée) ou sa résistance à l'empoisonnement [18].

**Tableau II.2** : principaux types de catalyseurs

	Métaux	Sulfures	Oxydes	Ions supportés	Acides
<b>Principales phase actives</b>	Ni, Co, Fe, Pd, Rh, Ru, Pt, Ir, Cu, Ag	Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub> , Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub> , MoS <sub>2</sub> , WS <sub>2</sub>	ZnO, CuO Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , MoO <sub>3</sub>	Ni <sup>2+</sup> Mo <sup>6+</sup> Cr <sup>3+</sup> Ti <sup>3+</sup> Zr <sup>4+</sup> Re <sup>7+</sup>	Alumine modifiée (Cl, F) Silice-alumine Silice-magnésie Acide phosphorique supporté zéolithes Résines sulfoniques
<b>Réaction</b>	Hydrogénation Déshydrogénation Hydrogénolyse Oxydation cyclisation	Hydrogénation Déshydrogénation hydrogénolyse	Oxydation Hydrogénation Déshydrogénation Cyclisation	Oligomérisation Métathèse Polymérisation oxychloration	Hydratation Déshydratation Éthérification Isomérisation Oligomérisation Alkylation Craquage Estérification

### **II.4.2. Choix d'un catalyseur :**

Le catalyseur à utiliser pour réaliser une transformation est un solide complexe, comportant au moins une **phase active** et un **support**. Ses caractéristiques doivent répondre à tout un ensemble de conditions indiquées ci-après.

En premier lieu viennent les **caractéristiques chimiques**. L'**activité** du catalyseur est exprimée par la vitesse spécifique (par kg), ou par la vitesse intrinsèque (par m<sup>2</sup>). Ces grandeurs ne sont caractéristiques que s'il n'y a pas de limitation diffusionnelle. Le catalyseur doit aussi être sélectif et ses propriétés doivent rester stables encours de fonctionnement. Cependant, il se désactive progressivement et il faut le régénérer périodiquement : le catalyseur doit pouvoir résister aux cycles de régénération.

Parmi les **caractéristiques physiques**, il faut citer la **texture du support** (surface spécifique, porosité) et son aptitude à maintenir une bonne dispersion de la phase active, notamment s'il s'agit de métaux qui ont une tendance au frittage.

Les **caractéristiques mécaniques** : résistances à l'écrasement, à l'attrition ou aux variations de pression, conditionnent le choix du support et sa mise en forme.

Les considérations de **prix de revient** conduisent à éviter le plus possible de recourir à des constituants rares et chers ou à des formules catalytiques dont l'élaboration est longue et complexe.

Un dernier critère essentiel est la dépendance ou l'indépendance vis-à-vis de brevets : l'utilisation d'un catalyseur pour une application faisant l'objet d'un brevet nécessite une licence [26].

### **II.4.3. Elaboration des catalyseurs supportés :**

#### **II.4.3.1. Les catalyseurs supportés :**

L'association de deux solides de classes différentes peut conduire également à un catalyseur fonctionnel.

Les catalyseurs supportés se présentent sous la forme d'un solide finement divisé, ayant une grande surface spécifique, supportant des éléments métalliques oxydés ou non.

Cette surface spécifique est dépendante des propriétés remarquables de granulométrie et/ou de porosité interne des supports utilisés. L'utilisation de tels supports permet donc dans les

procédés industriels d'atteindre des rendements de production élevés en mettant en œuvre des quantités faibles de catalyseurs. En outre, ces supports permettent de récupérer les catalyseurs en fin de la réaction. Ajoutons enfin, que l'utilisation d'un support permet de limiter les phénomènes d'agglomération entre les espèces métalliques, conférant ainsi une meilleure stabilité aux catalyseurs [27].

#### **II.4.3.2. Dépôt du métal :**

Le métal actif est généralement déposé sous forme de sel ou de complexe organométallique sur un support inerte de référence. Durant la phase de dépôt, un certain nombre de paramètres interviennent dans le contrôle de la fixation du métal sur le support tels que :

- La nature du support, du précurseur et du milieu ;
- L'aire spécifique du support ;
- La teneur en métal ;
- La durée de contact (solide-solution).

Deux méthodes, par imprégnation ou par échange d'ions ou de ligands, sont utilisées pour le dépôt du précurseur [28].

##### **II.4.3.2.1. Méthode par imprégnation :**

Cette méthode consiste à fixer le précurseur sur la surface du support par simple adsorption physique engageant une très faible chaleur d'adsorption (force de Van der Waals). Elle conduit généralement à des dispersions faibles à moyennes limitées par la taille des cristaux du sel métallique formés dans les pores du support au cours du séchage. Selon la dispersion souhaitée, un contrôle de la taille des cristaux formés peut être atteint par un choix judicieux de la surface spécifique du support, de la teneur en métal et de la vitesse de séchage. Un support de grande surface spécifique, une teneur faible en métal ainsi qu'un séchage rapide favoriseront la dispersion des particules métalliques.

### II.4.3.2.2. Méthode d'échange ionique :

Le principe de cette méthode consiste à échanger soit des cations sur un support acide, soit des anions sur un support basique par des complexes cationique ou anionique du précurseur. Un équilibre d'échange ionique s'établi entre le support et la solution conduisant à une forte interaction électrostatique entre l'ion métallique et la surface.

Cette forte interaction, nécessaire pour une dispersion microscopique, n'est pas suffisante pour atteindre une dispersion macroscopique homogène des ions métallique au travers du grain de support. Pour l'obtenir, une technique d'échange avec compétition est souvent nécessaire.

Selon les caractéristiques propres du support, les groupements superficiels responsables de l'échange peuvent avoir un comportement soit acide, soit basique.

Par ailleurs, la répartition du précurseur métallique sur le support semble être également affectée par la durée du contact solide/solution précurseur. Sachant que la diffusion du précurseur dans le système poreux est généralement lente, un temps de contact élevé favorise une répartition homogène de la phase métallique.

L'opération de lavage après échange peut paraître sans effets, mais, en éliminant la fraction de métal physisorbé sur la surface, cette opération peut améliorer la dispersion finale.

Enfin, il est important de noter qu'un milieu trop acide ou trop basique, peut conduire à une dissolution du support ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{SiO}_2$ ) et bloquer ainsi l'accès à certains pores lors du séchage.

### II.4.3.2.3. Méthode par échange de ligands :

En vue d'obtenir une dispersion élevée de la phase active sur le support, une autre méthode consiste à échanger les hydrogènes des groupements hydroxyles (OH) de la surface du support avec les ligands d'un organométallique, en général un acétylacétonate. Ce dernier subit un greffage sur le support, acétylacétone libéré reste adsorbé sur le support :



### **II.4.3.3. Processus d'activation:**

Il comprend une succession d'étapes : le séchage, une calcination éventuelle puis la réduction, au cours desquelles les sels métalliques déposés subissent une série de transformations chimiques. Le contrôle de chacune de ces étapes lors de la préparation des catalyseurs doit être considéré d'une importance fondamentale, car elles déterminent la dispersion finale du métal [28].

#### **II.4.3.3.1. Séchage :**

Cette opération est anodine dans le cas d'un dépôt du précurseur par échange d'ions. Par contre, elle revêt une grande importance lorsque le précurseur est déposé par imprégnation. Dans ce cas la taille finale des particules sera dictée en partie par le degré de sursaturation du milieu en précurseur métallique. Une sursaturation élevée, séchage rapide, favorisera la formation de petites particules ; au contraire une faible sursaturation, séchage lent, permettra la croissance de gros agrégats métalliques.

#### **II.4.3.3.2. Calcination :**

Cette étape, précédant éventuellement la réduction, se déroule généralement entre 300 et 500°C sous air. Son principal but est de décomposer les complexes métalliques et de les transformer en oxydes. Dans des conditions adéquates qui dépendent de la nature du métal et du support, cette phase de calcination peut favoriser l'obtention de catalyseurs bien dispersés.

#### **II.4.3.3.3. La réduction :**

Etape finale de l'activation du catalyseur, elle consiste à réduire sous hydrogène les espèces oxydées, formées pendant la phase de calcination, en particules métalliques. Les paramètres importants sont la pression partielle d'hydrogène et la température ; selon la nature du métal, du support et la dispersion désirée, la température de réduction peut varier entre 200 et 1000°C.

En général, une réduction à basse température sous hydrogène dilué par un gaz inerte (N<sub>2</sub>) favorise une dispersion élevée, alors qu'une réduction à haute température et en présence de vapeur d'eau augmente la taille des particules métalliques : l'eau adsorbée sur la surface du support affaiblit l'interaction physique métal/support et augmente la mobilité des espèces métallique et leur agglomération (frittage).

### III.1. Introduction :

Les haloanilines sont des intermédiaires importants dans l'industrie chimique des colorants, les médicaments, les herbicides, les pesticides et d'autres produits chimiques fins [29].

Les amines aromatiques halogénées sont obtenues par réduction catalytique des nitrobenzènes substitués, cette réaction très importante tant d'un point de vue fondamental qu'industriel, est généralement réalisée en phase liquide à des températures relativement douces, les catalyseurs métalliques sont les plus fréquemment utilisés.

Bien que la sélectivité de la réaction en amines halogénées soit élevée, elle peut être affectée par la réaction successive d'hydrodéhalogénéation et par l'accumulation plus au moins importante d'autres composés : des intermédiaires demi-hydrogénés et des intermédiaires de condensation.

C'est pourquoi de nombreux travaux ont été réalisés afin d'augmenter la sélectivité en amines halogénées. Plusieurs approches sont envisagées : la modification des paramètres de la réaction et du milieu réactionnel, mais aussi des catalyseurs [3].

### III.2. Hydrogénation des composés aromatiques nitrés :

#### III.2.1. Hydrogénation des composés aromatiques nitrés non halogénés :

Les procédés de réduction des nitroaromatiques en leurs amines correspondantes connaissant une littérature abondante et ont fait de nombreux travaux [30]. Plusieurs auteurs s'accordent sur le fait que cette réduction n'est pas un processus simple à une seule étape, mais consiste en une succession de réactions parallèles et consécutives où différents intermédiaires semi-hydrogénés sont formés.

La réduction du nitrobenzène en aniline suit deux chemins principaux d'après HABER [31]:

- Voie I : hydrogénation du nitrobenzène en nitrosobenzène (NSB) puis phénylhydroxylamine (phHA), et finalement en aniline.
- Voie II : condensation des intermédiaires NSB et phHA pour former l'intermédiaire azoxybenzène (AZOXYB) qui, par réduction ultérieure conduit à l'aniline en passant par les composés azobenzène (AZOB) et hydrazobenzène (HYDB).

La présence de quantités, même faibles, de base favorise la voie II en permettant aux intermédiaires NSB et phHA de se combiner aisément pour former AZOXYB. Certains proposent la combinaison d'intermédiaires radicaux anions hautement réactifs [32].

Par ailleurs, certains auteurs [33] suggèrent que dans des conditions expérimentales assez particulières (ex. : ajout de base ou acide), d'autres voies mécanistiques peuvent exister, à savoir :

- Voie III : dissimulation du composé phHA en NSB et en aniline [34].
- Voie IV : condensation du NSB et de l'aniline directement en AZOB [33].

En effet, l'addition de soude dans le milieu réactionnel en présence d'un catalyseur au Pt, favorise la voie III. Ainsi on peut former jusqu'à 86% d'hydrazobenzène (HYDB) par addition de 3.23% de soude [32]

Des résultats rapportés dans la littérature, il apparaît que le catalyseur préféré pour cette réduction est le Pt supporté sur charbon actif.

### III.2.2. Hydrogénation des nitroaromatique halogénés :

Les amines halogénées ont une grande importance dans la production de produits pharmaceutique, de peintures, d'herbicides, de pesticides et autres substances. Leur production est basée généralement sur deux principales méthodes :

- L'hydrogénation des polyhaloamines, dont le meilleur exemple est dans l'hydrodéchloration des polychloroanilines [35]. Ces réactions sont d'une grande importance industrielle car elles sont utilisées dans la production du 3,4- ou 3,5-dichloroaniline, intermédiaires de grand intérêt dans la synthèse des fongicides.

BAYER et coll [36] ont montré que cette réaction peut être conduite à haute température (180°C) et forte pression (50 – 100 bar) dans l'acide chlorhydrique en présence d'un sulfure métallique. La réactivité de déchloration dépend du nombre d'atome de chlore, de leur position dans la molécule et de l'acidité du milieu. Les meilleures sélectivités de déchloration ont été obtenues sur du Pt sulfuré. D'autres auteurs [35] montrent que ces réactions sont faciles en milieu alcalin ou neutre, mais présentent le risque de formation des polychlorodioxines très toxiques.

- La seconde méthode, plus intéressante, est basée sur la réduction des nitroaromatiques halogénés correspondants, contexte dans lequel s'inscrit notre étude.

Cette réaction est généralement conduite en milieu alcoolique, à des températures relativement douces ( $T_p < 60^\circ\text{C}$ ) et en présence de catalyseurs divisés ou supportés (Ni de raney, Pt/C, Pd/C, Rh/C). Cependant, les méthodes de production de ces haloamines décrites dans la littérature [31,33], nécessitent un investissement et des coûts de fonctionnement assez élevés.

Cette réaction est toujours affectée par la réaction parasite d'hydrodéhalogénéation [36]. Cette dernière débute plus ou moins tôt avant la conversion totale du réactif avec une cinétique d'évolution étroitement liée à la nature du catalyseur et du solvant utilisé ; ceci affecte en conséquence le rendement en amine halogénée.

En chimie fine, les hydrogénations les plus intéressantes des composés nitroaromatiques substitués engagent soit des substituants brome soit des substituants chlore, les mêmes systèmes catalytiques sont généralement utilisés dans les deux cas.

La plupart des travaux rapportés sur la réduction du parachloronitrobenzène (p-CNB) en présence de catalyseur Pt/C, Pd/C, Ni de raney et Ni-Cr, habituellement utilisés pour l'hydrogénation des composés organiques, mentionnent que la p-chlorophényl-hydroxylamine (CphHA) est le seul intermédiaire détecté. Sa concentration dans le milieu réactionnel passe par un maximum, puis décroît brutalement lorsque le p-CNB est consommé totalement, excepté sur Ni-Cr où l'accumulation de cet intermédiaire n'a pas été observée [37].

A cause de la réduction facile de l'intermédiaire CphHA, la formation de la parachloroaniline (p-CAN) est observée en permanence tout au long de la conversion du p-CNB [38,39], la formation d'aniline se produit en général à vitesse très lente durant cette période, mais s'accélère brutalement lorsque le p-CNB et la CphHA sont totalement convertis.

Dans la littérature, les indications portant sur des procédés catalytiques spécialement conçus pour préparer sélectivement les haloamines sont limitées. Une sélectivité élevée en p-CAN nécessite le blocage de la réduction ultérieure de la liaison  $C_{ar} - Cl$ . Ceci n'est pas toujours évident car cette réaction se produit relativement facilement dans la plupart des conditions utilisées.

Afin de produire des haloamines avec des sélectivités élevées de nombreux travaux ont traité de l'influence des paramètres réactionnels sur la réactivité des substrats et des intermédiaires, ainsi que l'activité de déhalogénéation.

En ce qui concerne l'hydrodéhalogénéation, KOSAK [40] rapporte que l'ordre de réactivité des halogènes par hydrogénéolyse de C-X est le suivant :  $I > Br > Cl > F$  et que l'ordre de réactivité des positions sur le noyau benzénique est le suivant : ortho - > para - > méta -.

PASCOE [34] a étudié l'hydrogénation des 3 isomères ortho -, méta - et para - bromonitrobenzènes dans différentes conditions. Au cours de cette étude le Rh/C s'est révélé le meilleur catalyseur adapté à l'hydrogénation sélective des 3 isomères en donnant moins de 2% de débromation, alors que le catalyseur Pt/C semble n'être efficace que pour la réduction des isomères ortho et méta, et le catalyseur Pt/C-S pour l'isomère para. Le travail de PASCOE semble indiquer également que les effets de pression, de nature du catalyseur et du réactif sur la débromation sont interdépendants, et que l'aniline ne peut provenir que de la bromoaniline. La réactivité des intermédiaires AZOXYs ainsi que leur teneur dans le milieu dépendent de l'isomère à réduire ; la plus grande quantité d'AZOXYs et la plus grande réactivité sont obtenues dans l'hydrogénation de l'isomère para.

Une explication assez convaincante de ce phénomène peut être apportée par la stéréochimie de ces isomères. En position ortho, la taille du groupement brome empêche par effet stérique le couplage des intermédiaires BrNSB et BrphHA, cet encombrement stérique étant plus faible dans le cas de l'isomère para.

Les résultats obtenus dans cette étude indiquent que les variables influant sur la sélectivité en amine halogénée sont :

- Le catalyseur ;
- Le milieu réactionnel ;
- Les paramètres réactionnels ( $P_{H_2}$ ,  $T_p$ , etc, ... ) ;
- La nature du substituant.

La modification de l'une au moins de ces variables perturbe le cours de la réaction d'hydrogénation ; en modifiant la réactivité des intermédiaires semi-hydrogénés, l'une des

voies réactionnelles se trouve en conséquence privilégiée par rapport aux autres, entraînant ainsi un changement dans la sélectivité.

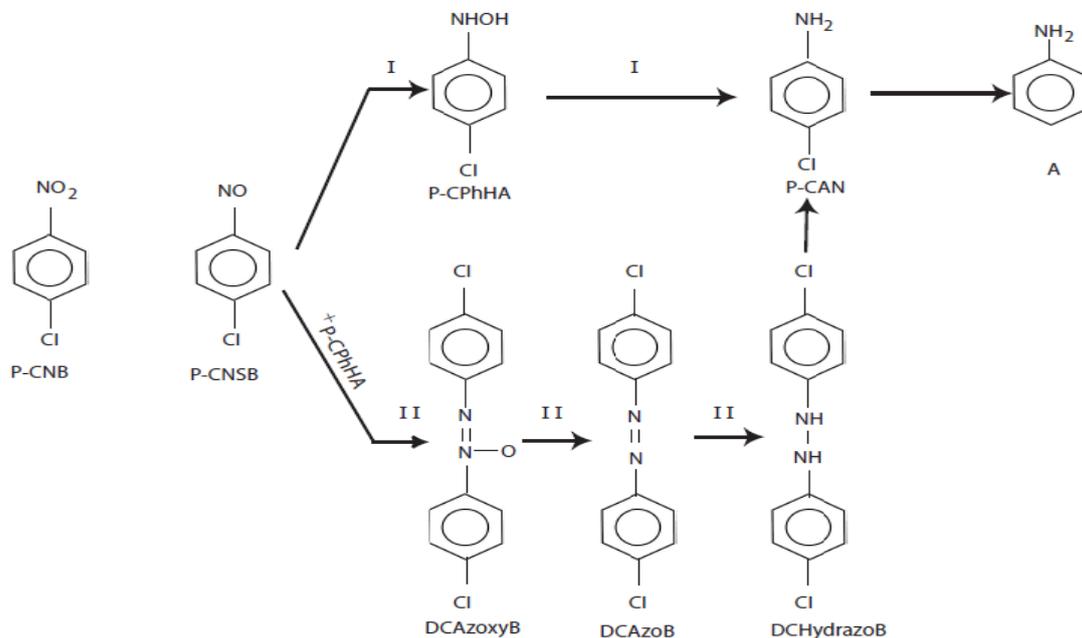


Figure III.1. Mécanisme réactionnel de la réaction d'hydrogénation du p-CNB

### III.3. L'influence des différents paramètres sur l'hydrogénation des nitroaromatiques halogénés :

#### III.3.1. Influence du catalyseur :

En catalyse hétérogène, le choix du catalyseur, à savoir la nature du métal, son état divisé ou supporté, sa charge et sa concentration dans le milieu, représente l'un des principaux paramètres ayant une action directe sur l'activité catalytique, la réactivité des intermédiaires et par suite sur la sélectivité en produit désiré.

##### III.3.1.1. Effet de la nature du métal :

- **Sur l'activité :**

WISNIAK et coll [41] ont étudié la réduction du nitrobenzène sur nickel de Raney et sur des catalyseurs métalliques supportés (5% de métal actif) : Pd/C, Rh/C, Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Ru/C. pour tous les catalyseurs, la réaction est effectuée dans les mêmes conditions opératoires.

Comparé au Ni de Raney pris comme référence, le Pd/C est 16 fois plus actif, le Rh supporté sur charbon ou sur alumine n'est que 3 fois plus actif. Par contre le Ru/C ne présente aucune activité. Ce résultat est confirmé par RYLANDER [42]. Un classement a été établi selon l'activité décroissante :



La chromite de cuivre, utilisé comme catalyseur dans l'hydrogénation du nitrobenzène en phase liquide, est pratiquement inactif [41] alors qu'en phase gazeuse, il présente une bonne activité [43,44].

La réduction des nitrobenzènes halogénés a également été étudiée sur différents métaux, en général supportés, et comparés au nickel de Raney. On observe une évolution de l'activité selon le métal actif comparable à ce qui est observé lors de l'hydrogénation du nitrobenzène. Par exemple, l'ordre des réactivités pour hydrogéner le p-CNB est le suivant [45] :



○ **Sur les intermédiaires :**

La présence ou non de certains intermédiaires dans le milieu, leur accumulation variable d'un métal à l'autre, met en évidence une certaine dépendance entre la nature du métal actif et la réactivité des intermédiaires.

En effet, pour un métal donné, l'une des voies réactionnelles peut être privilégiée par simple effet sur la réactivité des intermédiaires semi-hydrogénés.

Parmi les différentes façons d'étudier l'effet de la nature du métal sur les intermédiaires est de suivre l'évolution de leurs teneurs dans le milieu en fonction du temps. Ainsi, dans la réduction du p-CNB sur une série de catalyseurs Pt/C, Pd/C, Ir/C, il a été montré que la teneur en CphHA était six fois plus importante avec Ir/C qu'avec Pt/C. alors que sur Pd et Ru [46], la réduction du nitrobenzène se produit sans apparition d'intermédiaires.

- **Sur la sélectivité :**

Enfin, plusieurs auteurs mentionnent l'effet de la nature du métal sur la sélectivité de la réduction des nitrobenzènes halogénés en amines halogénées. Par exemple, SAVCHENKO et coll [45] ont étudié la réduction du p-CNB dans l'éthanol à 55°C sur Ni de Raney, Pt/C, et Pd/C. la sélectivité est évaluée par le rapport des vitesses d'hydrogénation et d'hydrodéchloration ( $V_H/V_{Cl}$ ). Le nickel de Raney et le Pt/C montrent une sélectivité comparable en p-CA ( $V_H^\circ/V_{Cl}^\circ = 27$ ), alors que le Pd/C est beaucoup moins sélectif ( $V_H^\circ/V_{Cl}^\circ = 0.7$ ).

### **III.3.1.2. Effet du support :**

La nature du support du catalyseur peut également affecter la sélectivité dans la réduction du p-CNB dans l'éthanol à température ambiante.

RYLANDER et coll [47] ont étudié l'effet du support avec des catalyseurs au Pd et au Pt. Un support basique (carbonate de baryum) comparé à un support neutre (charbon) ou acide (alumine). Ils ont remarqué que la sélectivité en p-CAN est 2 fois plus importante dans le cas des supports neutres ou acides.

Ressèment CHAO XIAO et coll [48] ont montré que nanocomposite (Pd/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) est un excellent catalyseur pour l'hydrogénation du p-CNB en p-CAN. La sélectivité en p-CAN atteint 99,2% et l'hydrodéchloration a été complètement supprimée.

IR-CO résultats expérimentales de la chimisorption de CO ont révélé que le CO a été difficilement chimisorbé sur les particules de Pd dans Pd / $\gamma$  - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PR, ce qui implique une interaction électronique entre les particules de Pd et les nanoparticules - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PR, qui peut être la cause d'une meilleur sélectivité

### **III.3.2. Influence du milieu réactionnel :**

Le choix du solvant approprié pour des réactions conduites en phase liquide en général, et pour des réactions d'hydrogénation en particulier, apparaît d'une importance extrême.

### III.3.2.1. Nature du solvant :

Il est généralement admis que les effets dû au solvant sur les vitesses de réaction sont énormes ; des variations de l'ordre de  $10^2$  jusqu'à  $10^3$  sont plutôt communes, mais dans certains cas des facteurs dépassant  $10^9$  ont été observés [49].

Dans le cas des réactions d'hydrogénation, plusieurs travaux menés par différents auteurs affirment que la nature du solvant a un effet significatif sur la vitesse et la sélectivité [50,51].

Pour la réduction des nitroaromatiques, deux familles de solvant ont été systématiquement choisies, des solvants polaires comme les alcools, et des solvants non polaires comme l'hexane, le cyclo-hexane, le toluène, etc...

L'hydrogénation du p-CNB [52] en présence de catalyseurs au Pt, dans différents solvants polaires montre que la constante de vitesse  $K_A$ , corrigée de l'effet de pression de vapeur saturante, décroît lorsque le poids moléculaire de l'alcool utilisé augmente. De même, un effet retardant du solvant sur la déhalogénéation a été relevé également quand on passe de l'alcool méthylique au butanol, ce qui se traduit par une augmentation de la sélectivité en p-CAN.

D'après ces auteurs, l'adsorption du solvant sur les sites actifs du catalyseur pourrait augmenter avec le poids moléculaire de l'alcool et limiter ainsi la déhalogénéation

Les auteurs concluent que les solvants les plus fortement adsorbés sur les sites actifs, sont les plus convenables pour la réduction sélective du p-CNB. Des tendances similaires ont été observées dans l'hydrogénation du nitrobenzène. Utilisant des mélanges méthanol + eau comme solvants, certains auteurs [53] ont pu obtenir une augmentation de 50% dans la vitesse d'hydrogénation pour un ajout de 18% d'eau.

Par ailleurs, les études de RAJADHYAKSHA et coll [53] relient l'effet du solvant à l'interaction solvant/réactif. Celle-ci semble être le facteur prépondérant sur la vitesse d'hydrogénation, elle affecte directement l'énergie d'activation de la réaction qui change avec le milieu. Des mesures de coefficients d'activité ont conduit à une corrélation essentiellement qualitative, une relation quantitative paraît totalement exclue à cause de la nature complexe de la réaction catalytique. Une simple règle pourrait être déduite de l'ensemble de ces travaux ; celle-ci incitant à choisir généralement un solvant polaire pour un réactif non polaire et un

solvant non polaire pour un réactif polaire, afin d'aboutir à des vitesses de réactions optimales.

### III.3.2.1. Effet de l'eau :

La formation d'eau lors de l'hydrogénation de composés nitrés est à l'origine de l'intérêt réservé à l'étude de l'effet de l'eau.

L'eau a un effet promoteur qui dépend de sa concentration dans le milieu. La vitesse d'hydrogénation passe par un maximum pour une certaine teneur en eau, alors que de fortes concentrations dans le milieu inhibent la réaction d'hydrogénation.

CHOUDHARY et coll [54] ont pu montrer que la vitesse d'hydrogénation du p-nitrotoluène sur Ni de raney est multipliée par un facteur de 2 à 3 en présence d'une concentration optimale d'eau. Celle-ci variant de 0.5 à 1.7 mmol/cm<sup>3</sup> selon la température de travail choisie. Au-dessus de 8 mmol/cm<sup>3</sup> l'eau inhibe la formation de la para-toluidine. Ces auteurs expliquent l'effet promoteur par la création de nouveaux sites d'hydrogénation à la suite d'une interaction entre l'eau adsorbée et l'aluminium résiduel du catalyseur suivant la réaction :



L'effet inhibiteur, observé à forte concentration, serait dû à une adsorption compétitive entre l'eau et les espèces réactionnelles présentes dans le milieu.

### III.3.3. Influence des paramètres de réaction :

#### III.3.3.1. Pression d'hydrogène :

Comme il a été mentionné, l'hydrogène a une grande influence sur les propriétés catalyseurs des réactions d'hydrogénation et d'hydrogénolyse. Le taux de recouvrement de la surface en hydrogène affecte directement la sélectivité. Des études comparatives sur la vitesse d'hydrogénation du p-CNB, sur différents catalyseurs, ont été effectuées pour mettre en évidence l'effet de la pression d'hydrogène [34]. Ces études ont montré qu'à faible pression (4 bar) le catalyseur Pt/C se révèle le plus actif, alors qu'à pression élevée d'hydrogène, la nature du catalyseur a peu d'influence puisque les trois catalyseurs : Pt/C, Rh/C et Ni de Raney présentent des activités hydrogénantes comparables.

A faible pression d'hydrogène, une dépendance d'ordre I entre la vitesse de réduction et la pression d'hydrogène a été souvent rapportée dans la littérature pour la réduction du p-nitrophénol sur Pt colloïdal [55], ainsi que sur Pd et Rh [56] de l'o-nitrotoluène sur Pd/C [53] et du p-CNB sur Pt/C et Ir/C ; le Ni de Raney manifesterait un ordre fractionnel par rapport à l'hydrogène [34].

Aux pressions élevées, un comportement différent a été observé. Au-delà de 30 bar, l'hydrogène n'a plus d'influence sur la vitesse d'hydrogénation du nitrobenzène en aniline [57]. Ce phénomène mène généralement attribué à une modification de la solubilité d'hydrogène dans le solvant [53].

Par ailleurs, la réactivité de certains produits intermédiaires est parfois affectée par une augmentation de pression. Ainsi, il a été rapporté [57] que les intermédiaires NSB et pHHA s'accumulent moins à pression élevée, favorisant ainsi leur couplage rapide suivant la voie II du mécanisme réactionnel. Toutefois, ce phénomène n'est pas toujours observé. L'accumulation de HYDB sur Pt/C, est indépendante de la pression d'hydrogène [58].

### III.3.3.2. Température :

Différentes études ont montré que la température de réaction modifie l'ordre de la réaction par rapport à la pression d'hydrogène ainsi que la sélectivité. Dans l'hydrogénation du nitrobenzène, ARAMENDIA et coll [59] ont observé que l'ordre par rapport à la pression d'hydrogène augmentait de 0.68 à 0.92 lorsque la température passait de 18°C à 47°C.

SIMONOV [37] a constaté que la sélectivité en p-CAN diminue rapidement lorsque la température augmente ; ces auteurs notent une énergie d'activation de 12.6 Kcal/mol.

La température de réaction peut également avoir une influence sur la stabilité du catalyseur. JUNGER et coll [60] ont mis en évidence une oxydation du Ni de Raney au cours de l'hydrogénation du nitrobenzène en aniline entre 120°C et 180°C ; ceci produit une désactivation du catalyseur suivie d'une inhibition de la réaction.

Enfin, des résultats rassemblés dans la littérature, il semble que les pressions entre 40 et 100 atm sont préférées en hydrogénation catalytique, et que des températures relativement douces (30 – 120°C) sont plutôt bénéfiques pour la sélectivité en produits recherchés.

**III.3.4. Influence de la nature des substituants du cycle aromatique :**

De nombreux travaux [61,56] concernant la réduction des dérivés nitroaromatiques avec différents substituants semblent indiquer que la réduction du groupe nitro est influencée par la nature de ces derniers. A la fois la nature du substituant et la densité électrique au voisinage du noyau aromatique modifient la vitesse d'hydrogénation ainsi que la sélectivité. Ces études montrent que la réaction d'hydrogénation est légèrement favorisée par les groupements attracteurs d'électrons.

L'influence du substituant sur la sélectivité a été également étudiée dans l'hydrogénation de l'orthonitrotoluène et de l'orthonitroanisole [60]. A conversion complète du composé nitré, les sélectivités en produite de couplage AZO- et AZOXY- sont bien plus élevées avec l'orthonitrotoluène.

Une diminution de la vitesse d'hydrogénation et de la sélectivité en produits semi-hydrogénés est observée dans le cas de substituants électrodonneurs. KARWA et coll [58] rapportent les mêmes observations dans l'hydrogénation partielle des nitroaromatiques substitués par des hydroxylamines. Ces auteurs assignent cette observation à la liaison forte entre les atomes d'azotes et la surface métallique qui augmente avec la densité électronique sur le noyau aromatique.

## IV.1. Caractérisation physico-chimique du catalyseur Pd/C :

### IV.1.1. La surface spécifique par modèle BET :

#### IV.1.1.1. Définition et principe :

Afin de caractériser un solide dans l'absolu, on définit la quantité spécifique de gaz adsorbée, rapportée à la masse du solide. La surface spécifique (exprimé en  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) d'un support catalytique est l'une des caractéristiques essentielles. Elle varie d'un support à un autre. Ainsi pour des solides poreux, tel que le charbon actif, cette grandeur peut atteindre  $2500 \text{ m}^2/\text{g}$ . Ce qui suggère, que l'essentiel de l'aire développée par le solide est dans ses pores. On parle alors de surface poreuse, par opposition à la surface externe ou géométrique.

La technique la plus couramment utilisée pour mesurer la surface spécifique d'un solide fait appel à la physisorption d'un gaz à la surface du solide considéré. Par ailleurs, rappelons qu'une isotherme d'adsorption est la variation  $Q = f(P)$  de la quantité de composé adsorbé sur un solide, en fonction de la pression partielle  $P$  d'un gaz adsorbé à une température  $T$  donnée. L'expérience est tenue jusqu'à une pression limite de vapeur saturante  $P_0$  à laquelle la condensation apparaît. Il est donc usuel de porter en abscisse la pression relative  $P/P_0$ . Ces isothermes sont de différentes formes, la plus simple est celle de langmuir et elle se limite à la monocouche.

Il existe cinq types d'isothermes dont la nature est liée à la porosité des solides. La figure IV.1 montre ces différences. La quantité  $Q$  peut s'exprimer de façons diverses : en moles de composé, en masse, ou en volume CNTP (c'est-à-dire le volume qu'occuperait la même quantité de gaz dans les conditions normales de température et de pression).

- Le type I s'apparente à l'isotherme de langmuir, mais il est attribué à une adsorption sur un solide dont la surface est principalement microporeuse ;
- Le type II correspond à l'adsorption en polycouches sur un solide non poreux ou macroporeux ;
- Le type III correspond à un cas où l'adsorption des molécules est très peu énergétique ;
- Les types IV et V présentent une altération de la forme typique des types II et III à des pressions relatives intermédiaires ainsi qu'un phénomène d'hystérèse dû à la présence des mésopores dans lesquels prend place une condensation anticipée.

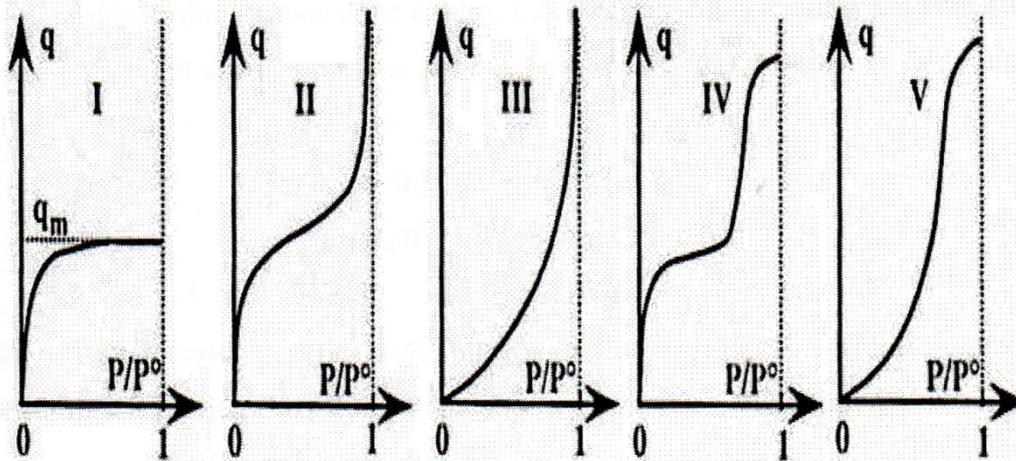


Figure IV.1. Représentation des différents types d'isothermes d'adsorption et de désorption des systèmes gaz-solides

La connaissance de la quantité nécessaire à la formation d'une monocouche saturée ( $Q_m$ ), et celle de la section d'encombrement d'une molécule d'adsorbé sous forme adsorbée ( $\sigma$ ) permettent la détermination de la surface spécifique du solide considéré. Les gaz les plus couramment utilisés sont l'azote, le krypton, l'argon, le dioxyde et le monoxyde de carbone, mais la préférence va généralement aux gaz inertes (azote, krypton, argon).

#### IV.1.1.2. Le modèle de Brunauer, Emmett et Teller :

Brunauer, Emmett et Teller se sont attachés à décrire l'isotherme de type II par une théorie qui porte leurs noms (BET). L'isotherme du type II ressemble à l'isotherme de Langmuir aux faibles pressions, puis au lieu d'une évolution vers l'adsorption limite, un excès d'adsorption apparaît et se développe jusqu'au moment où l'on atteint la condensation. Ce modèle est appliqué dans un domaine de pression relative du gaz adsorbé comprise entre 0,05 et 0,35.

Il faut noter que le modèle repose sur plusieurs hypothèses :

- La surface est uniforme du point de vue énergétique ;
- Pas d'interactions latérales entre les molécules adsorbées ;
- Le nombre de couche adsorbée est supposé infini ;
- A partir de la deuxième couche, l'enthalpie d'adsorption est égale à l'enthalpie de liquéfaction du gaz adsorbé ;

- La détermination de la surface est calculée par la transformée linéaire de l'équation de Brunner, Emmett et Teller (BET):

$$\frac{\left(\frac{P}{P_0}\right)}{V_a \cdot \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{C-1}{C \cdot V_m} \cdot \left(\frac{P}{P_0}\right)$$

Où :

P : Pression partielle du gaz d'analyse.

V<sub>a</sub> : Volume adsorbé.

P<sub>0</sub> : Pression de saturation du gaz.

V<sub>m</sub> : Volume d'une monocouche.

C : Grandeur thermodynamique caractéristique d'un couple adsorbant\_ adsorbat.

$$C = \exp\left(\frac{Q_{ads} - Q_L}{RT}\right)$$

Avec :

Q<sub>ads</sub> : Chaleur d'adsorption.

Q<sub>L</sub> : Chaleur de liquéfaction.

Dans le cas des charbons actifs, C est généralement grand ; La valeur de l'ordonnée à l'origine est donc négligée et C et (C-1) sont considérés égaux.

L'équation devient :

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{V_a \cdot \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{V_m} \cdot \left(\frac{P}{P_0}\right)$$

Ce cas de figure permet la détermination rapide en considérant un seul point

(volume adsorbé, P/P<sub>0</sub>).

Connaissant l'aire σ<sub>m</sub> occupée par une molécule adsorbée à la surface du solide, il est possible de calculer la surface spécifique noté A<sub>sp</sub> (m<sup>2</sup>/g) à l'aide de :

$$SP = \frac{N}{22400} \cdot \frac{V_m \cdot \sigma_m}{m}$$

Où :

$\sigma_m = 16.2 \text{ \AA}^2$  pour N<sub>2</sub> à 77 K.

N : le nombre d'Avogadro (6,023.1023 molécules / mole).

m : masse de l'échantillon.

La droite obtenue en portant  $(P/P_0) / [V_a \cdot (1-P/P_0)]$  en fonction de  $(P/P_0)$  donne accès à  $V_m$  et donc à la surface spécifique.

#### **IV.1.1.3. Mise en œuvre et conditions expérimentales :**

L'échantillon (environ de 20 mg de catalyseur Pd/C) est prétraité durant 2 heures sous un flux d'hélium de 30ml/min, puis est plongé dans un bain d'azote.

Un flux constant d'un mélange gazeux H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 95/5 parcourt alors l'échantillon jusqu'à atteindre l'équilibre le signal correspond à la quantité désorbée est enregistré, intégré et servira au calcul de la surface spécifique de l'échantillon.

#### **IV.1.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) :**

##### **IV.1.2.1. Définition et concept :**

Contrairement à la microscopie électronique à transmission, qui étudie la structure interne d'un échantillon donné, la microscopie électronique à balayage explore sa surface. Les structures les plus infimes de la matière sont examinées, permettant des avancées considérables dans les matériaux par exemple. Les interactions entre l'échantillon et le flux d'électrons émis engendrent une série de signaux. Ces signaux sont détectés et transformés en une image virtuelle de l'échantillon. Les signaux les plus couramment utilisés sont les électrons secondaires (secondary electrons), les électrons rétrodiffusés (back Scattered electrons) et les rayons X (X rays) caractéristiques des éléments de l'échantillon (figure IV.2).

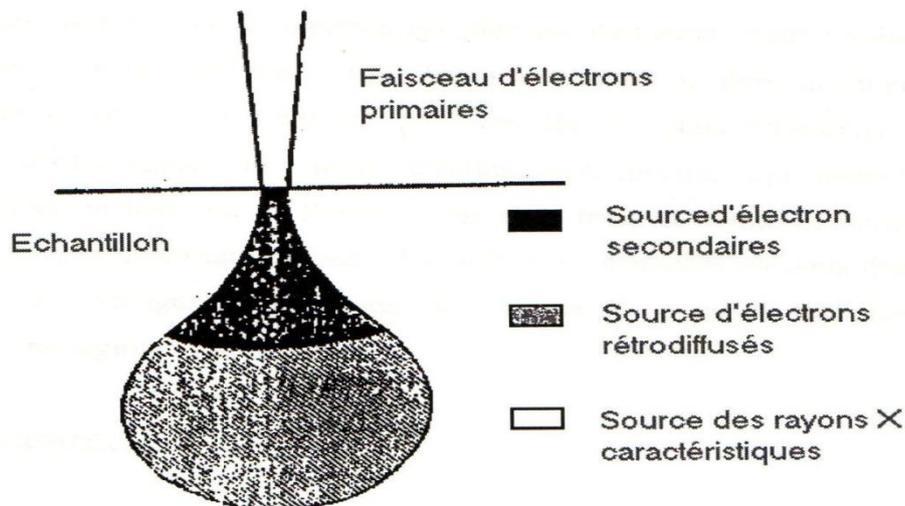


Figure IV.2. Schéma des trois types de signaux exploités en MEB

Les électrons secondaires (SE) sont des électrons des atomes de l'échantillon qui ont été éjectés lors des interactions avec le flux d'électrons primaires. Ils possèdent une énergie très basse et de ce fait, ne peuvent provenir que de la région la plus superficielle de l'échantillon. Ils offrent une meilleure résolution d'image et permettent de dresser la topographie de l'échantillon.

Quant aux électrons rétrodiffusés (BSE) ; ce sont des électrons du flux primaires qui ont été renvoyés hors de l'échantillon par des collisions élastiques (conservation de l'énergie avec les noyaux des atomes de l'échantillon). La région d'interaction est donc plus profonde, ce qui diminue la résolution de l'image. Par contre, le contraste est amélioré car les atomes de nombre atomique élevé rétrodiffusent plus d'électrons, créant des zones claires sur l'image. On se base donc, principalement, sur les différences des nombres atomiques pour mettre en évidence la répartition d'un métal sur un support par exemple.

Enfin, l'émission des rayons X a lieu lorsqu'un électron du flux incident, ayant une haute énergie, éjecte un électron du cœur d'un atome de l'échantillon. Pour combler la lacune créée sur le niveau inférieur, un électron périphérique du même atome tombe dans la lacune, et la différence d'énergie est émise sous forme de rayons X, dont la longueur d'onde est déterminée par la différence d'énergie entre les deux niveaux considérés. Ces longueurs d'onde sont caractéristiques de l'atome émetteur. Un spectre, représentant le nombre de rayons X détectés en fonction de l'énergie, est alors tracé et donne des informations, aussi bien qualitatives que quantitatives, pour déterminer les éléments présents dans l'échantillon.

La résolution de l'image est faible car les rayons X, pouvant traverser l'échantillon, proviennent d'une région assez profonde.

#### **IV.1.2.2. Mise en œuvre :**

Les échantillons du catalyseur ont été déposés sur des portes échantillons en aluminium ; après un dégazage qui a duré 15 minutes, l'analyse est lancée. La morphologie externe a été visualisée sur des photos.

#### **IV.1.3. Titrage de Boehm :**

##### **IV.1.3.1. Définition et concept :**

Les groupements fonctionnels, se situant sur la surface des charbons actifs, peuvent être de nature acide, ou basique. Le caractère acido-basique de ces groupements ne se limite pas à la définition d'Arrhénius (acide = donneur de proton, base = donneur d'hydroxyle), mais comprend également les notions de bronsted-lowry (base = accepteur de protons) et de lewis (acide = accepteur de paires électroniques, base = donneur de paires électroniques). Ces sites sont neutralisables, une fois les charbons mis en suspension. C'est ce concept de neutralisation, par une phase liquide, qui est à la base du titrage proposé par Boehm et ses collaborateurs.

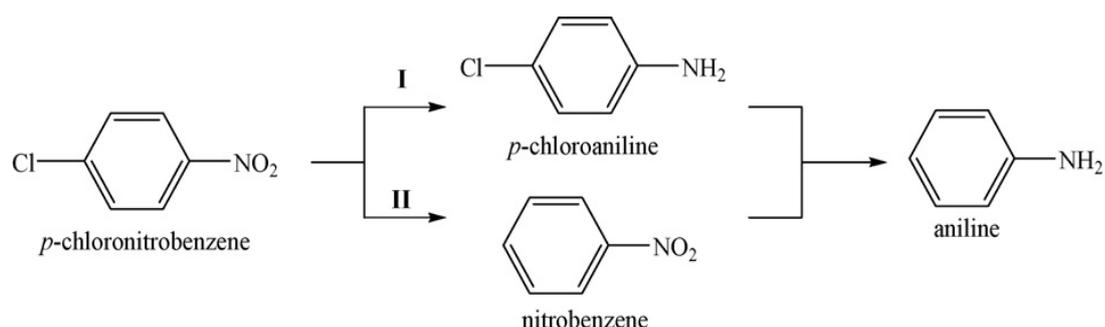
##### **IV.1.3.2. Mise en œuvre :**

La méthode consiste à placer des échantillons de charbon actif dans un excès de solutions aqueuses basiques de forces différentes, à savoir la soude, le carbonate de sodium et le bicarbonate de sodium. La base forte (soude) neutralise toutes les fonctions acides de surface répertoriées par bandoz et ses collaborateurs, sites carboxyliques (acides faibles). Le carbonate de sodium neutralise les sites moyennement forts et forts, tandis que le bicarbonate de sodium neutralise les acides forts uniquement.

Seule l'acidité totale de la surface du charbon actif est considérée dans notre étude. C'est donc la méthode simplifiée de Boehm qui a été adoptée. Ainsi, environ 0.3 g de charbons sont mis en suspension dans 30 ml de solution de NaOH 0.05M, puis agité pendant 24 heures. Après décantation et filtration, l'excès de NaOH est dosé en retour par HCl 0.025 M. Le point équivalent du titrage est déterminé au moyen d'un indicateur acide-base (la phénol-phtaleine). Cette procédure permet de donner le nombre total de milliéquivalents de sites acides par 100 g de charbon [122]

## IV.2. Tests catalytiques : la réaction d'hydrogénation du p-CNB en p-CAN

Les tests sur la réaction d'hydrogénation du p-CNB sont réalisés en phase liquide dans un réacteur parfaitement agité à double parois, à 30° C et à pression atmosphérique, avec un volume réactionnel de 400ml.



### IV.2.1. Méthodes envisagées et matériel utilisé :

Le réacteur est d'abord rempli avec le mélange constitué du solvant (méthanol), réactif (p-CNB), catalyseur commercial Pd/C et du toluène comme témoin de la réaction. Après fermeture, un courant gazeux inerte (Azote) est barboté pendant 15 min pour évacuer l'oxygène présent à l'intérieur. Le temps correspondant à  $t = 0$ , correspond à l'instant où l'hydrogène (H<sub>2</sub>) est introduit avec un débit de 0,1 l/h. Le schéma du dispositif expérimental est illustré par la figure IV.3

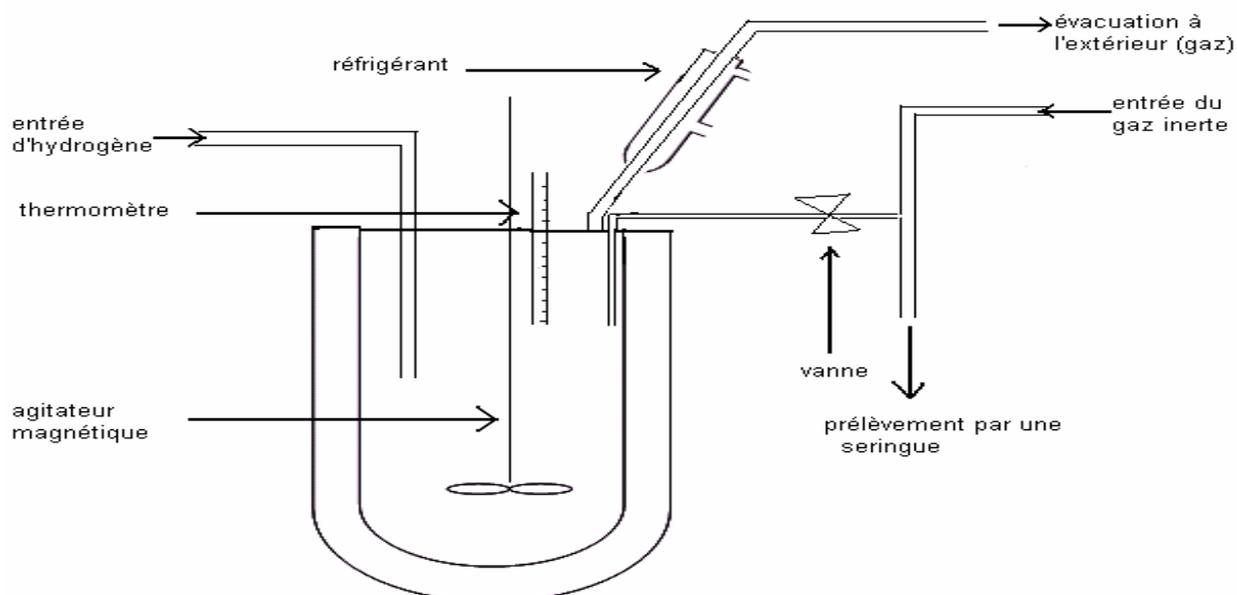


Figure IV.3. Schéma du dispositif catalytique

La cinétique est alors suivie par des prélèvements successifs pendant 180mn. Les échantillons liquides sont prélevés à l'aide d'une seringue, et analysés par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'un CPG muni d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) et d'une colonne capillaire (FS-CW) de diamètre intérieur de 0.25mm, diamètre extérieur de 0.38mm et une longueur de 25m, phase très polaire.

Les chromatographies montrent les pics des constituant du mélange réactionnel correspondants à des temps de rétention différents. Les facteurs de réponse du réactif et du produit se déterminent par des courbes d'étalonnage sur des concentrations allant de 0.005 à 0.1 M.

Ce qui correspond bien au domaine de travail envisagé. Ils se calculent selon l'équation :

$$F_i = (C_i/C_{si}) / (S_i/S_{si})$$

Où :

$C_i$  : concentration de constituant à doser ;

$S_i$  : surface du pic du constituant à doser ;

$C_{si}$  : concentration du standard interne ;

$S_{si}$  : surface du pic du standard interne.

**Les conditions opératoires du CPG sont :**

- Température de détecteur : 220°C
- Température de l'injecteur : 200°C
- Débit du gaz vecteur hélium de 15ml/min
- Programmation de pression : de 40 mPa à 80 mPa pendant 6 minutes avec une vitesse de 3 mPa/min
- Programmation de température : de 40°C (1 min) à 200°C (2 min) avec une vitesse de 10°C/min
- Volume de l'injection : 0.3µl
- Temps d'analyse : 20min

Des exemples de chromatogrammes obtenus par ces conditions sont présentés sur la figure

IV.4. Suivante :

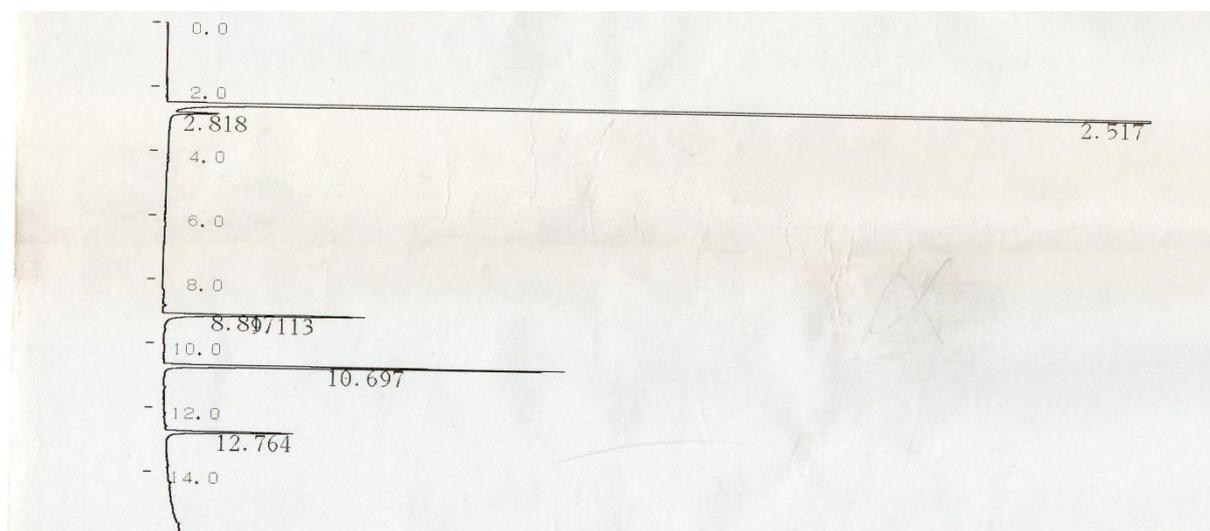


Figure IV.4. Chromatogramme de la réaction d'hydrogénation du p-CNB

Le tableau IV.1 présente les temps de rétention des différents produits.

produit	Temps de rétention (min)
Méthanol	2.517
p-CNB	10.697
p-CAN	12.764
Aniline	9.113
Toluène	2.818

#### Produits chimiques :

- Hydrogène de haute pureté (pureté > 99.99%) ;
- 1-chloro-4-nitrobenzène (pureté 99%) ;
- Nous avons choisi du méthanol comme solvant car il est catalytiquement inerte dans ce type d'hydrogénation et disperse parfaitement le charbon actif (CH<sub>3</sub>OH, pureté 99.8%).
- Toluène (pureté > 98%)

#### Les paramètres opérationnels constants suivants :

- la masse du catalyseur commercial Pd/C (5%) est de 0.1 g
- la concentration en réactif de 0.2 M

- le volume du mélange réactionnel de 400 ml
- la concentration du toluène dans le milieu réactionnel est de  $2 \cdot 10^{-3}$  M
- la température de la réaction est de  $30^{\circ}\text{C}$
- la pression atmosphérique

### IV.2.2. La mise au point de la réaction d'hydrogénation du p-CNB en p-CAN :

#### IV.2.2.1. La cinétique de la réaction :

La cinétique chimique est la mesure de la vitesse de réaction, celle-ci elle-même définie comme étant le nombre de fois que cette réaction prend place, selon son équation stœchiométrique, par unité de temps. Dans le cas de la dispersion d'un réactif, la vitesse de réaction répond par définition à :

$$V = \frac{-dC}{dt}$$

Toutefois, il convient de noter que les équations mathématiques auxquelles répondra la vitesse seront différentes selon le système réactionnel considéré. Dans le cas des réactions en phase homogène par exemple et sans l'intervention de catalyseur, la vitesse s'écrit :

$$V = k [R_1]^{\alpha} [R_2]^{\beta}$$

Où  $k$  : constante cinétique ;

$R_1$  et  $R_2$  : réactif ;

$\alpha, \beta$  : ordres partiels de chacun de réactif.

Par contre lorsqu'il s'agit d'une réaction catalysée par un solide, ceci implique la chimisorption d'au moins un des réactifs sur la surface du catalyseur sur laquelle a lieu la réaction proprement dite, l'essentiel des produits étant dans la phase liquide. Le modèle de Langmuir-Hinshelwood caractérise bien ce type de réaction et l'expression de vitesse prend la forme :

$$V = k \cdot \theta_{R_1}^{\alpha} \cdot \theta_{R_2}^{\beta}$$

Où  $k$  : constante cinétique

$\theta_{R_i}$  = taux de recouvrement de chacun des réactifs.

**IV.2.2.2. Détermination de l'énergie d'activation apparente et l'ordre de la réaction :**

La détermination de l'énergie apparente d'activation de la réaction est un élément essentiel dans la comparaison des réactivités entre les différents échantillons.

La constante k de la réaction de transformation de l'hydrocarbure dépend de la température selon l'équation d'ARRHENIUS

$$k = A \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \Leftrightarrow \ln k = \frac{-E_A}{RT} + cte$$

Avec R= constante des gaz parfait (2 cal/ mol K).

T= température (K).

EA = énergie apparente d'activation de la réaction de transformation de l'hydrocarbure.

Pour déterminer les énergies apparentes d'activation des réactions, il faut réaliser des tests catalytiques à différentes températures (30°C, 40°C et 50°C) et tracer le graphe.

$$\ln(k) = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

La pente de la droite obtenue est alors  $-E_A/R$ , on accède ainsi à l'énergie apparente d'activation.

L'ordre de la réaction d'hydrogénation par rapport au p-CNB se détermine comme suit :

$$V = \frac{dC}{dt} = kC^n \iff \ln V = \ln K + n \ln C$$

Avec :

V = vitesse de réaction.

n = ordre de réaction.

On trace d'abord le graphe  $C_{p-CNB} = f(t)$ , à partir duquel on calcule les pentes

( $V = dC_{p-CNB} / dt$ ) à chaque point, ensuite on trace la droite  $\ln V = f(\ln C_{p-CNB})$  de pente n (ordre de réaction) et d'ordonnée à l'origine  $\ln k$ .

**IV.2.2.3. Limitations diffusionnelles :**

- **La diffusion externe**

Pour déceler l'existence de la diffusion externe, on fait varier la vitesse d'agitation de **150, 300 et 500 tr/min** puis calculer les taux de conversion correspondants.

- **La diffusion interne :**

Afin de vérifier l'absence de la diffusion interne, on opère avec différentes masses du catalyseur (**0.05, 0.1 et 0.15 g**) avec une vitesse d'agitation (500 tr/min) correspondant aux meilleurs taux de conversion pour réduire au maximum la diffusion externe. Les autres paramètres opérationnels étant identiques au précédent.

## V.1. Caractérisation physico-chimique du catalyseur Pd/C :

### V.1.1. Surface spécifique par le modèle de BET :

La figure V.1 représente l'isotherme d'adsorption et de désorption du catalyseur commercial Pd/C.

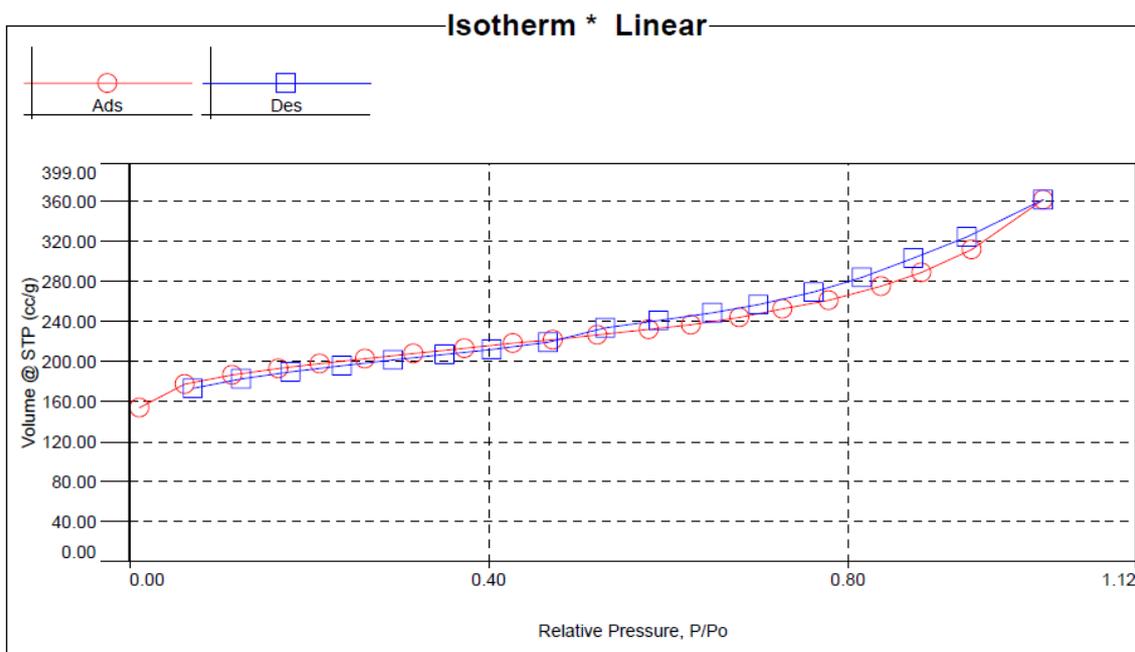


Figure V.1. Présentation d'isotherme d'adsorption et de désorption du catalyseur commercial Pd/C.

L'isotherme d'adsorption et de désorption est de type IV et correspond à l'adsorption en polycouches sur un solide poreux. La présence de la boucle d'hystérésis témoigne de la présence d'une condensation capillaire.

Le tableau englobe les valeurs de la surface spécifique calculée par la méthode de BET, du volume poreux et microporeux pour le catalyseur commercial Pd déposé sur charbon actif

Tableau V.1. Propriétés texturales de catalyseur commercial Pd/C

Caractéristiques	Surface BET (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>poreux total</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>microporeux</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	Taille des grains (μm)
Catalyseur commercial Pd/C	640	0.252	0.213	100

Les résultats montrent que la surface spécifique n'est pas très grande, comparée à un charbon actif commercial quelconque qui, en général développe une aire spécifique d'environ 900 m<sup>2</sup>/g. Ceci suggère que probablement le palladium déposé sur le charbon actif occupe une certaine porosité diminuant ainsi la valeur de la surface spécifique.

### V.1.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

La figure V.2. Montre le relief de notre catalyseur commercial Pd/C.

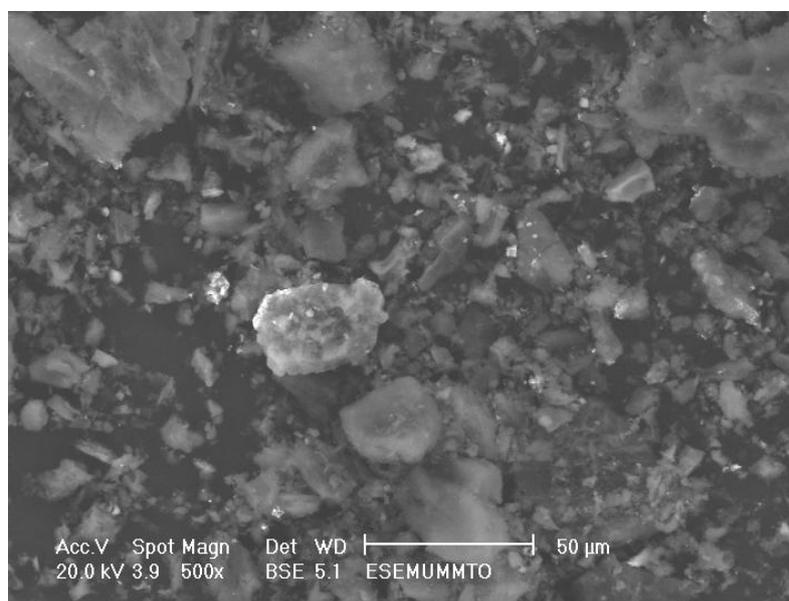


Figure V.2. Photo de microscopie électronique à balayage du catalyseur Pd/C commercial

Cette photographie montre que la morphologie externe du charbon actif est constituée de cavités plus ou moins homogènes et des grains brillants qui traduisent la présence du palladium. Celui-ci est réparti sur toute la surface externe du charbon actif mettant en évidence une assez bonne dispersion.

### V.1.3. Titrage de Boehm :

Le titrage de Boehm est une technique qui sert à quantifier le nombre de sites acides de surface des différents charbons actifs. Dans notre travail, on ne considère que l'acidité totale du catalyseur déterminée par neutralisation avec la base forte NaOH. Le tableau V.2 englobe le nombre de sites acides total obtenu pour le catalyseur commercial Pd/C. La valeur est assez considérable et peut être attribuée à la présence de sites carboxylique et phénolique de surface du charbon actif support.

Tableau V.2. Nombre de sites acides total de la surface du catalyseur Pd/C commercial.

Type de catalyseur commercial	Nombre des sites acides (méqg/100g)
Pd/C (5%)	297

## V.2. Tests catalytiques : la réaction d'hydrogénation du p-CNB en p-CAN

Il s'agit de mettre au point une réaction catalytique à savoir l'hydrogénation du p-CNB. En d'autres termes, nous essayerons de cerner les paramètres opérationnels de la réaction afin de déterminer les meilleures conditions opératoires permettant d'aboutir à la meilleure sélectivité.

### V.2.1. Etude des phénomènes diffusionnels :

#### V.2.1.1. La diffusion externe :

Pour nous assurer de l'absence de limitations diffusionnelles externes, on a fait varier la vitesse d'agitation de 150, 300 et 500 tr/min et on a obtenu les concentrations correspondantes en produits de la réaction. On s'est fixé les paramètres opérationnels constants suivants :

- la masse du catalyseur commercial 5% Pd/C de 0,1 g ;

- la température de la réaction de 30 °C ;
- la concentration en réactif de 0,2 M ;
- le volume du mélange réactionnel est de 400 ml.

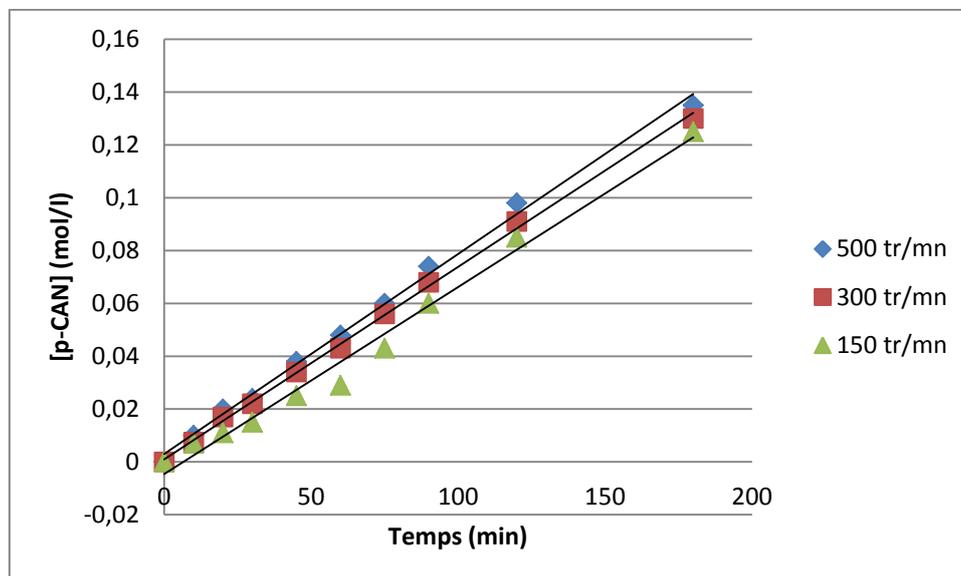


Figure V.3. Effet de l'agitation sur la réaction d'hydrogénation du p-CNB sur Pd/C commercial

On note que la concentration en produit évolue linéairement avec le temps, en particulier lorsque les vitesses de réaction sont importantes (300 et 500 tr/min). Les concentrations en p-CAN augmentent avec la vitesse d'agitation à n'importe quel moment de la réaction. Ainsi on décèle l'absence de limitations diffusionnelles externes.

La formation des espèces adsorbées (intermédiaires actives), implique un transport des molécules vers la surface, suivi d'adsorption. Ce transfert de matière vers la surface du solide peut se faire soit par diffusion naturelle et dans ce cas, c'est l'acte physique qui gouverne le processus global car la réaction chimique va dépendre de la quantité ainsi que de la vitesse d'arrivée du flux des réactifs à la surface pour y avoir lieu, soit par convection en exerçant une forte agitation du milieu qui a pour but d'assurer un flux continu du réactif à la surface du catalyseur ou il va être adsorbé et transformé par réaction chimique. Cette dernière étant dans ce cas, l'étape limitative du processus globale.

Lorsque la consommation des réactifs sur la surface et la formation de produits provoquent dans cette région des gradients de concentrations, un courant de diffusion s'établit donc au voisinage de l'interface solide-fluide qui a pour effet d'abaisser sa concentration de la

valeur  $C_h$  au sein de l'espace intergranulaire à la valeur  $C_s$  sur la surface externe du grain (figure V.4).

Cette figure schématise l'évolution de concentration en réactif et de la température lorsqu'on passe de la phase homogène ( $C_h, T_h$ ) à la surface du catalyseur ( $C_s, T_s$ ) et lorsque l'on pénètre à l'intérieur du grain de catalyseur.

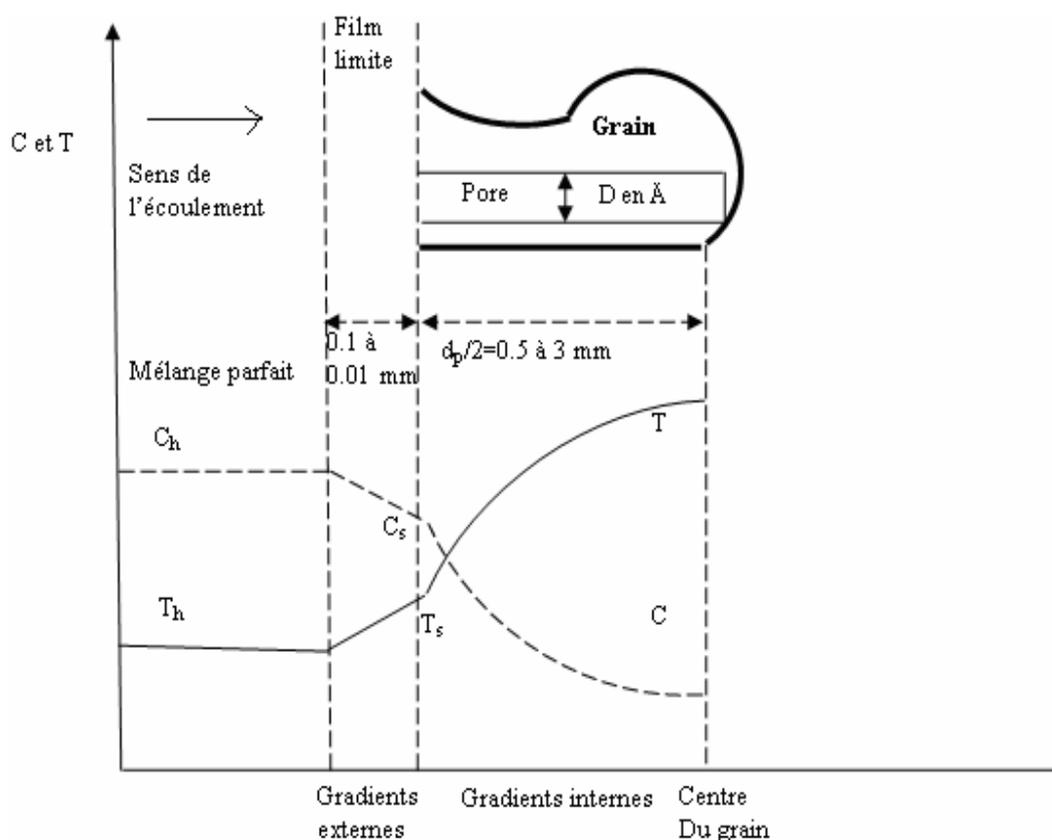


Figure V.4. Limitations diffusionnelles internes et externes dans le cas d'une réaction exothermique

En absence de limitation diffusionnelle externe, les valeurs de  $C_s$  et  $T_s$  sont égales à celles de  $C_h$  et  $T_h$  existant en phase homogène et, par conséquent, accessibles à la mesure. Cependant s'il existe des limitations diffusionnelles extragranulaires, il faut encore franchir la couche limite entourant le grain du catalyseur d'épaisseur  $\delta$ .

Le tableau V.3 montre les conversions et les sélectivités de la réaction d'hydrogénation du p-CNB à différentes vitesses d'agitation.

Tableau V.3. Présentation des conversions et sélectivités de la réaction  
à différentes vitesses d'agitation :

Agitation (tr/min)	conversion %		sélectivité %	
	p-CNB	p-CAN	p-CAN	aniline
500	25,00	84,37	15,62	
300	29,03	83,87	16,12	
150	30,00	83,33	16,66	

Les résultats montrent qu'avec la vitesse d'agitation 500tr/min on a une conversion du réactif minime par rapport à 300 et 150 tr/min et une sélectivité importante en produit désiré p-CAN et moins importante en aniline.

### V.2.2.2. La diffusion interne :

Afin de vérifier l'absence de la diffusion interne, on opère avec différentes masses du catalyseur (0.15, 0.1 et 0.05g) avec une vitesse d'agitation (500 tr/min) correspondant aux meilleurs taux de conversion pour réduire au maximum la diffusion externe. Les autres paramètres opérationnels étant identiques au cas précédent.

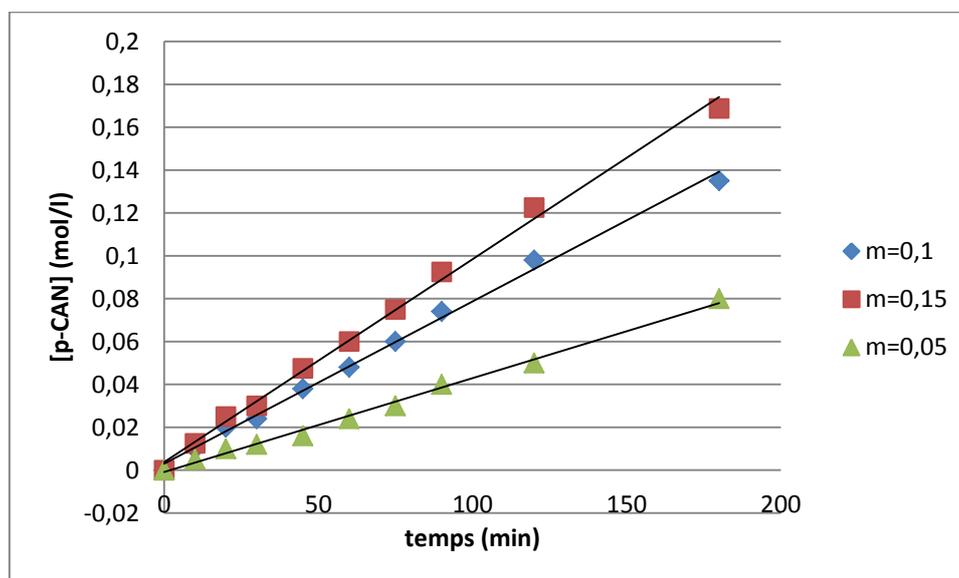


Figure V.5. Effet de la masse du catalyseur sur la réaction d'hydrogénation du p-CNB sur Pd/C commercial

D'après le graphe, on remarque une relation proportionnelle entre la masse du catalyseur et la concentration en p-CAN. La concentration en produit augmente avec l'augmentation de la masse du catalyseur. Cette proportionnalité montre aussi la linéarité entre la vitesse de réaction et la masse de catalyseur qui ne présente pas de défauts diffusionnels

En effet, l'extérieur du grain ne représente qu'une faible fraction de la surface du catalyseur. La surface interne du catalyseur est formée de canaux dont l'accès est toujours réglé par la diffusion. De même que la diffusion externe, lorsque la réaction chimique en phase adsorbée est trop rapide, que le flux des réactifs ne soit plus suffisant pour assurer au voisinage de la totalité de la surface active, une pression (ou une concentration) quasiment égale à la pression existant en phase homogène. Il se crée donc entre la phase fluide homogène et le centre du grain du catalyseur un gradient de concentration.

Le tableau V.4 montre les conversions et les sélectivités de la réaction d'hydrogénation du p-CNB avec différentes masses du catalyseur.

Tableau V.4. Présentation des conversions et sélectivités de la réaction avec différentes masses du catalyseur :

Masse du catalyseur (g)	conversion %	sélectivité %	
	p-CNB	p-CAN	aniline
0,15	2,17	86,20	13,79
0,10	25,00	84,37	15,62
0,05	100	80,00	20,00

Les résultats montrent qu'avec la masse du catalyseur 0.15g on a une sélectivité importante en produit désiré p-CAN. Toutefois, la conversion du réactif très petite par rapport à 0.1 et 0.05g et moins importante en aniline.

### V.2.2. Etude cinétique de la réaction d'hydrogénation du p-CNB :

Après vérification des conditions opératoires où le régime non diffusionnel on s'intéressera à l'étude de la cinétique de la réaction, proprement dite.

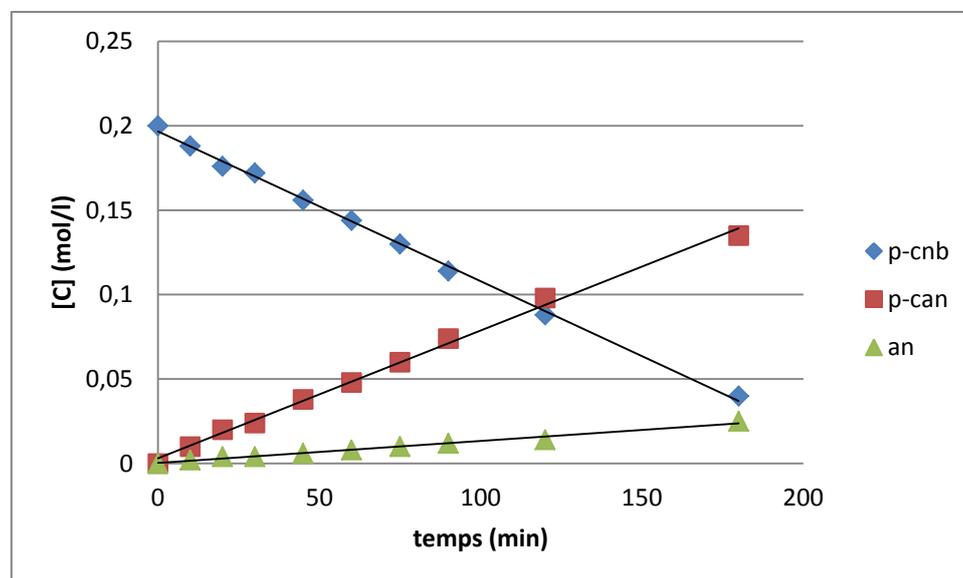


Figure V.6. Cinétique d'hydrogénation du p-CNB sur Pd/C commercial

Les paramètres opérationnels constants sont les suivants :

- la masse du catalyseur commercial 5% Pd/C de 0,1 g ;
- la température de la réaction de 30 °C ;
- la concentration en réactif de 0,2 M ;
- le volume du mélange réactionnel est de 400 ml ;
- la vitesse d'agitation 500 tr/min.

La figure V.6 montrant la linéarité entre la concentration en réactif et le temps, dénote que la réaction est d'ordre zéro avec une constante de vitesse  $8 \cdot 10^{-4}$  mole/L.min

La disparition du p-CNB s'accompagne de l'apparition de deux produits : l'un étant le produit désiré le p-CAN en majorité et l'autre le produit parasite ; l'aniline qui apparaît dès le début de la réaction en proportion infime.

### V.2.3. Détermination de l'énergie d'activation apparente :

La loi d'Arrhenius relie la constante de vitesse  $k$  à l'énergie d'activation  $E_n$  par :

$$k = A \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \Leftrightarrow \ln k = \frac{-E_A}{RT} + cte$$

On a: 
$$V = \frac{dC}{dt} = kC^n$$

Puisque la réaction est d'ordre 0 ( $n=0$ ), on peut déduire :

$$V = \frac{dC}{dt} = k$$

Pour accéder à la constante de vitesse de la réaction pour chaque température, on trace les courbes  $C$  (produit désiré) =  $f(t)$  à différentes températures (30, 40 et 50°C), et les pentes des droites représentent les constantes de vitesses à ces températures selon la loi d'Arrhenius.

Les paramètres opérationnels constants sont les suivants :

- la masse du catalyseur commercial 5% Pd/C de 0,1 g ;
- la concentration en réactif de 0,2 M ;
- le volume du mélange réactionnel est de 400 ml ;
- la vitesse d'agitation 500 tr/min.

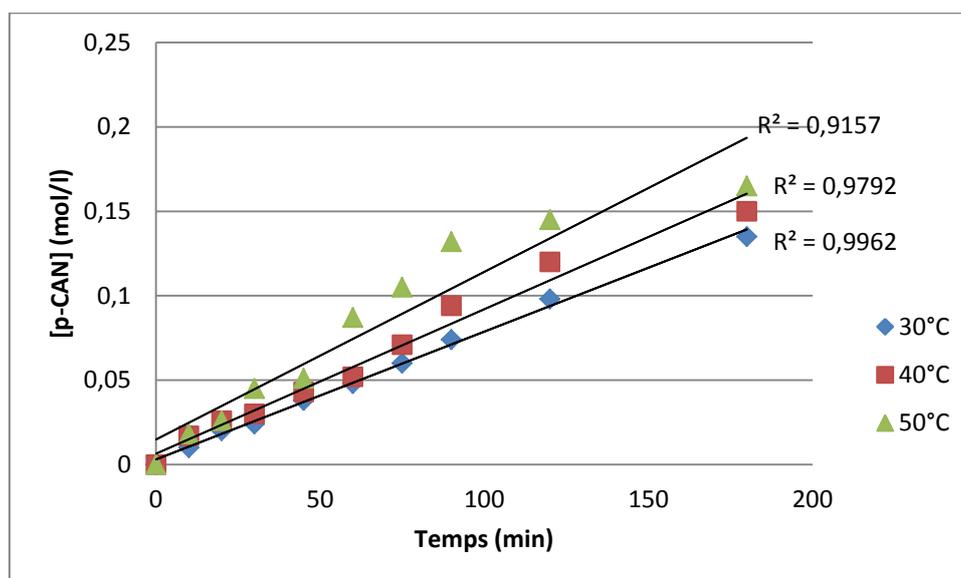


Figure V.7. Effet de la température sur la réaction d'hydrogénation du p-CNB sur Pd/C commercial

D'une manière générale, la concentration du p-CAN augmente quand la température augmente et donc l'élévation de la température est en faveur de la réaction.

Les constantes de vitesses calculées pour le catalyseur commercial Pd/C à différentes températures sont reportées sur le tableau suivant :

Tableau V.5 : constantes de vitesses à différentes températures  
En présence du catalyseur Pd/ C commercial.

	Température de la (°C)		
	30	40	50
constante de vitesse. $10^{-4}$ (mol/l,min)	8	9	10

La linéarisation de la loi d'Arrhenius et le tracé de la fonction  $\ln k = f(1/T)$  conduisent à une droite de pente  $(-E_a/R)$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln A$ .

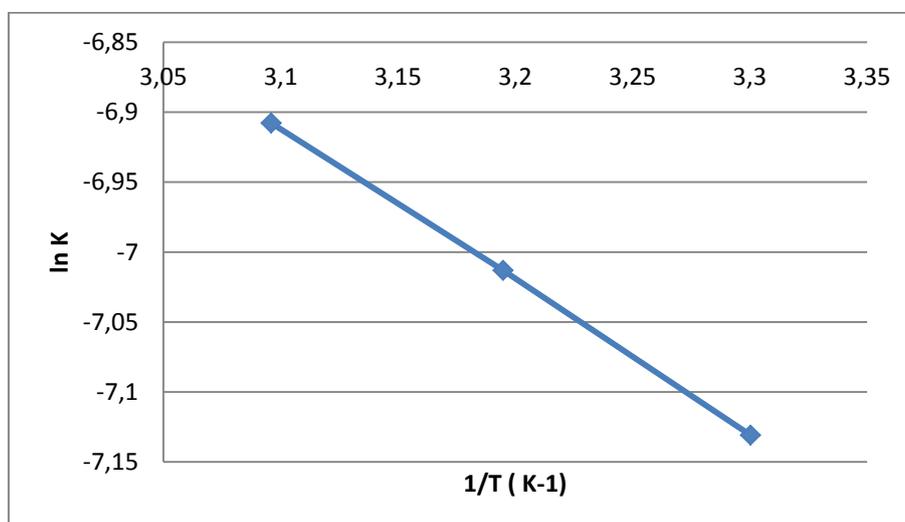


Figure V.8. Droites d'ARRHENIUS obtenues en présence  
du catalyseur commercial Pd/C

Les valeurs de  $\ln A$  et de  $E_a$  sont reportées sur le tableau V.4.

Tableau V.6. Energie d'activation du catalyseur Pd/C commercial.

catalyseur commercial	$\ln A$	$E_a$ (Kcal/mol)
Pd/C	3,5254	2,1844

L'énergie d'activation calculée montre bien que le catalyseur commercial Pd/C présente une faible énergie d'activation et par conséquent une activité catalytique importante.

Le tableau V.7 montre les conversions et les sélectivités de la réaction d'hydrogénation du p-CNB à différentes températures de la réaction.

Tableau V.7. Présentation des conversions et sélectivités de la réaction à différentes température :

Température (°C)	conversion %	sélectivité %	
	p-CNB	p-CAN	aniline
50	4,16	85,93	14,06
40	14,28	85,71	14,28
30	25,00	84,37	15,62

Les résultats montrent que lorsque la température de réaction est fixée à 50°C on observe une chute de la conversion qui descend jusqu'à une valeur de 4.16%. Contrairement à la sélectivité en produit désiré p-CAN qui devient la plus importante comparée à celles obtenues lorsque la réaction se déroule à plus basses températures.

## Introduction générale

Les haloanilines sont des intermédiaires importants pour la synthèse de nombreux produits chimiques fins, tel que les colorants, les médicaments, les herbicides et les pesticides [1].

Il est connu que certaines réactions chimiques ne peuvent avoir lieu qu'en présence d'un composé qui les favorise et qui n'est pas consommé au cours de la réaction, appelé catalyseur. Ce dernier rend possible une réaction chimique, il l'oriente bien souvent vers la formation d'un seul produit, il se caractérise donc par une sélectivité importante industriellement [2].

Les amines aromatiques halogénées sont obtenues par réduction catalytique des nitrobenzènes substitués. Cette réaction, très importante tant d'un point de vue fondamental qu'industriel, est généralement réalisée en phase liquide à des températures relativement douces, on utilise généralement des catalyseurs supportés obtenus par dépôt du métal noble, souvent en faible quantité, sur des supports poreux comme le charbon actif [3].

L'emploi des supports de grande surface spécifique améliore l'efficacité des catalyseurs métalliques, à la fois par l'augmentation de leur dispersion et par la facilité de leur mise en œuvre dans les réacteurs industriels.

Bien que la sélectivité de la réaction en amines halogénées soit élevée, elle peut être affectée par la réaction successive d'hydrodéhalogénéation et par l'accumulation plus au moins importante d'autres composés : des intermédiaires semi-hydrogénés et des intermédiaires de condensation [3].

C'est pourquoi de nombreux travaux ont été réalisés afin d'augmenter la sélectivité en amines halogénées. Plusieurs approches sont envisagées : la modification des paramètres de la réaction et du milieu réactionnel.

En fait, le but principal de notre présent travail consiste à optimiser les conditions opératoires de la réaction d'hydrogénation du parachloronitrobenzène en parachloroaniline en présence de catalyseur commercial Pd déposé sur charbon actif. Ce travail sera réparti en deux étapes qui sont :

- Caractérisation physico-chimique du catalyseur commercial Pd/C ;
- Etude cinétique de la réaction d'hydrogénation du parachloronitrobenzène sur Pd/C.

Pour ce faire, le travail sera composé de 5 chapitres qui seront réparties comme suit :

Le chapitre I traite l'élaboration et l'utilisation des charbons actifs, le chapitre II fait appel à la catalyse hétérogène où traite les différentes étapes d'une réaction catalytique, le chapitre III touche la réaction d'hydrogénation du p-CNB et les variables influant sur la sélectivité en produit désiré, chapitre IV méthodes et techniques expérimentales et finalement le chapitre V résultats expérimentaux et discussions.

# *Sommaire*

Introduction générale	1
<b>Chapitre I : Charbon actif</b>	
I.1- Introduction	2
I.2- Elaboration des charbons actif	2
I.2.1- Carbonisation	3
I.2.2- L'activation	4
I.2.2.1- Activation physique	4
I.2.2.2- Activation chimique	5
I.3- Mise en forme	6
I.4- Description des charbons actif	7
I.4.1- Description physique	7
I.4.2- Description chimique	7
I.5- Utilisation des charbons actif	8
<b>Chapitre II : Catalyse hétérogène</b>	
II.1- Introduction	9
II.2- Description de l'acte catalytique	9
II.2.1- Définition de la catalyse hétérogène	9
II.2.2- Analyse du cycle catalytique	9
II.2.2.1- Différentes étapes du cycle catalytique	9
II.2.2.2- Diffusion des réactifs et des produits	10
II.2.2.2.1- La diffusion externe	10
II.2.2.2.2- La diffusion interne	10
II.2.2.3- Adsorption des réactifs sur le catalyseur	12
II.2.2.3.1- L'adsorption physique (physisorption)	12
II.2.2.3.2- L'adsorption chimique (chimisorption)	12

II.3- Catalyse de surface (cinétique intrinsèque)	13
II.3.1- Isotherme d'adsorption de Langmir	13
II.3.1.1- Adsorption d'un seul composé	14
II.3.1.2- Adsorption de plusieurs composés	15
II.3.1.3- Adsorption dissociative d'un composé	15
II.3.2- Vitesse de la réaction de surface	16
II.3.2.1- Réaction monomoléculaire	16
II.3.2.2- Réaction bimoléculaire	16
II.3.2.3- Eley-Rideal	16
II.3.3- Le modèle de Langmir-Hinshelwood	17
II.3.3.1- Réaction monomoléculaire	18
II.3.3.2- Réaction bimoléculaire	19
II.4- Classification et préparation des catalyseurs solides	19
II.4.1- Classification des catalyseurs	19
II.4.2- Choix d'un catalyseur	21
II.4.3- Elaboration des catalyseurs supportés	21
II.4.3.1- Les catalyseurs supportés	21
II.4.3.2- Dépôt du métal	22
II.4.3.2.1- Méthode par imprégnation	22
II.4.3.2.2- Méthode d'échange ionique	23
II.4.3.2.3- Méthode par échange de ligands	23
II.4.3.3- Processus d'activation	24
II.4.3.3.1- Séchage	24
II.4.3.3.2- Calcination	24
II.4.3.3.3- La réduction	24

### **Chapitre III : Hydrogénation du parachloronitrobenzène**

III.1- Introduction	25
---------------------	----

III.2- Hydrogénation des composés aromatiques nitrés	25
III.2.1- Hydrogénation des composés aromatiques nitrés non halogénés	25
III.2.2- Hydrogénation des nitroaromatiques halogénés	26
III.3- L'influence des différents paramètres sur l'hydrogénation des nitroaromatiques halogénés	29
III.3.1- Influence du catalyseur	29
III.3.1.1- Effet de la nature du métal	29
III.3.1.2- Effet du support	31
III.3.2- Influence du milieu réactionnel	31
III.3.2.1- Nature du solvant	32
III.3.2.2- Effet de l'eau	33
III.3.3- Influence des paramètres de réaction	33
III.3.3.1- Pression d'Hydrogène	33
III.3.3.2- Température	34
III.3.4- Influence de la nature des substituants du cycle aromatique	35
<b>Chapitre IV : Méthodes et techniques expérimentales</b>	
IV.1- Caractérisation physico-chimique du catalyseur Pd/C	36
IV.1.1- La surface spécifique par modèle BET	36
IV.1.1.1- Définition et principe	36
IV.1.1.2- Le modèle de Brunauer, Emmet et Teller	37
IV.1.1.3- mise en œuvre et conditions expérimentales	39
IV.1.2- Microscopie électronique à balayage MEB	39
IV.1.2.1- Définition et concept	39
IV.1.2.2- Mise en œuvre	41
IV.1.3- Titrage de Boehm	41
IV.1.3.1- Définition et concept	41
IV.1.3.2- Mise en œuvre	41
VI.2- Tests catalytiques : La réaction d'hydrogénation du p-CNB en p-CAN	42

IV.2.1- Méthodes envisagés et matériel utilisé	42
IV.2.2- La mise au point de la réaction d'hydrogénation du p-CNB en p-CAN	45
IV.2.2.1- La cinétique de la réaction	45
IV.2.2.2- Détermination de l'énergie d'activation apparente et l'ordre de la réaction	46
IV.2.2.3- Limitations diffusionnelles	47
<b>Chapitre V : Résultats expérimentaux et discussion</b>	
V.1- Caractérisation physico-chimique du catalyseur commercial Pd/C	48
V.1.1- Surface spécifique par le modèle de BET	48
V.1.2- Microscopie électronique à balayage (MEB)	49
V.1.3- Titrage de Boehm	50
V.2- Tests catalytiques : la réaction d'hydrogénation du p-CNB en p-CAN	50
V.2.1- Etude des phénomènes diffusionnels	50
V.2.1.1- La diffusion externe	50
V.2.1.2- La diffusion interne	53
V.2.2- Etude cinétique de la réaction d'hydrogénation du p-CNB	54
V.2.3- Détermination de l'énergie d'activation apparente	55
Conclusion générale	59
Annexes	
Références	

## Références bibliographiques

- [1]: Bin Zhao, Yu-Wen Chen Journal of Non-Crystalline Solids 356 (2010) 839–847
- [2]: Daniel, cornet. In les techniques de l'ingénieur
- [3]: EL ALJ Khalid, thèse de doctorat ; l'université joseph fourier GRENOBLE I. (1990).
- [4]: Pacault, A. Les carbones Masson et Cie, Paris. (1965)
- [5]: Bansal, R. C., Donnet, J.-B. & Stoeckli, F. Active Carbon Marcel Dekker, New-York. (1988)
- [6]: Flood, E. A. The Solid-Gas Interface Marcel Dekker INC, New-York. (1967)
- [7]: Laure MELJAC. Thèse de doctorat, de l'Université Jean Monnet. (2004)
- [8]: Oberlin, A., Terrière, G. & Boulmier, J. L. J. Microscopie 21, 301-308. (1974)
- [9]: Linsen, B. G., Fortuin, J. M. H. & Steggerda, J. J. Physical and Chemical Aspect of Adsorbents and Catalysts Academic Press INC., Londres. (1970)
- [10]: Donnet, J. B. & Stoeckli, F. Active Carbon (Marcel Dekker, New York). (1988)
- [11]: Arriagada, R., Garcia, R., Molina-Sabio, M. & Rodriguez-Reinoso, F. Microporous Materials 8, 123-130. (1997)
- [12]: H. Teng, S. C. W. Carbon 38, 817-824. (2000)
- [13]: Zarrouki, M. & Thomas, G. Analysis 18, 261-271. (1990)
- [14]: Adib, F., Bagreev, A. & Bandoz, T. J. J. Colloid and Interface Science 216, 360-369. (1999)
- [15]: Menendez, J. A., Philip, C. A., B., X. & L.R., R. Langmuir 12, 4404-4410. (1996)
- [16]: Heinen, A. W., Peters, J. A. & Van-Bekum, H. Applied Catalysis 194, 193-202. (2000)
- [17]: Robert, L. in Les techniques de l'ingénieur.
- [18]: Daniel, cornet. In les techniques de l'ingénieur

- [19]: LE PAGE (J.F.). – *Catalyse de contact*. Technip (1978), 622 p.
- [20]: Michel GUISET ; Claude NACCACHE. Technique de l'ingénieur ; CatalysHétérogène.
- [21]: Liane-Min S. and Meunier F, "adsorption, Aspects théorique" Technique de l'ingénieur 27 (2003)
- [22]: ronald W. Missen, Charles A. mims, bradley A. Saville ; (1998) ; (Département of Chemical Engineering and Applied Chemistry University of Toronto.) Introduction to Chemmical Engineering and Kinetics.
- [23]: Charles G. Hill, JR; (1977); (The University of Wisconsin) An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design.
- [24]: Jacques-E. Moser; (Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne Section de chimie et de genie chimique) ; Equilibres et réactivité chimique
- [25]: Cédric Crespos ; (2007) ; (Institut des Sciences Moléculaires Université de Bordeaux); Dynamique des processus élémentaires gaz/surface.
- [26]: CARBERRY (J.J.). – *Chemical and catalytic reaction engineering*. 642 p, McGraw-Hill (1976).
- [27]: Laurie BARTHE, Thèse de doctorat, de l'université de TOULOUSE, (2007).
- [28]: Amina. TIJANI, Thèse de doctorat, Montpellier, l'hydrogénation du p-CNB sur des catalyseurs supportés à base de ruthénium. (1991).
- [29]: YAN Xinhuan\*, SUN Junqing, XU Yinghua, YANG Jianfeng. Chin J Catal, 2006, 27(2): 119–123.
- [30]: D. GOUPIL, thèse de doctorat, Lyon, 1986 – D. GOUPIL, P. Fouilloux et R.Maurel, React. Kinet. Catal. Lett., 35 (1987) p.185.
- [31]: F.Z. HABER, Elektrochem., 22, (1898), p.506.
- [32]: G.A. RUSSEL, E.J. GEELS, F.J. SMENTOWSKI, K.Y. CHANG, J. REYNOLDS et G. KAUPP, J. Am. Chem. Soc., 89 (15), (1976), p.3821.
- [33]: B.H. DAVID, H.D. BURGE et D.J. COLLINS, Ind.Eng. Chem. Prod. Res.Dev., 19 (1980) p.389.

- [34]: W.PASCOE, Catalysis of Organic reaction, 33, (1988), p.121.
- [35]: G. CORDIER, Studies in surface science and catalysis, (1988), p. 19.
- [36]: Europ. Patent 51. 782, 11/27/1980, Bayer AG.
- [37]: V.D. SIMONOV, T.D. DENISENKO, V.I. SAVCHENKO? S. Ya. SKLYAR et N.M. RYAZANOVA, Khim. Prom., 8, (1977), p.579.
- [38]: V.I. SAVCHENKO et coll., Zhorkh, 11 (10), (1975), p.2149.
- [39]: V.D SIMONOV et coll., Zhorkh, 12 (5), (1976), p. 1036.
- [40]: J.D. KOSAK, in « Catalysis Organic Syntheses » (Watt. Jones ed.) Academic press, New-york, 1980, p.107.
- [41]: J. Wisniak and M.Klein, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev, 23, 40-50, (1984).
- [42]: P.N. Rylander, G.Cohn. Proc. 2<sup>nd</sup> Int. Conger. Catal paris, (1960).
- [43]: K.H. Gharda, C.M. Shiepcovich Ind. Eng. Chem, 52, 417-, (1960).
- [44]: D.N. Rihani, T.K. Narayanan, L.K. Dodaiswarny, Ind. Eng. Chem. Process Res. Dev, 403-, (1965).
- [45]: V.D. Simonov, T.V. Denisenko, V.I. Ssavachenko, S.Ya. Sklyar and N.M Ryazanova, Khim. Prom, 8, 579-582, (1977).
- [46]: J. WISNIAK et M. KLEIN, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 23, (1984), p.40.
- [47]: P.N. Rylander, M. Kilroy, V. Coven, Engelhard Ind. Tech. Bull, 6, 11-16, (1965).
- [48]: Hongquan Liu, Minghui Liang, Chao Xiao, Ning Zheng, Xuhui Feng, Yan Liu, Jinglin Xie, YuanWang. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 308 (2009) 79–86
- [49]: D.J. CRAM, B. RUKBORN, C.A. KINGSBURY et P.HABERFIELD, J.Am. Chem. Soc., 83, (1961), p.3684.
- [50]: A.P. STEFANI, J. Am. Chem. Soc., 90, (1968), p. 1694.
- [51]: D.V. SOKOL'SKII
- a) Hydrogenation in solutions (in Russian), Nauka (1979), p.46.

b) In: theory of solutions (in Russian), Nauka (1971), p.33.

[52]: T.V. DENISENKO, V.I. SAVHENKO, V.D. SIMONOV et S.Ya. SKLYAR, Zhurnal Organisheskoi Kimii, 18, N° 7, (1982), p. 1498.

[53]: R.A. RAJADHYASKA, S.L. KARWA, Chem. Eng. Sci., 41, N° 7, (1986), p. 1765.

[54]: V.R. CHOUDHARY et S.K. CHAUDHARL, J.Chem. Tech. Biotechnol., 33 A, (1983), p. 226.

[55]: H.C. YAO et P.H. EMMETT, J.Am.Chem. Soc., 83, (1961), p.796.

[56]: H.C. YAO et P.H. EMMETT, J.Am.Chem. Soc., 81, N° 16, (1959), p. 4125.

[57]: V.M. SAFRONOV, V.I. VOROB'EVA et A.B. FASMAN, Zhurnai Prikladnoi Khimii, 57, N° 6, (1984), p.1335.

[58]: S.L. KARWA et R.A. RAJADHYAKSHA, Ind. Eng. Chem. Res., 27, (1988), p. 21.

[59]: M.A. ARAMENDIA, V.BORAU, J.GOMEZ, C. JIMENEZ et J.M. HARINAS, Appl. Catal., 10, (1984), p.347.

[60]: H. DEBUS, J.C. JUNGERS, Bull. Soc. Chim. Fr, (1959), p. 785.

[61]: C.G. COE et J.W. BROCHINGTON, dans "Catalysis of Organic Reactions", 33, (1988), p. 101.

## Annexes

### Exemple du calcul de l'acidité totale :

$$N_A \cdot V_A = N_B \cdot V_B \longrightarrow N_A = (N_B \cdot V_B) / V_A = (0.025 \cdot 4.66) / 5 = 0.023 \text{ [N]}$$

$$N_{A_{\text{int}}} - N_{A_{\text{f}}} = 0.05 - 0.0233 = 0.0267 \text{ [N]}$$

$$0.0267 \longrightarrow 30$$

$$x \longrightarrow 1000$$

$$x = 0.89 \text{ eqg}$$

$$0.89 \longrightarrow 0.3 \text{ g charbon actif}$$

$$n \longrightarrow 100 \text{ g}$$

$$n = 296.66 \text{ meqg}$$

### Exemple du Calcul de la sélectivité :

$$S_{p\text{-CAN}} \% = [C_{p\text{-CAN}} / (C_{p\text{-CAN}} + C_{AN})] * 100$$

Où

$C_{p\text{-CAN}}$  : concentration du p-CAN

$C_{AN}$  : concentration de l'aniline

### Exemple du calcul de la conversion :

$$X \% = [C_i / (C_{i0} - C_i)] * 100$$

Où

$C_i$  : concentration du réactif

$C_{i0}$  : concentration du réactif initiale

**Tableau(1)** : La cinétique de l'apparition du p-CAN à différentes vitesses d'agitation.

<b>temps (min)</b>	<b>500 tr/min</b>	<b>300 tr/min</b>	<b>150 tr/min</b>
0	0	0	0
10	0,01	0,0075	0,007
20	0,02	0,017	0,011
30	0,024	0,022	0,015
45	0,038	0,034	0,025
60	0,048	0,043	0,029
75	0,06	0,056	0,043
90	0,074	0,068	0,06
120	0,098	0,091	0,085
180	0,135	0,13	0,125

**Tableau(2)** : La cinétique de l'apparition du p-CAN à différentes masses du catalyseur.

<b>temps</b>	<b>m=0,1</b>	<b>m=0,15</b>	<b>m=0,05</b>
0	0	0	0
10	0,01	0,0125	0,005
20	0,02	0,025	0,01
30	0,024	0,03	0,012
45	0,038	0,0475	0,016
60	0,048	0,06	0,024
75	0,06	0,075	0,03
90	0,074	0,0925	0,04
120	0,098	0,1225	0,05
180	0,135	0,16875	0,08

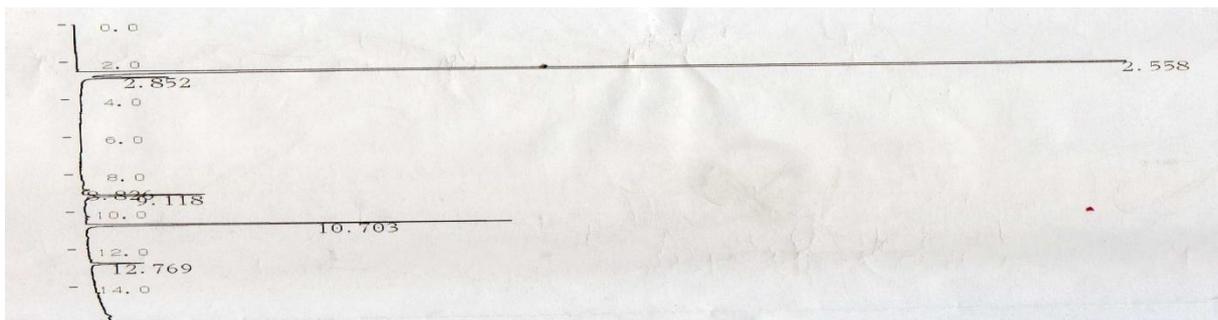
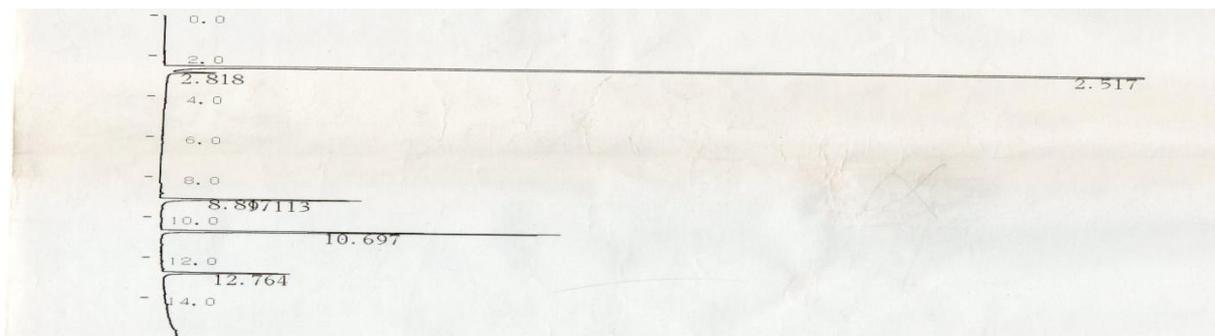
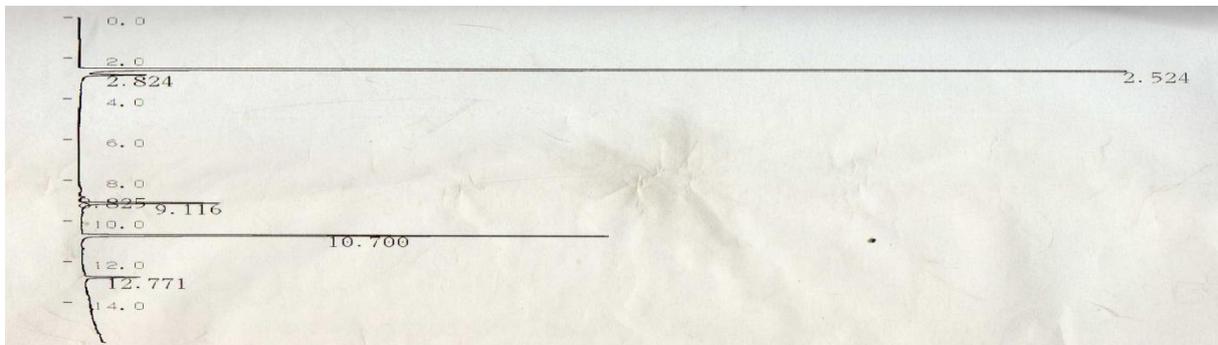
**Tableau(3)** : la cinétique d'hydrogénation du p-CNB.

<b>temps</b>	<b>p-CNB</b>	<b>p-CAN</b>	<b>AN</b>
0	0,2	0	0
10	0,188	0,01	0,002
20	0,176	0,02	0,004
30	0,172	0,024	0,004
45	0,156	0,038	0,006
60	0,144	0,048	0,008
75	0,13	0,06	0,01
90	0,114	0,074	0,012
120	0,088	0,098	0,014
180	0,04	0,135	0,025

**Tableau(4) :** La cinétique de l'apparition du p-CAN à différentes températures.

temps	30°C	40°C	50°C
0	0	0	0
10	0,01	0,017	0,018
20	0,02	0,026	0,026
30	0,024	0,03	0,045
45	0,038	0,043	0,051
60	0,048	0,052	0,087
75	0,06	0,071	0,105
90	0,074	0,094	0,132
120	0,098	0,12	0,145
180	0,135	0,15	0,165

Des exemples de chromatogrammes :



## **I.1 Introduction :**

C'est en allumant son premier feu que l'Homme a fabriqué son premier produit chimique : le charbon [4]. L'exploitation des propriétés filtrantes du charbon de bois pour la purification et en médecine débute avec les égyptiens en l'an 1500 avant Jésus Christ. Quant aux anciens hindous, ils filtraient déjà leur eau avec des charbons pour la rendre potable.

L'industrialisation du charbon actif proprement dit commence du début du XXème pour répondre aux besoins des raffineries de sucre. Le charbon actif est alors utilisé comme décolorant. Ces premiers charbons actifs sont obtenus par carbonisation de matériaux végétaux en présence de chlorure métallique et par action du dioxyde de carbone ou de vapeur sur du charbon de bois [5]. La production des charbons actifs s'intensifie pendant la première guerre mondiale en raison de la prolifération des gaz toxiques et du développement des masques à gaz [6]. Aujourd'hui, la production mondiale annuelle en charbons actifs atteint 420 000 tonnes. Le faible coût des charbons actifs et leur caractère non sélectif leur assurent leur place sur le marché des adsorbants, en dépit de l'apparition récente des nombreux concurrents décrits précédemment et en particulier des zéolites, les principales rivales des charbons actifs qui présentent les mêmes propriétés que les charbons actifs en termes de conductivité et de résistance à la chaleur avec une répartition de taille de pores très étroite.

## **I.2. Elaboration des charbons actifs :**

Les charbons actifs sont issus de la carbonisation et de l'activation de matériaux carbonés. Les matériaux précurseurs, d'une grande diversité sont classés en trois catégories : les matériaux fossiles (houille, lignite, bois), les matériaux d'origine végétale (noyaux de fruit, coque de noix de coco, huile de palme) et les matériaux synthétiques (cellulose, viscosse, rayonne, chlorure de polyvinylidène : polymère de formule  $(C_2H_2Cl_2)_n$ ) [6].

Les propriétés des charbons actifs dépendent grandement de la nature du précurseur dont ils dérivent. Ainsi, un charbon actif dont le précurseur est de faible densité comme le bois ou la lignite est peu microporeux. Au contraire, les charbons actifs produits à partir de noyaux de fruit, qui ont une densité plus importante, sont très microporeux [5].

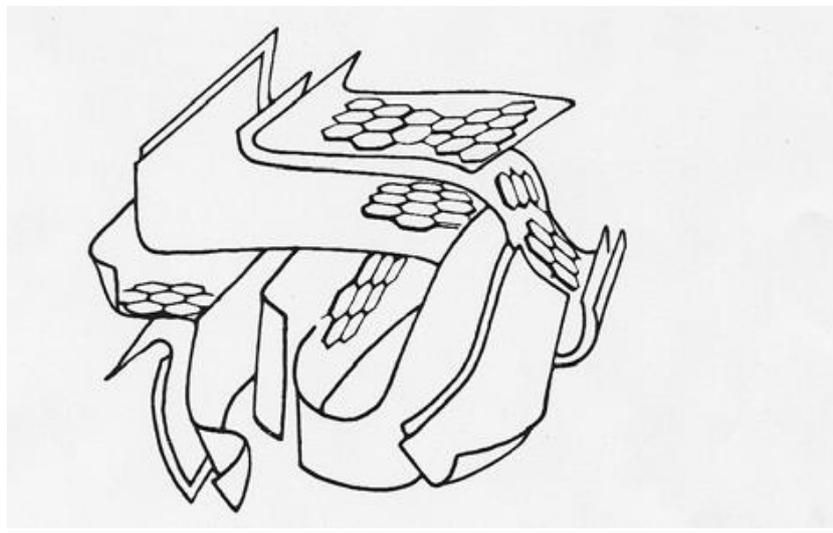
### I.2.1 Carbonisation :

Le procédé de carbonisation conduit à l'élimination des composés organiques volatiles (COV) entrant dans la composition des matériaux carbonés. La température de carbonisation des matériaux carbonés qui constitue la première étape de leur transformation en charbons actifs ne doit pas excéder 1200°C.

Les matériaux carbonés destinés à l'élaboration de charbons actifs sont carbonisés sous atmosphère inerte à des températures généralement inférieures à 800°C [7].

A l'issue de cette première étape, les précurseurs ont une teneur en carbone de l'ordre de 80%. Les 20% restant sont constitués de cendre et des impuretés présentes dans la matière première. La température de carbonisation, la vitesse de montée en température et la durée de la carbonisation influencent grandement les propriétés du produit final [5].

A ce stade de leur élaboration, les charbons actifs sont des matériaux poreux, amorphes [8] et complètement hydrophobes [9]. Ils sont composés de petites cristallites graphitiques dont l'empilement aléatoire est responsable de leur porosité (figure I.1) [6]. Les pores intercristallites sont par ailleurs souvent inaccessibles car leurs entrées sont colmatées lors de structurations particulières de la matière.



**Figure I.1 : Représentation de la structure des charbons actifs par Stoeckli [10].**

## **I.2.2 L'activation :**

Suite à l'étape de carbonisation, les charbons subissent une attaque oxydante: l'activation. L'agent oxydant attaque les carbones isolés et les parties les plus fragiles des plans graphitiques, généralement situées au niveau des périphéries et des dislocations, où les carbones ont des énergies potentielles élevées. Ces carbones participent à la formation de groupements oxygénés de surface éliminés sous forme de CO<sub>2</sub> ou CO. L'étape d'activation élimine des atomes de carbone et libère la porosité interne créée lors de la carbonisation, elle élargit les pores et en crée de nouveaux, des micropores essentiellement.

Enfin, l'activation est responsable de la création des sites actifs répartis sur la surface des charbons activés. Lors de l'activation, certains carbones sont arrachés de leur structure aromatique laissant derrière eux des voisins avec des électrons célibataires. Afin d'apparier ces électrons, les charbons adsorbent alors des molécules, d'oxygène essentiellement, présentes dans l'atmosphère environnante une fois le traitement d'activation terminé.

Les atomes d'oxygène sont liés à la surface des charbons par des liaisons covalentes. Les énergies requises pour leur désorption sont très importantes [7].

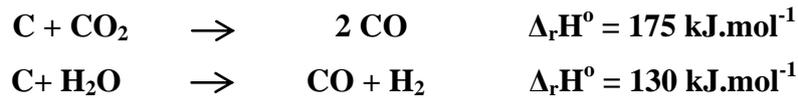
Les propriétés des charbons actifs sont en grande partie déterminées par le procédé d'activation, la nature de l'agent oxydant, la température et la durée d'activation. Ce procédé doit par conséquent être optimisé pour répondre aux propriétés requises pour l'utilisation du produit final.

Généralement, les fabricants de charbons actifs élaborent puis conservent leurs procédés d'activation confidentiels. Ces procédés sont répartis en deux catégories selon que l'agent oxydant est un gaz : activation physique ou en phase gaz, ou un liquide : activation chimique ou en phase liquide.

### **I.2.2.1 Activation physique :**

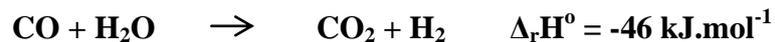
Au cours de l'activation physique, la matière carbonisée est activée à des températures de l'ordre de 850-1100°C dans des fours rotatifs ou des fours à cuve, sous atmosphère oxydante. Les gaz oxydants généralement utilisés sont le dioxyde de carbone, le dioxygène, la vapeur d'eau ou un mélange de ces gaz.

Les réactions mises en jeu lors des activations à la vapeur d'eau et au dioxyde de carbone sont les suivantes :



Ces réactions sont endothermiques et permettent un contrôle aisé de la température du four d'activation.

Le monoxyde de carbone formé lors de l'activation par H<sub>2</sub>O peut se fixer sur la surface du solide et intervenir dans une réaction secondaire avec la vapeur d'eau :



L'hydrogène gazeux formé peut alors s'adsorber sur les sites de surface et ralentir ainsi l'activation.

Arriagada et al ont comparé l'activation de noyaux de pêche et de bois d'eucalyptus, à la vapeur d'eau et au CO<sub>2</sub>. Ils concluent que la vapeur d'eau favorise le développement à la fois des micro et des mésopores tandis que le CO<sub>2</sub> favorise sélectivement le développement des micropores [11].

Les charbons activés physiquement ne présentent pas d'impuretés liées à l'agent d'activation utilisé. Leurs propriétés texturales dépendent fortement de la réactivité de l'atmosphère oxydante.

### **I.2.2.2 Activation chimique :**

L'activation chimique est une activation en phase liquide : le matériau précurseur est imprégné dans l'agent activant puis pyrolysé sous atmosphère inerte. La carbonisation et l'activation proprement dite sont réunies en une seule étape. L'activation chimique présente de multiples avantages par rapport à l'activation physique. Elle ne nécessite qu'un seul traitement thermique à des températures comprises entre 400 et 800°C, valeurs inférieures aux températures usuelles de l'activation physique. Cette règle n'est pas absolue et reflète plutôt une tendance.

L'activation chimique facilite le contrôle de la distribution de taille de pore. En effet, celle-ci dépend du taux d'imprégnation (concentration en agent activant de la solution d'imprégnation) : la distribution de taille de pore s'élargit lorsque le taux d'imprégnation augmente [7].

L'inconvénient majeur de cette technique réside dans les traitements de lavage, indispensables pour l'élimination de l'agent activant, qui constituent des étapes supplémentaires dans le procédé d'élaboration des charbons actifs. D'autant plus que malgré ces lavages, l'agent activant qui a pénétré au cœur du matériau au cours de l'activation, reste présent au moins sous forme de traces dans le charbon activé. La surface de celui-ci contient de ce fait des impuretés dont sont exempts les charbons activés physiquement.

Le choix de l'agent activant est bien souvent dicté par la nature des matériaux précurseurs (pour un précurseur donné certains agents activateurs sont mieux adaptés) et par les propriétés requises par le produit final. Ainsi, pour les résines phénol-formaldéhydes (figure I.2), Teng et al montrent que l'activation par KOH est plus efficace que par les agents classiques  $H_3PO_4$  et  $ZnCl_2$  [12].

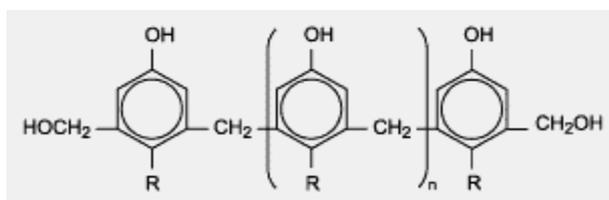


Figure I.2 : Molécule de résine phénol-formaldéhyde

Les auteurs immergent 1 g de résine dans 50 ml d'eau distillée contenant 1 à 4 g de KOH dissous puis la carbonisent sous azote à des températures comprises entre 500°C et 800°C.

### I.3. Mise en forme :

Les charbons actifs se présentent traditionnellement sous forme de grains. Selon leur taille, ces grains sont classés dans l'une des deux catégories suivantes : les poudres (diamètres inférieurs à 25  $\mu m$ ) et les granulés [10]. Les années 70 ont vu émerger une mise en forme originale : le tissu. Les tissus de carbone activé sont aujourd'hui des charbons actifs disponibles sur le marché des adsorbants. Dans le cas des poudres et des granulés, la mise en forme intervient au choix avant ou après activation. Concernant les tissus, l'ordre des opérations est fixé : les fils sont toujours tissés puis activés.

Le choix d'un charbon actif (tissu, poudre ou granulé) adapté à une application donnée est important dans la mesure où la mise en forme influence grandement les propriétés hydrodynamiques : perte de charge à la traversée du filtre, diffusion des molécules à adsorber (du fluide vers la surface ou vers l'entrée des pores).

## **I.4. Description des charbons actifs :**

### **I.4.1. Description physique :**

Les charbons actifs sont des matériaux poreux dont la surface spécifique peut atteindre  $2600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Leurs volumes poreux varient de  $0,2$  à  $1,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et leur masse volumique de  $0,2$  à  $0,6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  [6].

Les différents traitements d'activation ont pour objectif le développement de la microporosité.

Néanmoins, les défauts de la matière première peuvent être à l'origine de macro et mésopores. Ainsi, la distribution de taille de pores des charbons actifs est généralement assez large. Cette disparité de taille de pores peut être réduite par la mise en œuvre de traitements complémentaires qui s'ajoutent aux étapes classiques de carbonisation et d'activation.

### **I.4.2. Description chimique :**

Leur volume poreux et leur surface spécifique apparaissent souvent comme les principales caractéristiques des charbons actifs. Pourtant, leur nom dérive de la présence de nombreux sites actifs sur leur surface, issus du traitement d'activation. La chimisorption d'atomes ou molécules présents dans l'air sur les carbones attaqués par l'agent oxydant lors de l'activation est à l'origine de ces sites. Les atomes d'oxygène en premier lieu mais aussi d'hydrogène sont les principaux atomes concernés par cette adsorption.

Si les charbons actifs sont constitués à plus de 80% de carbone, leur surface (surface accessible aux gaz) est constituée en moyenne de 30 à 85% d'oxygène. Les taux de recouvrement en oxygène les plus importants sont obtenus pour les charbons activés chimiquement. Les atomes chimisorbés sont fortement liés aux charbons par des liaisons covalentes. Ils forment des groupements de surface de type acide, basique, oxydant ou réducteur [7].

Les techniques d'analyses des groupements de surface sont nombreuses : dosage acido-basique de Boehm, thermodésorption, polarographie, spectrométrie infra-rouge à transformée de Fourier, ESCA, RMN, potentiométrie pour le dosage des groupements redox [13] ou encore méthodes basées sur des réactions chimiques dans le même esprit que la technique développée par Boehm. Les analyses de la surface des charbons actifs ont mis en évidence la

présence des groupements suivants : carboxyles, phénols, lactones, aldéhydes, cétones, quinones, hydroquinones, anhydrides et éthers [5]. Des études ont également mis en évidence la présence de groupements basiques de type pyrane [14].

Outre les groupements oxygénés issus du traitement d'activation, la structure de nombreux charbons actifs compte d'autres éléments (calcium, magnésium, sodium ....), résidus du matériau précurseur, qui n'ont pas été éliminés lors des phases de carbonisation et d'activation.

### **I.5 Utilisation des charbons actifs :**

Les domaines d'application des charbons actifs sont nombreux et variés : séparation de composés minéraux et organiques, purification d'effluents liquides et gazeux par extraction de polluants, traitement des odeurs, décoloration, récupération de métaux précieux, l'or en particulier... En médecine, les charbons actifs sont prescrits pour soulager les douleurs d'estomac ou lutter contre les vers. Actuellement, les charbons actifs représentent également une part importante du marché **des supports de catalyseurs** [15]. Leur faible coût offre l'avantage en catalyse de pouvoir récupérer le catalyseur en brûlant le charbon actif support [16], mais aussi peuvent être utilisés comme catalyseurs.

Les charbons actifs sont également utilisés pour le stockage, à température ambiante, de gaz difficilement liquéfiables, tels que le méthane. La quantité de méthane que peut contenir un réservoir est multipliée par 2,5 si ce réservoir contient des charbons actifs [17].