



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCINTIFIQUE

UNIVERSITE SAAD DAHLEB BLIDA

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE

MEMOIRE DE MASTER

Spécialité : Génie Chimique

Option : Génie catalytique

**Effet des Ajouts métalliques sur l'activité catalytique du
Pd/C dans la réaction d'hydrogénation du
parachloronitrobenzene**

Par : SALEMKOUR Hichem

Encadré par :

M. BOUCHENAFI Naima

Septembre 2013

Liste des figures

Figure I.1 : Représente schématiquement quelques défauts de structure d'un cristal.....	13
Figure I.2 : Structure du charbon actif.....	17
Figure I.3 : Structure d'un grain de charbon actif.....	17
Figure I.4 : La réaction d'hydrogénation de dérivés nitrés aromatiques.....	22
Figure II.1 : Différentes voies possible de la réaction d'hydrogénation du p-chloronitrobenzène.....	25
Figure III.1: Principe de fonctionnement du diffractomètre siemens en mode $\square/2\square$	31
Figure III.2 : Dispositif expérimental pour l'étude la réaction d'hydrogénation du para-chloronitrobenzène.....	33
Figure IV.1 : diffractogrammes RX du catalyseur : 3Pd /C, 5Pd /C et 5Cr / C, 5Mn/C et 5Co/C.....	37
Figure IV.2 : Diffractogrammes RX des catalyseurs : 5(Pd-Co) /C, 5(Pd-Cr)/C, 5(Pd-Mn)/C (préparés ex-situ) et 5[Pd-Co]/C, 5[Pd- Mn]/C (prépare in-situ).....	38
Figure IV.3 : Chromatographe de la réaction d'hydrogénation du para-chloronitrobenzène sur 5[Pd-Co]/C (in-situ).....	40
Figure IV.4 : Cinétique de réaction d'hydrogénation du para chloronitrobenzène sur 3Pd/C.....	44
Figure IV.5: Cinétique de réaction d'hydrogénation du para chloronitrobenzène sur 5Pd/C.....	44
Figure IV.6 : Cinétique de réaction d'hydrogénation du para chloronitrobenzène sur 5(Pd-Mn)/C.....	45
Figure IV.7 : Cinétique de réaction d'hydrogénation du para chloronitrobenzène sur 5[Pd-Mn]/C.....	45
Figure IV.8 : Cinétique de réaction d'hydrogénation du para chloronitrobenzène sur 5(Pd-Co)/C.....	46
Figure IV.9 : Cinétique de réaction d'hydrogénation du para chloronitrobenzène sur 5 [Pd-Co]/C.....	46

Figure IV.10: Cinétique de réaction d'hydrogénation du para chloronitrobenzène sur 5(Pd-Cr)/C.....	47
Figure IV.11 : Représentation schématique (a-b-c) du modèle de Langmuir-Hinshelwood...	47
Figure IV.12 : Effet des catalyseurs sur la constante de vitesse de réaction.	48

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Les éléments de transition de la classification périodique.....	12
Tableau III.1 : Caractéristiques du chromatographe et conditions opératoires.....	35
Tableau IV.1 : Temps de rétention des différents constituants du mélange réactionnel.....	40
Tableau IV.2 : Sélectivité en produit de réduction et conversion du p-chloronitrobenzène...	48

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de recherche en Génie Chimique (GC) de l'université Saàd Dahlab de Blida sous la direction de Madame BOUCHENAFI Naima. Je tiens à la remercier pour l'honneur qu'elle m'a fait m'accueillant au sein de son laboratoire, pour avoir dirigé ce travail avec beaucoup de patience, d'efficacité et d'intérêt, pour les conseils qu'elle m'a sans cesse prodigués et surtout pour m'avoir fait découvrir le domaine des catalyseurs et leur intérêt. Qu'elle trouve ici l'expression de ma sincère gratitude et ma profonde reconnaissance.

Je voudrais aussi remercier tous les membres de jury, pour l'honneur qu'ils m'ont témoigné en acceptant d'examiner ce travail.

Je tiens à exprimer également ma gratitude M. *ABIDATE* Ismail, pour sa précieuse aide et ses conseils et encouragements.

Je suis particulièrement reconnaissant à Mademoiselle MADANI Nesrine pour son soutien moral, ses encouragements et son aide précieuse tout au long de la réalisation de ce mémoire.

Je remercie Mr Belkacem technicien au laboratoire pour m'avoir aidé à effectuer l'analyse CPG. Et aussi je remercie Mr Lahsane technicien au laboratoire pour avoir effectué la caractérisation DRX à l'université de Bejaïa.

Je remercie vivement tous les membres de notre laboratoire pour l'ambiance conviviale et l'esprit d'équipe qui y régnait, en particulier mes amis et collègues.

Un merci particulier à mes parents. Ces dernières années ont été riches en émotions ! Merci pour votre soutien constant, votre compréhension et vos encouragements. Je ne serais jamais arrivée jusque là sans vous. Merci ... pour tout.

Résumé

Des catalyseurs monométalliques (Pd, Cr, Co et Mn) et bimétalliques (Pd-Co, Pd-Mn, Pd-Cr) supporté sur un charbon actif commercial ont été préparés par la méthode de précipitation. L'ensemble des catalyseurs obtenus sont caractérisés par la technique Diffraction des rayons X puis testés dans la réaction d'hydrogénation du para-chloronitrobenzène en phase liquide à pression atmosphérique à 30 °C. Il a été montré que les particules des métaux Cr, Co et Mn sont très fins conduisant à une bonne dispersion. Le catalyseur 5Pd/C est plus actif que 3Pd/C.

Concernant catalyseurs bimétalliques, deux protocoles différents sont adaptés à savoir la méthode in-situ et ex-situ. L'introduction des métaux Cr, Co et Mn au Pd améliore sensiblement la sélectivité en p-chloroaniline toutefois, Le catalyseur [Pd-Co]/C préparé in-situ présente les meilleures performances dans la réaction d'hydrogénation du para chloronitrobenzène avec une sélectivité qui atteint 68,%en para – chloroaniline.

Mots clés : charbon actif, hydrogénation, para-chloronitrobenzène, métaux.

Abstract

Monometallic catalysts (Pd, Cr, Co and Mn) and bimetallic (Pd-Co, Pd-Mn, Cr-Pd) supported on a commercial activated carbon were prepared by the precipitation method. All the catalysts obtained are characterized by X-ray diffraction and tested in the hydrogenation reaction of p-chloronitrobenzene in the liquid phase at atmospheric pressure at 30 ° C. It has been shown that particles of metals Cr, Co and Mn are very thin leading to a good dispersion. The 5pd / C catalyst is more active than 3PD / C.

On bimetallic catalysts, two different protocols are suitable namely in-situ and ex-situ method. The introduction of the metals Cr, Co and Mn Pd significantly improves the selectivity to p-chloroaniline, however, the catalyst [Pd-Co] / C prepared in situ has the best performance in the hydrogenation reaction of para-chloronitrobenzene with selectivity reached 68% in the para - chloroaniline.

Keywords: activated carbon, hydrogenation, para-chloronitrobenzene, metals

Sommaire

Introduction générale.....	5
----------------------------	---

CHAPITRE I

BIBLIOGRAPHE

I. Introduction :	8
I.1.Catalyse et catalyseur :	8
I.2.Critères de choix :	8
I.2.1.L'activité :	9
I.2.2.La sélectivité :	9
I.2.3.La stabilité :	9
I.3.Contraintes :	10
II. Définition de l'activité d'un catalyseur :	10
II.1.Facteurs régissant l'activité catalytique :	11
II.1.1.Le facteur électronique :	12
II.1.2.Le facteur géométrique :	12
II.1.2.1.Le modèle du centre actif:	13
II.1.2.2.Le modèle des ensembles :	14
III. Le Charbon Actif :	14
III.1.Introduction :	14
III.3.Procédés de fabrication du charbon actif :	15
III.2.1.Carbonisation :	15
III.2.2.Activation :	15
III.3.Structure du charbon actif :	16
III.4.Applications :	17
III.4.1.Support catalytique :	18
III.4.2.Catalyseur :	18
III.5.Avantages du charbon actif en catalyse :	19
IV. Les métaux nobles :	19
IV.1.Les systèmes à base de palladium :	20
IV.2.Les systèmes bimétalliques :	21
IV.2.1.Les systèmes bimétalliques à base de palladium :	21

CHAPITRE II

REACTION D'HYDROGENATION DU PARA- CHLORONITROBENZENE

I. L'hydrogénation catalytique :	24
II. Hydrogénation des nitroaromatiques halogénés :	24
II.1. Mécanisme réactionnel de la réaction d'hydrogénation du para chloronitrobenzène :	24
III. Influence de Choix des catalyseurs dans la réaction d'hydrogénation :	26

CHAPITRE III

METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I. Préparation des catalyseurs par précipitation :	28
I.1. Les catalyseurs monométalliques :	28
I.2. Les catalyseurs bimétalliques :	28
II. Introduction :	29
III. Caractérisation physico-chimique des charbons actifs préparés :	29
III.1. Diffraction des rayons X :	29
III.1.1. Principe de la méthode :	29
III.1.2. La loi de Debye-Scherrer :	30
III.1.3. Dispositif expérimental :	30
IV. Cinétique de réaction d'hydrogénation du para-chloronitrobenzène :	31
IV.1. Définition :	31
IV.2. Méthodes envisagées matériels utilisés :	33
IV.2.1. Dispositif expérimental :	33
IV.2.2. Mode opératoire :	34
IV.2.3. Analyse chromatographique :	34

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSION

I. Caractérisation par Diffraction des rayons X :	37
II. Cinétique de réaction d'hydrogénation du p-chloronitrobenzène	39
II.1. Identification des produits de la réaction d'hydrogénation :	39
II.2. Evolution de la cinétique de réaction d'hydrogénation :	41
II.2.1. Réaction d'hydrogénation du p-CNB :	41
II.2.2. Effet de la charge métallique au palladium :	42
II.2.3. Effet de l'ajout :	42

II.2.4. Influence de la méthode de préparation des catalyseurs bimétalliques :	43
II.2.5. Effet des nature du catalyseur sur la vitesse de réaction :	47
II.2.6. D'apparition du para-choloroaniline :	48
Conclusion générale	51
Références	53

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

L'hydrogénation catalytique est un procédé économique utile pour la réduction de composés aromatiques nitrés en amines correspondantes. Et la catalyse a émergé comme un processus alternatif plus propre, présentant peu d'impact sur l'environnement avec des rendements plus ou moins élevés.

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, l'utilisation d'autres catalyseurs métalliques divisés ou supportés, enfin l'amélioration des propriétés du palladium qui reste le catalyseur de référence.

D'autre part, il est connu que les propriétés d'un métal catalytiquement actif peuvent être améliorées par l'ajout d'autres métaux. Les modifications des propriétés pouvant être décrites en termes de facteurs géométriques et de facteurs électroniques.

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 réactions industriels. Néanmoins, le choix du précurseur et du support catalytique est primordial.

L'objectif recherché dans ce mémoire étant de préparer des catalyseurs métalliques à base de Pd associé à des métaux Cr, Co et Mn supportés sur charbon actif commercial. Ces catalyseurs sont testés dans la réaction d'hydrogénation du para-chloronitrobenzène (p-CNB). Afin de mettre en évidence ses performances catalytiques.

Les résultats permettront de cerner les nuances d'alliage les plus appropriées pour la mise au point de la réaction.

Ce travail comprend quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une large revue bibliographique concernant l'étude des propriétés de charbon actif, et l'étude de l'activité des catalyseurs.

Dans le deuxième chapitre, est consacré à l'étude de la réaction d'hydrogénation du para-chloronitrobenzène.

La troisième partie concerne la méthode de préparation des catalyseurs sur le support catalytique et, leur caractérisation physico-chimique. Pour cela il est fait appel à l'analyse par diffraction X, l'étude cinétique de la réaction d'hydrogénation du para-chloronitrobenzène sur des catalyseurs mono et bimétallique.

Nous rapportons dans le quatrième chapitre, les résultats obtenus lors des tests catalytiques ainsi que leurs interprétations et nous clôturons par une conclusion générale.

CHAPITRE I

BIBLIOGRAPHE

I. Introduction :

La catalyse est une science pluridisciplinaire née au début du XIXTM siècle. En 1835, JJ. Berzelius (1779 - 1848) a introduit le nom « catalyse ». Issue des noms grecs : Lyscin (casser) et Kata (vers le bas). La compréhension des phénomènes catalytiques a par la suite nettement progressé avec le développement de méthodes de mesures des vitesses des réactions et avec les travaux de S. Arrhenius [1,2].

La catalyse a connu des développements considérables, la première application industrielle fut la synthèse de l'ammoniaque en 1910 (Haber, 1868 -1934, prix Nobel en 1919) [3].

Dans le domaine pétrolier, la première unité catalytique apparaît vers 1927 (Hydrogénation) puis est suivi des procédés de craquage catalytique, d'alkylation aliphatique, d'hydrogénation et finalement de reformage catalytique (platforming , UOP1950) [4].

I.1.Catalyse et catalyseur :

La catalyse est l'action par laquelle une substance accélère une réaction chimique par sa seule présence, en se retrouvant intact à l'issue de celle-ci, cette substance, appelé catalyseur, est de plus utilisée en très petite quantité par rapport aux réactifs en présence.

Un catalyseur supporte se présente sous la forme d'un solide finement divisé. Il comporte une matrice (ou support) inorganique servant d'ossature qui contient la phase active. Plus précisément, il est constitué de grains d'un support pouvant avoir une taille d'une centaine de micromètres jusqu'à quelques millimètres, ayant généralement une grande surface spécifique, et renfermant des éléments métalliques oxydes ou non. Il s'agit donc d'un assemblage d'au moins deux matériaux solides non miscibles mais ayant une forte capacité d'adhésion et formant un matériau composite. C'est la phase active qui va catalyser une réaction chimique en la facilitant tout en se retrouvant intacte à l'issue de celle-ci.

I.2.Critères de choix :

Le choix d'un catalyseur pour une transformation catalytique donnée s'appuie en priorité sur la connaissance de trois propriétés fondamentales :

I.2.1.L'activité :

L'activité catalytique est l'accroissement relatif de la vitesse de réaction grâce au catalyseur. Une grande activité correspond à une vitesse de réaction accélérée qui se traduira par une productivité élevée et un fonctionnement dans des conditions opératoires peu sévères, en particulier à une température relativement basse à laquelle on pourra mener la réaction dans un domaine thermodynamique plus favorable.

I.2.2.La sélectivité :

Des réactifs donnés peuvent conduire à des produits de réaction différents selon la façon de les utiliser. Aussi, si l'on souhaite fabriquer un produit déterminé dans un état assez pur, on a intérêt à mettre en œuvre un catalyseur spécifique de la réaction qui conduit au produit cherché. En augmentant la vitesse de la réaction correspondante, on évite la production de produits non désirés.

Un même catalyseur peut posséder une activité différente pour diverses réactions. Il peut être actif pour une réaction donnée, et être absolument inactif pour une autre. Sous l'influence du catalyseur, la direction de la réaction est modifiée. On définit ainsi la sélectivité comme étant l'aptitude d'un catalyseur à favoriser une réaction dans un sens désire, en réprimant les réactions secondaires, concurrentes et consécutives, qui sont considérées comme parasites.

I.2.3.La stabilité :

Une bonne stabilité caractérise le fait que le catalyseur n'évolue que très lentement et reste réversible au cours du temps dans les conditions de mise en œuvre et de régénération.

Il est également conditionné par d'autres propriétés qui sont liées à sa mise en œuvre à l'échelle industrielle et qui dépendent du support utilisé :

- la morphologie (forme et dimension des grains),
- la résistance mécanique (résistance à l'attrition, dureté),
- la porosité (grande surface spécifique, volume poreux, distribution en tailles des pores).
- les caractéristiques thermiques (une bonne conductivité thermique permettra de limiter les gradients de température à l'intérieur des grains et dans un éventuel lit fixe de catalyseur).

Le choix du support est donc un élément clé comme l'a détaillé Satterfield (1980). Les supports de catalyseurs les plus usités sont la silice, l'alumine, les zéolithes et les charbons actifs.

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

- ✓ le prix de revient
- ✓ la reproductibilité.

I.3. Contraintes :

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

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

Ainsi, afin d'utiliser de façon la plus efficace possible les éléments métalliques, le catalyseur supporté devra présenter une dispersion des éléments actifs au sein de la matrice la plus élevée possible. La dispersion correspond à la fraction des atomes métalliques accessibles aux réactifs. Le but est donc d'obtenir une surface active la plus grande possible avec une très faible teneur en métal et donc une très petite taille des éléments. Il est à noter que ceci sera d'autant plus vrai que les métaux concernés seront des métaux nobles (Rh, Pd, Pt, Ir,...) lesquels sont assez coûteux.

La dispersion au sein du support poreux de la phase métallique est donc une caractéristique importante d'un catalyseur supporté. En effet, selon le type de réaction catalytique visée, la localisation du métal actif peut jouer un rôle important.

II. Définition de l'activité d'un catalyseur :

Le premier critère permettant de comparer des catalyseurs entre eux est la mesure de la vitesse d'une réaction réalisée dans des conditions définies (pression, température, masse de catalyseur).

Cependant, cette seule vitesse de réaction ne permet pas de faire des comparaisons dans l'absolu, à moins qu'elle ne soit ramenée à une unité de volume, de masse ou de surface du catalyseur. Aussi, depuis quelques années, l'activité d'un catalyseur

est définie par la fréquence de rotation N ou "Turn Over Number"(TON) Boudart et Djega-Mariadassou [5] l'ont défini comme étant "le nombre de parcours Réactionnels (ou de molécules transformées), par site catalytique et par unité de temps, pour une réaction à Une température, une pression et une composition de réactifs donné soit pour un degré d'avancement bien défini". Ainsi, si S représente le nombre de sites actifs du catalyseur, N est caractérisé par l'équation:

$$N = \frac{1}{S} \frac{dN}{dt} \quad (\text{unité : s}^{-1})$$

Malheureusement, en catalyse hétérogène, il n'existe pas de méthode qui permette de déterminer réellement le nombre de ces sites actifs. La seule valeur que l'on puisse déterminer est le nombre total d'atomes métalliques susceptibles d'entrer en contact avec les réactifs. Cependant, le nombre de sites actifs n'est pas égal au nombre d'atomes métalliques exposés car un site actif peut être constitué de plusieurs atomes. De plus, tous les sites actifs ne sont pas forcément identiques et une molécule peut s'adsorber de façon différente et réagir sur chaque type de site avec une vitesse différente. C'est pourquoi, en catalyse hétérogène, N est souvent déterminée en assimilant S au nombre d'atomes superficiels, lequel est généralement obtenu par chimisorption, diffraction des rayons X ou encore grâce à la microscopie électronique. Il en résulte que la fréquence de rotation ainsi déterminée sera une valeur moyenne et une limite inférieure de l'activité. Il est enfin important de noter que N est une vitesse, exprimée en s^{-1} , non une constante de vitesse, et que par conséquent, sa valeur dépend des conditions de pression, de composition de la charge, des produits et de la température.

II.1.Facteurs régissant l'activité catalytique :

En catalyse hétérogène, les catalyseurs les plus actifs sont constitués par les métaux du groupe VIII et, dans une moindre mesure, du groupe Ib de la classification périodique des éléments (**Tableau I.1**).

<i>IIIb</i>	<i>IVb</i>	<i>Vb</i>	<i>VIb</i>	<i>VIIb</i>	<i>VIII</i>	<i>VIII</i>	<i>VIII</i>	<i>Ib</i>
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
La - Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
Ac - Lr	Rf / Ku	Ha / Ns						

Tableau I.1 : Les éléments de transition de la classification périodique.

La réaction mettant en présence un solide (le catalyseur) et des liquides ou des gaz (les réactifs), toute réaction doit être précédée de l'adsorption d'au moins un des réactifs sur la surface active. D'après le Postulat de Taylor, cette étape constitue une phase d'activation indispensable à la réaction [6]. L'intensité de cette fixation, qui peut être plus ou moins importante, dépend à la fois du réactif et de la surface du métal. Par conséquent, elle dépend à la fois des structures électronique et géométrique des espèces mises en présence.

II.1.1. Le facteur électronique :

La structure électronique des éléments de transitions présente des caractéristiques remarquables. En particulier, leur couche de valence n'étant pas saturée, ils possèdent des orbitales vacantes. Depuis quelques années, certains auteurs ont pu mettre en évidence une certaine corrélation entre l'activité catalytique et le pourcentage de caractère de la liaison métallique [7]. De plus, on peut remarquer que les métaux les plus actifs sont ceux qui fixent "idéalement" les réactifs à leur surface, autrement dit suffisamment fortement pour qu'ils soient activés mais pas trop pour que le substrat puisse se désorber après réaction. Ainsi, on peut penser que les éléments Ib de la classification périodiques ont des éléments peu actifs car ils chimisorbent faiblement les réactifs, et qu'au contraire les autres éléments de transition (colonnes Tb à VIb) fixent plus énergétiquement les molécules à leur surface pour qu'elles puissent se recombinaison puis se désorber.

II.1.2. Le facteur géométrique :

On a longtemps pensé que pour qu'une réaction (d'hydrogénation par exemple) catalytique puisse avoir lieu, il devait exister une certaine adéquation géométrique entre les réactifs et le catalyseur [8]. Cependant, depuis quelques années, cette théorie a tendance à être abandonnée au profit de deux nouvelles approches qui semblent mieux refléter la réalité:

- **Le modèle du centre actif:** l'activité serait due à certains atomes de surface occupant des positions particulières (atomes de sommets, d'arêtes, de coins), et ayant un potentiel plus élevé que celui de la masse du cristal.
- **Le modèle des ensembles:** selon cette théorie, la totalité de la surface métallique est active, le site réactionnel étant constitué d'un nombre déterminé d'atomes de métal qui varie selon le type de réaction.

II.1.2.1. Le modèle du centre actif:

Selon ce modèle, l'activité catalytique est liée à la présence, à la surface des particules, de "centres" ou "sites" actifs qui seraient le résultat de défauts de structure du métal (vacantes ou dislocation) ou d'arrangements particuliers d'atomes de coins, de surface ou d'arêtes.

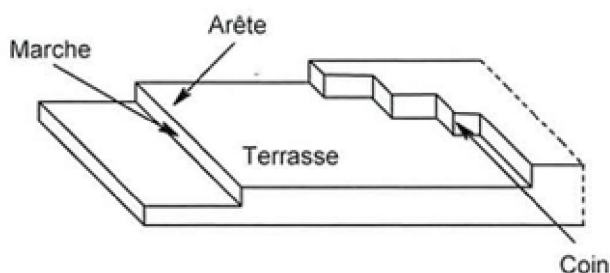


Figure I.1 : Représente schématiquement quelques défauts de structure d'un cristal.

Cette hypothèse a été fortement étayée par certains travaux sur des monocristaux. Ainsi, Martin et coll [9]. Ont montré que, dans beaucoup de réactions, la face cristalline la plus dense(111) est nettement moins active que les faces moins denses.

Il existe de nombreuses réactions pour les quelles l'activité du catalyseur ne peut pas uniquement être reliée à l'aire métallique totale. Ceci a conduit Boudart [10] à classer les réactions en deux groupes:

- Les réactions sensibles à la structure, dont la vitesse dépend de l'état de surface du catalyseur.
- Les réactions insensibles à la structure, dont la vitesse est directement proportionnelle à l'aire métallique du catalyseur.

II.1.2.2.Le modèle des ensembles :

Dans ce modèle proposé par Martin[11], le site réactionnel est un ensemble d'atomes métalliques adjacents et libres. Le nombre d'atomes métalliques impliqués dépend du type de réaction considérée. L'activité du catalyseur est donc liée à la probabilité de trouver un ensemble de X atomes métalliques adjacents et libres.

Ce modèle est en accord avec un certain nombre de faits expérimentaux. Il prévoit parfaitement la baisse de réactivité liée à l'ajout d'un métal de transition lb dans un métal du groupe VIII, telle que celle qui a été observée dans les alliages Ni-Cu [12]. En jouant le rôle d'un "diluant" inerte, le cuivre diminue le nombre d'atomes adjacents et donc le nombre d'ensembles actifs du nickel. Ainsi, dans le cas de l'hydrogénation du benzène, pour des particules d'alliage Ni-Cu de taille inférieure à 6nm, l'addition de cuivre conduit qualitativement aux mêmes effets que la diminution de la taille des particules [12].

Cependant, là encore, certaines réactions ne peuvent s'expliquer par ce modèle, en particulier la sensibilité négative observée par plusieurs auteurs sur le platine. En fait, on peut penser, comme le propose Martin[9] que chaque processus catalytique est un cas particulier, pour lequel on peut utiliser soit l'un de ces deux modèles, soit une combinaison des deux. Ainsi, dans certaines réactions, le site actif peut être constitué par plusieurs atomes dont certains peuvent avoir une localisation particulière (atomes de coin ou d'arête).

III. Le Charbon Actif :

III.1.Introduction :

Actuellement, l'hydrogénation et l'hydrotraitement du pétrole représentent les applications les plus importantes du charbon actif en tant que support catalytique. A titre d'exemple, les USA, de 1956 à 1965, ont pu convertir le naphthalène contenant du soufre en tétrahydronaphthalène à 300 °C et 50-70 atm, en présence de catalyseurs du type oxyde de nickel, sulfure de molybdène et carbonate de calcium déposés sur charbon actif[13]. Cependant un nouvel axe de recherche intéresse les utilisateurs du charbon actif comme support catalytique, notamment dans les domaines de la chimie fine, le raffinage pétrolier et les applications dans le contrôle de l'environnement[14].

III.3.Procédés de fabrication du charbon actif :

Le Charbon actif (CA) peut être fabriqué à partir de tout matériau contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique [15]. Ces matières premières peuvent être le bois, le charbon de bois, la noix de coco, le lignite, la tourbe ainsi que des polymères synthétiques ou résidus de procédés pétroliers. On peut également citer comme exemples de précurseurs, encore à l'étude, les résidus de la fabrication du café [16] ou les boues activées [17]. Le CA est donc un matériau peu coûteux.

De plus, l'utilisation de sous-produits industriels s'inscrit dans une démarche de développement durable et de valorisation des déchets [18].

Ces matières premières sont transformées en CA au moyen de deux étapes : la carbonisation et l'activation. La littérature sur le domaine fournit de plus amples informations [19].

III.2.1.Carbonisation :

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées : les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape s'effectue à des températures comprises entre 600 et 800°C en présence de sels métalliques et sous un courant continu de gaz inerte (absence d'oxygène). La carbonisation est généralement effectuée à une vitesse de montée en température suffisamment grande pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils. Elle fournit des matériaux ayant une structure poreuse limitée (surface spécifique d'environ $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et qui n'ont donc pas une forte capacité d'adsorption. La structure poreuse est ensuite étendue durant le processus d'activation.

III.2.2.Activation :

L'activation consiste à développer la structure poreuse en éliminant les goudrons qui obstruent les pores, et à créer des fonctions de surface (généralement oxydées) qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées. Elle peut être physique ou chimique.

L'activation physique permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres. Elle est réalisée entre 800°C et 1000°C en présence d'un gaz faiblement oxydant (air), de vapeur d'eau, de CO₂, ou encore d'un mélange de ces gaz.

L'activation chimique consiste à imprégner le matériau de départ avec une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc...). Le matériau subit ensuite une pyrolyse entre 400°C et 800°C à l'abri de l'air, puis est lavé et séché. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape. C'est le degré d'imprégnation du matériau en matière oxydante qui définit la structure poreuse finale.

Suite à l'activation, le charbon actif acquiert une structure poreuse poly disperse : les pores ont différentes formes et dimensions. La répartition poreuse dépend de la nature de la matière première, mais aussi des conditions de l'activation. Les propriétés physico-chimiques d'un charbon peuvent donc varier pour un même précurseur.

III.3. Structure du charbon actif :

Les charbons actifs ont une structure poreuse souvent avec des quantités relativement faibles d'hétéroatomes liés chimiquement au squelette carboné principalement l'oxygène et l'hydrogène. Ils peuvent contenir aussi plus de 15 % de la matière minérale dont la nature et la teneur est fonction du précurseur, qui est donnée généralement comme une teneur en cendres. Il est admis que la structure moyenne (**Figure I.2**) consiste en des feuillets et des bandes aromatiques, parfois recourbés. La structure désorganisée du matériau dépend du précurseur et de son traitement [20].

L'étendue de l'activation conditionne la réduction du nombre des feuillets aromatiques dans le charbon original laissant dans certains cas des couches non planaires. Durant la pyrolyse du précurseur, les hétéroatomes tels que l'oxygène, l'hydrogène et l'azote sont éliminés sous forme de produits gazeux volatiles. Les atomes de carbone élémentaires résiduels qui en résultent sont regroupés sous forme de feuillets aromatiques plats interconnectés d'une manière aléatoire. Comme l'arrangement des feuillets est irrégulier, il laisse des interstices libres entre les feuillets, ces interstices sont remplis ou partiellement bloqués par le goudron et autres produits décomposés qui deviennent du carbone désorganisé.

Ce carbone désorganisé est le premier à réagir avec le gaz dans le procédé d'activation provoquant une certaine porosité qui rend le carbone un excellent adsorbant. Les pores ainsi résultant appartiennent à différents groupes : les micropores dont le diamètre (d) est inférieur à 2 nm, les mésopores ($2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$) et les macropores ($d > 50 \text{ nm}$) (**Figure 1.3**) [21].

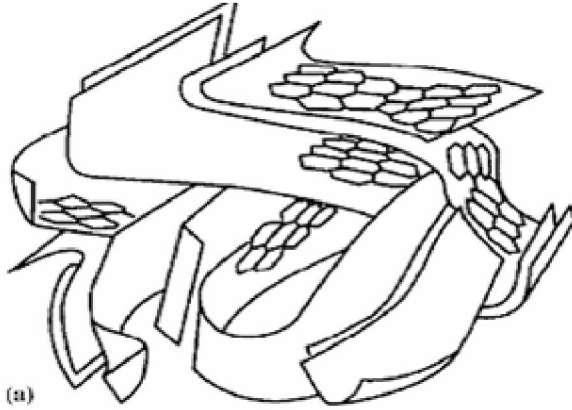


Figure I.2 : Structure du charbon actif.

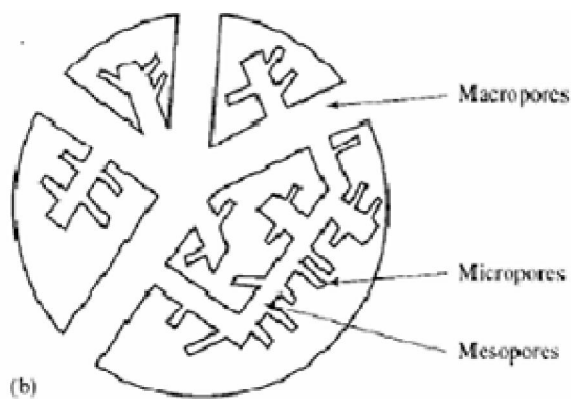


Figure I.3 : Structure d'un grain de charbon actif.

III.4.Applications :

Les différentes caractéristiques du charbon actif peuvent expliquer son large spectre d'applications incluant les traitements d'eau et d'air. D'abord reconnu pour son efficacité en tant qu'adsorbant de multiples molécules, il a été également utilisé dans de nombreuses applications en tant que support catalytique du fait de sa surface spécifique élevée, permettant une bonne dispersion du métal, et aussi comme catalyseur direct dans de

nombreuses réactions incluant hydrogénation, oxydation, halogénéation, hydratation, isomérisation et polymérisation [22].

III.4.1.Support catalytique :

La grande surface spécifique et la large distribution des pores du charbon actif favorisent une bonne dispersion du métal qui est généralement associée à une activité catalytique élevée. En ce qui concerne ses propriétés chimiques, même si le charbon actif est considéré comme un matériau inerte par rapport aux autres supports catalytiques tels que la silice ou l'alumine [23], sa surface possède des sites actifs qui le rendent moins neutre qu'il n'y paraît. Ils sont situés au niveau des défauts ou des extrémités de la structure graphitique ou sont constitués par les groupes fonctionnels résultant de la présence d'hétéroatomes constitués principalement d'oxygène et d'azote.

Le charbon actif est utilisé comme supports de métaux nobles (Pd, Pt, Ru, Rh, Ir, Au), d'oxydes métalliques (oxydes de Cu, Fe, Mo, Ni, Ce) ou bimétalliques. Il existe de nombreux exemples d'applications de ces catalyseurs supportés sur charbons [24-25].

DEPONT et MATTEY [26] ont pu développer l'hydrogénation sélective du CFC-12 (un principal gaz réfrigérant destructeur de la couche d'ozone) en utilisant Pt/C et d'autres catalyseurs.

LEMAIGNEN et TONG [27] ont étudié les performances des catalyseurs Pd bimétalliques supportés sur charbon actif pour la réduction des nitrates dans le milieu aqueux. La pollution de l'eau avec des ions nitrates est un problème très répandu provenant du développement de l'agriculture et de l'industrie. La réduction catalytique des nitrates à l'azote est un procédé prometteur pour l'élimination des nitrates de l'eau sans les inconvénients des méthodes conventionnelles. Des catalyseurs Pd-In et Pd-Sn ont été testés pour des concentrations de plus de 1000 ppm des ions nitrates dans un milieu acide et dans un milieu presque neutre. Les charbons actifs font preuve d'une activité similaire aux catalyseurs supportés sur des oxydes de métaux.

II.4.2.Catalyseur :

Les articles qui décrivent l'utilisation du charbon actif comme catalyseur sont de plus en plus importants, mais ils sont loin d'être aussi nombreux que ceux de son utilisation comme support catalytique. La revue de COUGHLIN [14] illustre l'effet catalytique du charbon actif dans la sélectivité des réactions d'hydrogénation par l'action d'oxydation et de réduction pour la polymérisation et la chloration.

Les plus importantes applications industrielles du charbon comme catalyseur sont la production du phosgène et l'oxydation de gaz nocifs tels que SO₂, NO et H₂S dans la dépollution d'air [28]. Son application à des réactifs liquides est plus récente [29].

En 1998, Fortuny et coll. [73] ont proposé d'utiliser le charbon actif en tant que catalyseur direct d'oxydation du phénol en voie humide. Les résultats obtenus en réacteur batch et en lit fixe se sont révélés très prometteurs, en particulier en comparaison avec l'oxyde de cuivre couramment employé. L'oxydation du phénol et des composés phénoliques sur charbon actif a ensuite été largement étudiée [30-31].

III.5. Avantages du charbon actif en catalyse :

- ◇ La structure de carbone est résistante aux milieux acides ou basiques.
- ◇ La structure est stable à des températures élevées (même au-dessus de 1000 K).
- ◇ La structure poreuse peut être modulée pour obtenir la distribution de tailles de pores recherchée.
- ◇ Des carbones poreux peuvent être préparés avec différentes formes physiques (granules, pelotes, tissu, fibres, etc.); bien que le carbone soit habituellement hydrophobe, la nature chimique de la surface peut être modifiée pour augmenter l'hydrophilicité, et des carbones égaux avec les propriétés d'échange ionique.
- ◇ La phase active peut être facilement récupérée des catalyseurs épuisés en brûlant le support carboné (très important quand la phase active est un métal précieux).
- ◇ Le coût des supports carbonés est généralement inférieur aux supports conventionnels tels que l'alumine et la silice.

IV. Les métaux nobles :

Les métaux du groupe de Pt (Pd, Ru, Rh et Ir) ont suscité un grand intérêt en catalyse hétérogène et particulièrement pour les réactions d'hydrogénation. Les Catalyseurs à base de ces métaux ont montré de bonnes performances catalytiques dans des conditions de température et de pression d'H₂ douces en comparaison avec le Ni Commercial [32]. En outre, ces catalyseurs ont été suggérés pour être moins actifs pour l'isomérisation de géométrie et de position, comparés toujours aux catalyseurs à base de Ni [33]. les métaux ont été classés selon cet ordre : Rh>Pd>Pt>Ru>Ni.

Comme dans le cas des catalyseurs à base de Ni, différents supports sont utilisés pour le palladium. Le charbon actif est l'un des supports les plus utilisés à cause de son inertie, son prix abordable et sa grande surface spécifique.

Les métaux nobles sont très sensibles à l'empoisonnement, Le soufre (S) est le principal facteur de leur désactivation [34]. L'investigation de Goodman (1985) pour comprendre le mécanisme d'empoisonnement des catalyseurs métalliques durant l'hydrogénation de CO a montré que l'empoisonnement au soufre est dû à un effet électronique plutôt qu'à un blocage des sites actifs. Par ailleurs, Barbier et al. [34] ont trouvé que l'adsorption de S par les catalyseurs Pt-Re/Al₂O₃ et Pt/Al₂O₃ était équivalente à la dilution des sites actifs à la surface des catalyseurs. Autrement dit, le blocage joue un rôle décisif dans la désactivation en présence de S.

IV.1. Les systèmes à base de palladium :

Les premiers métaux à avoir été utilisés en catalyse hétérogène sous pression atmosphérique sont des systèmes à base de palladium et de platine colloïdal. [35] Busch et Stove sont les premiers à décrire la préparation de palladium supporté sur carbonate de calcium. [36] D'autres auteurs adaptent par la suite la préparation à l'utilisation de sulfate de baryum, [37] de charbon, [38] et à d'autres composés inertes. [39] En 1928, les travaux de Hartung sur l'activité du palladium sur charbon [40] permettent de développer et d'améliorer considérablement l'activité de ces systèmes initialement utilisés par Ott et Schroter pour la réduction sélective de dérivés acétyléniques. [38] Par la suite, Hartung [41] puis Hultquist et Germann [42] améliorent encore le système et obtiennent des catalyseurs à l'activité accrue.

Les systèmes possèdent une réactivité fonction de la nature du support utilisé. [40] En particulier, l'utilisation de certains inhibiteurs permettent l'hydrogénation partielle de dérivés acétyléniques. Lindlar [43] développe en 1953 un système Pd/CaCO₃ utilisé dans une solution aqueuse contenant de l'acétate de plomb qui permet, lorsqu'il est utilisé en présence de quinoléine, l'obtention d'oléfines Z à partir d'alcynes. Cram et Allinger [44] améliorent en 1956 le système de Lindlar en utilisant un système Pd/BaSO₄ avec une quantité stœchiométrique de quinoléine.

Dans ces systèmes, la quinoléine entre en compétition avec les oléfines formées in situ pour s'adsorber sur les sites actifs du palladium. Elle inhibe l'adsorption des alcènes sur le palladium, empêchant ainsi l'hydrogénation de ces composés en alcanes. [45] Plus

récemment Maieretcoll . Ont montré que la quinoléïne permettait également un changement morphologique des particules de palladium.[46] Ces études l'ont conduit à préparer des films de palladium sur tungstène possédant une activité accrue par rapport à celle des palladiums de Lindlar classiques[46].

On trouve dans la littérature d'autres systèmes à base de palladium. Ainsi, Sharma et coll. décrivent des complexes interlamellaires montmorillonite chlorure de palladium (II) diphénylphosphine.[47] Ces systèmes permettent l'hydrogénation partielle d'alcynes et d'énynes conjugués avec une sélectivité supérieure à celle du palladium de Lindlar[75] et du palladium sur tungstène de Maier.[46] Les systèmes permettent également l'hydrogénation sélective de diènes en alcènes sans isomérisation.

IV.2. Les systèmes bimétalliques :

L'activité et la sélectivité d'un catalyseur peuvent être améliorées, parfois de façon très importante, en additionnant au catalyseur un second métal. Le rôle de cet additif est multiple. Il peut jouer le rôle de diluant du métal initial, influant ainsi sur le nombre d'atomes de surface nécessaire à l'activation du substrat. [48] Il peut également permettre une activation et/ou une meilleure stabilisation des espèces actives en agissant comme un ligand. [49] Il peut jouer le rôle de source électronique permettant la régénération des espèces actives.[50] Il peut enfin faciliter les transferts électroniques entre le métal actif et le substrat.[51]

Depuis une vingtaine d'années, un grand nombre de catalyseurs bi-et même trimétalliques ont été développés pour réaliser des réactions d'hydrogénation, de réduction et de création de liaisons carbone-carbone.

IV.2.1. Les systèmes bimétalliques à base de palladium :

Le palladium, un des éléments le plus utilisé en catalyse, est lui aussi fréquemment associé à un autre métal pour améliorer ses performances.

Plus récemment, Jiang et coll.[52] ont montré que l'addition d' H_2PtCl_6 à $PdCl_2(TPPTS)_2$ (TPPTS : triphénylphosphinotrimétasulfonate de sodium) permettait d'accroître fortement sa réactivité dans la réaction d'hydrogénation de dérivés nitrés aromatiques **Figure I.4** . Cependant, contrairement au système précédent, les études par microscopie électronique à transmission montrent que les clusters constitutifs du système bimétallique, de taille moyenne de 2-3 nm, sont plus gros que ceux du système constitué de

palladium seul (1-2 nm). L'augmentation de réactivité n'est donc pas due ici à un accroissement de la surface spécifique mais à des interactions électroniques entre le palladium et le platine.

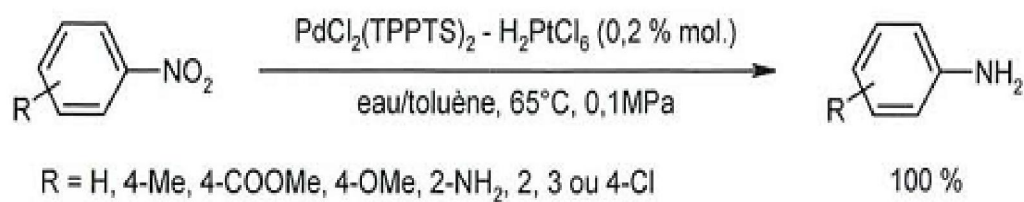


Figure I.4 : La réaction d'hydrogénation de dérivés nitrés aromatiques.

CHAPITRE II

REACTION

D'HYDROGENATION DU PARA-

CHLORONITROBENZENE

I. L'hydrogénation catalytique :

Le procédé d'hydrogénation catalytique conventionnel est tri-phasique (gaz-liquide-solide) qui se déroule dans un réacteur agité. La qualité des produits de réaction dépend essentiellement des conditions opératoires et du type de catalyseur. Le catalyseur est un solide sous forme de poudre qui est maintenu en suspension sous agitation. La phase active dans ce type de catalyseur est dispersée sur un matériau poreux. La taille des pores a une grande influence sur le transfert de matière des différents réactifs. Le pore doit être suffisamment large pour que les sites actifs soient accessibles aux molécules des réactifs et celles du gaz.

Connaître l'influence des caractéristiques physiques du catalyseur sur l'activité et la sélectivité de la réaction d'hydrogénation, permet un meilleur choix du support et de métal actif.

II. Hydrogénation des nitroaromatiques halogénés :

Les halo-amines aromatiques sont des intermédiaires importants pour la synthèse de nombreux produits chimiques, tels que des colorants, des herbicides, des pesticides, des produits pharmaceutiques et des produits cosmétiques [53-54]. La méthode actuelle de production des halo-amines implique la réduction des composés nitrés correspondant, soit en milieu acide et en présence d'un métal, soit par hydrogénation sélective sur des catalyseurs supportés [55]. Ainsi, la production à grand volume de la p-chloroaniline (p-CAN) peut être réalisée par réduction de Béchamp (Fe/HCl) de p-CNB ou par hydrogénation sélective en utilisant des catalyseurs métalliques supportés [55,56]. À l'échelle industrielle, la mise en œuvre de la réduction de Béchamp n'est plus fiable en raison de la génération de résidus d'oxyde de métal et d'effluents acides. L'hydrogénation catalytique sélective a émergé comme un processus alternatif plus propre, présentant peu d'impact sur l'environnement avec des rendements plus ou moins élevés.

II.1. Mécanisme réactionnel de la réaction d'hydrogénation du para chloronitrobenzène :

Le **Figure II.1** présente les voies possibles proposées lors de la réaction d'hydrogénation du p-CNB [57,58]. La rentabilité économique dépend beaucoup de la

sélectivité du catalyseur. En effet l'hydrogénation des halo-amines aromatiques en halo-anilines correspondantes sur des catalyseurs à base de Pt, Pd, Ni et Rh est toujours accompagnée d'une réaction de déshalogénéation. Comme le montre le schéma IV.1 deux réactions possibles peuvent avoir lieu, soit l'hydrogénation du groupe NO₂ et/ou la déshalogénéation.

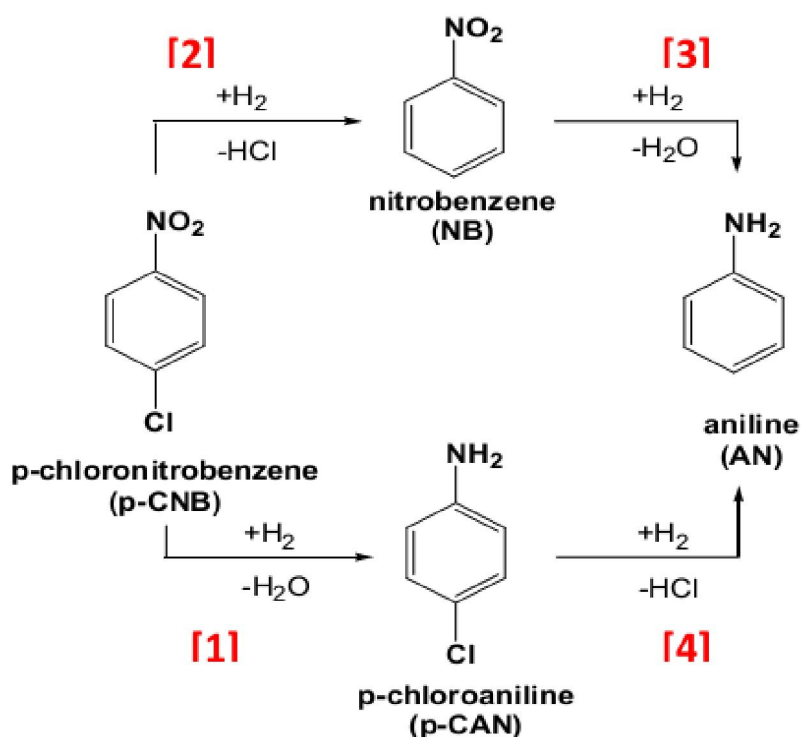


Figure II.1 : Différentes voies possible de la réaction d'hydrogénation du p-chloronitrobenzène.

Pour obtenir une meilleure sélectivité en p-CAN, il est nécessaire de minimiser la probabilité des voies (2), (3) et (4) de sorte à ce que la réaction se fasse sélectivement selon la voie (1). Donc la production de p-CAN est un processus complexe puisque la réduction du groupe NO₂ s'accompagne de la déshalogénéation des dérivés chlorobenzène conduisant à la formation de l'aniline. C'est pour ces raisons que de nombreux catalyseurs ont été proposés pour réduire la possibilité de déshalogénéation et augmenter la sélectivité en p-CAN [59-60].

III. Influence de Choix des catalyseurs dans la réaction d'hydrogénation :

Pour choisir un catalyseur d'hydrogénation hétérogène, un grand nombre de paramètres entrent en jeu, et il est possible d'en isoler les plus importants :

- **La nature du métal** : 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.
- **Le type de catalyseur** : habituellement les métaux nobles sont supportés ou bien utilisés en poudres fines (Pd, Pt ou PtO₂). Le nickel est sous forme squelettique ou supporté sur silice et le cuivre, supporté sur chromite.
- **La teneur en métal** : pour les métaux supportés, une valeur standard est de 5% en masse, mais pour le nickel sur silice, les teneurs varient de 20 à 50%.
- **Le type de support** : c'est le charbon actif qui est le plus répandu. Les alumines, silices ainsi que CaCO₃ et BaSO₄ peuvent être utilisés.
- Les ajouts métalliques et non- métalliques.

CHAPITRE III

METHODES ET TECHNIQUES

EXPERIMENTALES

I. Préparation des catalyseurs par précipitation :

On prendra deux méthodes monométallique et bimétallique pour obtenir la meilleure activité :

I.1. Les catalyseurs monométalliques :

Une quantité donnée de $[\text{PdCl}_2 \text{ ou } \text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{CO} \cdot 4\text{H}_2\text{O} \text{ ou } \text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{CO} \cdot 4\text{H}_2\text{O} \text{ ou } \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ est dissoute dans 5 ml d'acide chlorhydrique à 10 % de telle sorte à préparer un catalyseur à 5 % de (palladium ou cobalt ou chrome ou Manganèse) . La solution est ensuite ajoutée à un volume de 15 ml d'eau distillée contenant la quantité correspondante de charbon commercial [113]. Le pH de la solution est compris entre 0 et 3. Après une agitation de 15 min, on ajoute le NaOH goutte à goutte, le pH doit être supérieur à 10 pour que le (palladium ou cobalt ou chrome ou Manganèse) ionique précipite. Les particules précipitantes se déposent alors sur le charbon actif. On ajoute 2 ml de formaldéhyde en maintenant l'agitation pendant 1 h. Afin de réduire l'hydroxyde sous sa forme métallique. Enfin on chauffe à 90 °C pendant 1 min afin d'éliminer le chlore restant [61], la suspension est rapidement refroidie. Le pH est ajusté à 5 par de l'acide chlorhydrique pour neutraliser les ions de sodium. Enfin, on filtre le précipité et on le lave avec de l'eau distillée.

I.2. Les catalyseurs bimétalliques :

Une quantité donnée de PdCl_2 avec $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{CO} \cdot 4\text{H}_2\text{O} \text{ ou } \text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{CO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ [in-situ] est dissoute dans 5 ml d'acide chlorhydrique à 10 % de telle sorte à préparer un catalyseur à 3% de palladium avec 2% de (cobalt ou Manganèse) . La solution est ensuite ajoutée à un volume de 15 ml d'eau distillée contenant la quantité correspondante de charbon commercial [113]. Le pH de la solution est compris entre 0 et 3. Après une agitation de 15 min, on ajoute le NaOH goutte à goutte, le pH doit être supérieur à 10 pour que le palladium avec (cobalt ou Manganèse) ionique précipite. Les particules précipitantes se déposent alors sur le charbon actif. On ajoute 2 ml de formaldéhyde en maintenant l'agitation pendant 1 h. Afin de réduire l'hydroxyde sous sa forme métallique. Enfin on chauffe à 90 °C pendant 1 min afin d'éliminer le chlore restant [61], la suspension est rapidement refroidie. Le pH est ajusté à 5 par de l'acide chlorhydrique pour neutraliser les ions de sodium. Enfin, on filtre le précipité et on le lave avec de l'eau distillée.

On a préparé les catalyseurs avec une deuxième méthode, où on a pris le catalyseur 3pd/c déjà préparé après on l'a imprégné avec un solution de précurseur de $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ ou $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ ou $[\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ (ex-situ) de telle sorte à préparer un catalyseur à 3% de palladium avec 2% de (cobalt, Manganèse ou de chrome) .

II. Introduction :

Le choix des techniques expérimentales a été fait dans la perspective de caractériser les catalyseurs synthétisés en déterminant leurs propriétés physico chimiques, afin de les différencier et trouver des corrélations entre leurs performances et leurs caractéristiques [62].

III. Caractérisation physico-chimique des charbons actifs préparés :

III.1. Diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse non destructrice des solides sous forme de poudre basée sur la loi Bragg [63], elle constitue Tune des techniques les plus utiles et les plus répandues pour l'identification des phases cristallisées dans un système catalytique et permet même d'évaluer la taille moyenne des cristallites.

III.1.1. Principe de la méthode :

La diffraction des rayons X consiste en l'enregistrement des rayons diffractés par un échantillon (réflexion des plans d'indices de Miller (hkl) parallèles au support) en fonction de l'angle entre les rayons incidents et l'échantillon sur le support. Le fonctionnement en mode $\theta/2\theta$ du diffractomètre implique que la source des rayons X et le détecteur forment toujours des angles égaux avec le support. Un faisceau de rayons X est diffracté sur un réseau de plans cristallins selon la loi de bragg :

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

d_{hkl} : distance entre 2 plans d'indice de Miller hkl en Å.

θ : angle de Bragg (angle entre le faisceau incident et le réseau de plan).

λ : longueur d'onde du faisceau incident en Å.

n : l'ordre de la diffraction.

II.1.2. La loi de Debye-Scherrer :

La loi de Debye - Scherrer permet de relier directement les bandes d'absorption à la taille moyenne des cristaux du solide et d'en avoir une estimation.

$$D_{hkl} = K \lambda / (b \cos \theta)$$

D_{hkl} : taille moyenne des cristaux dans la direction hkl en Å.

K : constante égale à 0.9.

b : largeur angulaire à mi-hauteur du pic de diffraction en radian.

θ : angle de Bragg.

λ : longueur d'onde du rayonnement en Å.

Les positions et les intensités des différentes raies de diffractions observées ont été comparées à celles disponibles dans la banque de données regroupant les fiches de référence JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standards).

III.1.3. Dispositif expérimental :

Les données DRX ont été collectées sur un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro avec une anticathode au cuivre, voir **Figure III.1.** (raie $K\alpha$: $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) à une tension de 40 kV et une intensité de 30 mA. Les échantillons sont finement broyés et placés sur un porte-échantillon en verre.

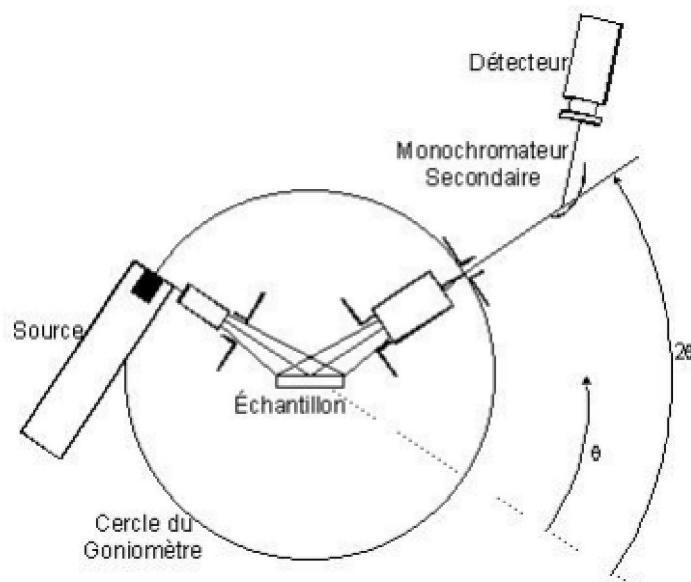


Figure III.1: Principe de fonctionnement du diffractomètre siemens en mode $\theta/2\theta$.

IV. Cinétique de réaction d'hydrogénation du para-chloronitrobenzène :

IV.1.Définition :

La cinétique chimique est avant toute chose la mesure de la vitesse d'une réaction. La source d'information qu'elle peut constituer sera d'autant plus fiable que sa connaissance sera détaillée, c'est-à-dire que nous aurons accès à des vitesses instantanées plutôt que moyennes. Si c'est la transformation chimique qui est visée par l'étude, il est nécessaire de s'assurer qu'elle constitue bien l'étape limitant de **teste** et que ce ne sont pas les transferts de matière qui régissent la cinétique.

Le suivi de l'évolution de la composition du mélange réactionnel en fonction du temps nous permettra de tracer un diagramme « Concentrations, temps », comportant une courbe caractéristique pour la disparition du réactif, l'apparition du produit final, et éventuellement l'accumulation d'intermédiaires de réaction.

Dans le cas de la disparition d'un réactif, la vitesse de réaction répond par définition à :

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

Les lois de vitesse pour des processus se déroulant en phase homogène et sans l'intervention de catalyseur font intervenir une constante cinétique (k) et les concentrations des réactifs ($[R]$). L'ordre partiel de chacun des réactifs (α, β) est la puissance à laquelle il faut porter sa concentration pour que l'équation de vitesse soit vérifiée. Empiriquement, on dit que l'ordre partiel en un réactif est égal à son coefficient stœchiométrique dans l'équation chimique. La constante cinétique est une image de l'efficacité des chocs entre les réactifs. L'équation type d'une réaction faisant intervenir deux réactifs est la suivante :

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

Où :

k : Constante cinétique.

R_1 et R_2 : Réactifs.

α, β : Ordre partiels de chacun des réactifs.

Pour les réactions catalysées par un solide nous avons choisi d'adopter le formalisme de Langmuir et Hinshelwood. Ce dernier ne considère la transformation qu'entre réactifs chimisorbés à la surface du catalyseur. L'expression de la vitesse fait donc intervenir une constante cinétique (k) mais aussi le taux de recouvrement de chacun des réactifs (θ_R) porté à une puissance correspondant à leur ordre réactionnel (α, β) :

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

Où :

k : Constante cinétique

$\theta_{R_i}^\alpha$: Taux de recouvrement de chacun des réactifs.

IV.2.Méthodes envisagées matériels utilisés :

IV.2.1.Dispositif expérimental :

Pour l'étude de la réaction, nous avons utilisé un réacteur parfaitement agité à double parois, avec une vitesse de l'agitation de 300 tr/min, à 30° C et à pression atmosphérique, avec un volume réactionnel de 300ml.

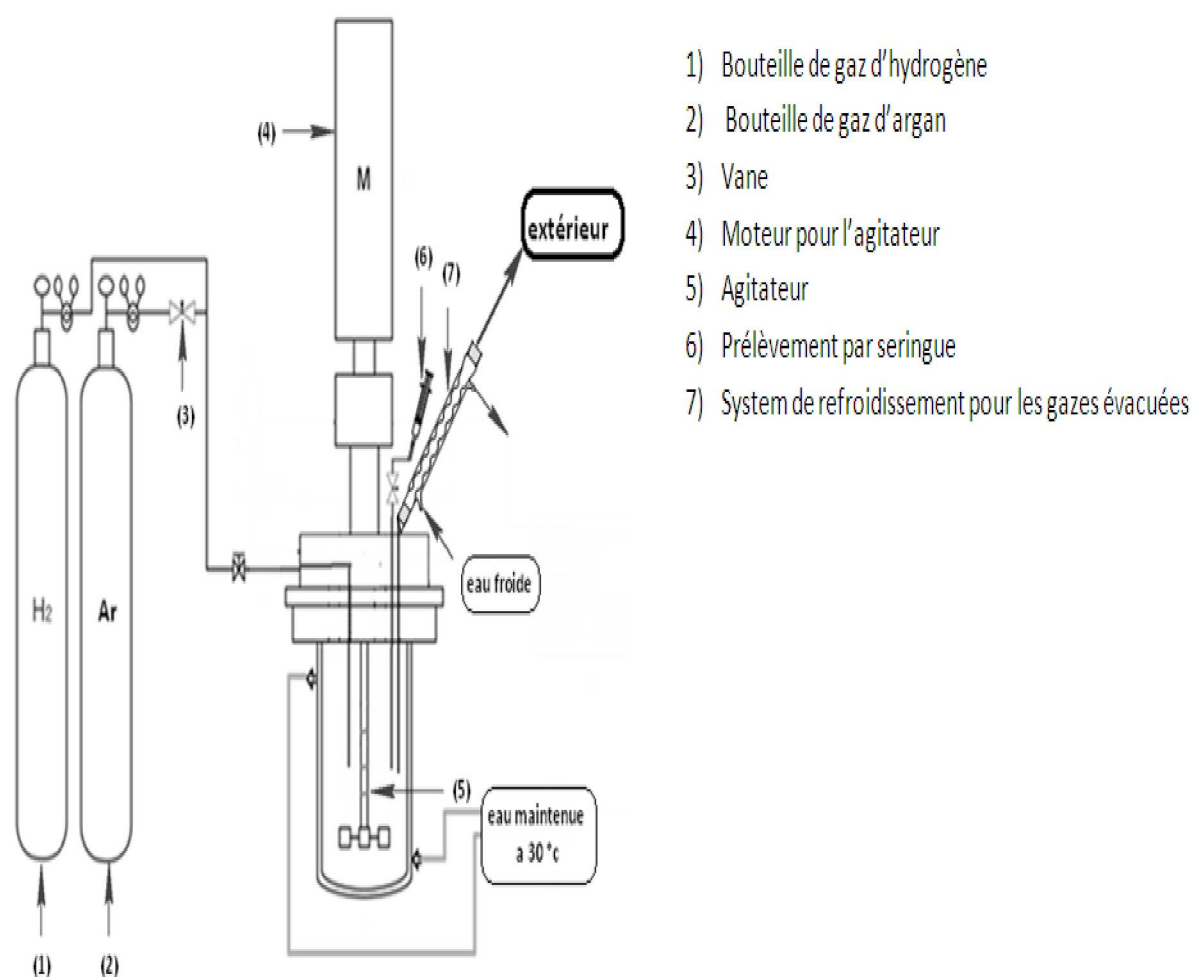


Figure III.2 : Dispositif expérimental pour l'étude la réaction d'hydrogénation du para-chloronitrobenzène

IV.2.2.Mode opératoire :

Les opérations à réaliser lorsqu'on travaille en présence :

- le réacteur est d'abord rempli (volume total 300 ml) avec le mélange constitué de solvant (méthanol), réactif (p-chloronitrobenzène (0.1 mol/l)), étalon interne (butanol(1.10⁻³mol/l)) et de catalyseur (0.1g).
- Après fermeture le réacteur avec la pression atmosphérique et Température 30 °C
- En prend un courant gazeux inerte (Argon) est barboté pendant 15 min pour évacuer l'oxygène présent à l'intérieur.
- Après Le temps correspondant à t =0, correspond à l'instant où l'hydrogène (H₂) est introduit avec un débit de 30 m l/mn.
- Prélèvement d'un échantillon (environ 1 à 2 ml) du milieu réactionnel pour à l'intervalle de temps réguliers
- Analyse chromatographique en phase gazeuse.

IV.2.3Analyse chromatographique :

La nature et la quantité des produits de réaction catalytique est déterminée par chromatographie en phase gazeuse.

Les analyses ont été réalisées sur colonne capillaire du type FS-CW 20M-CB-0.25, à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse Shimadzu type GC 17A.

Le rapport d'analyse reprend le tracé du chromatogramme et les données chiffrées des pics sélectionnés : hauteur, largeur à mi-hauteur et surface. Cette dernière est convertie en concentration grâce à l'utilisation d'un standard interne(S₁) et à la détermination du

facteur de réponse (f_i) de chaque composé (C_i) à doser par rapport à ce standard interne (butanol).

Les conditions chromatographique sont les suivants :

Colonne	FS-CW 20M-CB-0.25 Longueur 41 m ID 0,1 mm OD 0,38 mm
Détecteur	FID (251)
Gaz vecteur	Hélium
Débit du gaz vecteur	15 ml/mn
Volume de l'injecteur	0,5 μ l
Programme de température	la température de la colonne est programmée à 41°C pendant une minute, puis elle est augmentée à raison de 15°C /mn, jusqu'à atteindre 199°C.
Programme de pression	la pression est augmentée de 41 mPa à 81 mPa avec une montée de 3 mPa/s puis maintenue pendant 6 m
splitte	1,6
Injecteur	222

Tableau III.1 : Caractéristiques du chromatographe et conditions opératoires.

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSION

I. Caractérisation par Diffraction des rayons X :

Les diffractogrammes des catalyseurs de 3Pd /C, 5Pd /C, 5Cr / C, 5Mn/C et 5Co/C sont affichés dans la **Figure IV.1**.

En ce qui concerne les catalyseurs 5Pd/C et 3 Pd/C, Les trois pics de diffraction associés à la présence du palladium apparaissent à 2θ d'environ 40, 46 et 68, respectivement. Ces pic sont caractéristiques de la structure cubique à faces centrées (cfc) du Pd [19, 24]. On remarque aussi que les pics correspondant au palladium sont moins concentrés sur le catalyseur 5Pd/C comparé au catalyseur 3Pd/C. Cela peut être dû à une bonne dispersion de la phase active métallique dont la taille de cristallites est plus faible.

On ne note cependant pas des pics de diffraction mettant en évidence la présence des éléments cobalt, manganèse et chrome. Ceci suggère que la taille des espèces est trop petite et en dessous des limites de détection de DRX pour être observée. Cela pourrait expliquer aussi une bonne dispersion de la phase active [64-65].

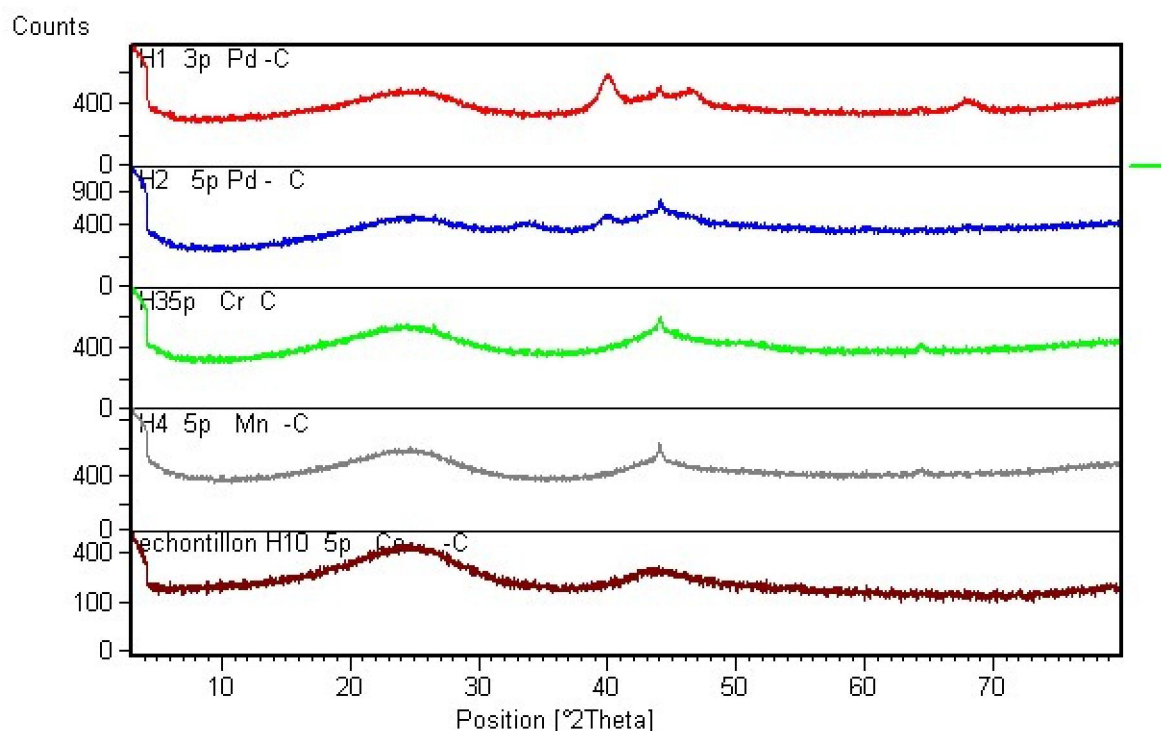


Figure IV.1 : Diffractogrammes RX du catalyseur : 3Pd /C, 5Pd /C et 5Cr / C, 5Mn/C et 5Co/C.

Les diffractogrammes des catalyseurs de 5(Pd-Co) /C, 5(Pd-Cr) /C, 5(Pd-Mn)/C préparés ex-situ et les catalyseurs 5[Pd-Co]/C, 5[Pd- Mn]/C préparés in-situ sont affichés dans la **Figure IV.2**.

Les diffractogrammes de 5(Pd-Co) /C préparés ex-situ montre les trois pics de diffraction associées a la phase palladium comme le montre aussi 5 pics qui correspondent au cobalt. Les pics sont bien définis avec une intensité importante. Ceci caractérise une agglomération de la phase active sur le support. Par contre pour le 5[Pd-Co]/C préparés in-situ, on voit et bien l'absence des pics associés aux les phases actives ce qui montre une bonne dispersion, une taille minimale de cristaux [66-67]. Pour les catalyseurs 5(Pd-Mn)/C ex-situ et 5[Pd- Mn]/C in-situ on remarque qu'ils ont presque la même allure de spectre DRX avec une légère apparition des pics caractérisant le manganèse à $2\theta = 44^\circ$ et 64° ce qui présente une légère agglomération du manganèse. Pour le catalyseur 5(Pd-Cr) /C ex-situ, on remarque l'absence des pics associé au chrome ce qui dévoile la bonne dispersion de cet élément.

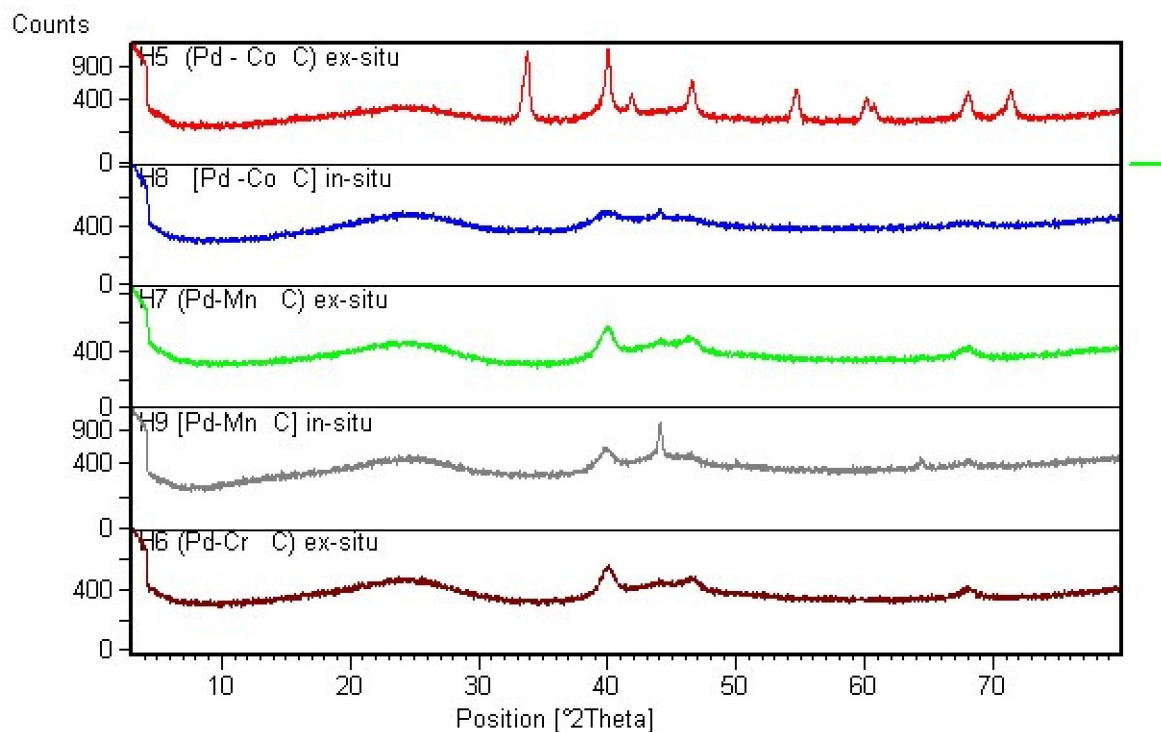


Figure IV.2 : Diffractogrammes RX des catalyseurs : 5(Pd-Co) /C, 5(Pd-Cr)/C, 5(Pd-Mn)/C (préparés ex-situ) et 5[Pd-Co]/C, 5[Pd- Mn]/C (préparés in-situ).

II. Cinétique de réaction d'hydrogénation du p-chloronitrobenzène

II.1. Identification des produits de la réaction d'hydrogénation :

La réaction d'hydrogénation est menée en présence des catalyseurs préparés :

- ✓ 5Pd/C : 5% de Pd sont déposés sur charbon actif commercial,
- ✓ 3Pd/C : 3% de Pd sont déposés sur charbon actif commercial,

- ✓ 5(Pd-Co)/C : 3% de Pd sont déposés sur charbon actif commercial puis 2% de Co sont imprégnés (méthode ex-situ),
- ✓ 5(Pd-Mn)/C : 3% de Pd sont déposés sur charbon actif commercial puis 2% de Mn sont imprégnés (méthode ex-situ),
- ✓ 5(Pd-Cr)/C : 3% de Pd sont déposés sur charbon actif commercial puis 2% de Cr sont imprégnés (méthode ex-situ),
- ✓ 5[Pd-CO]/C : 3% de Pd, 2% de Co sont déposés en même temps sur charbon actif commercial (méthode in-situ),
- ✓ 5[Pd-Mn]/C : 3% de Pd, 2% de Mn sont déposés en même temps sur charbon actif commercial (méthode in-situ),

La réaction de l'hydrogénation du para-chloronitrobenzène en présence des catalyseurs préparés conduit à l'apparition du para-chloroaniline et de l'aniline. Un exemple de chromatogramme est présenté dans **Figure IV.3**. Celui-ci met en évidence les différents constituants du mélange réactionnel à un moment quelconque de la réaction. Sur cette figure, apparaissent le solvant (méthanol), le réactif (parachloronitrobenzène), le standard interne (Butanol), le produit 1 (para-chloroaniline) et le produit 2 (aniline).

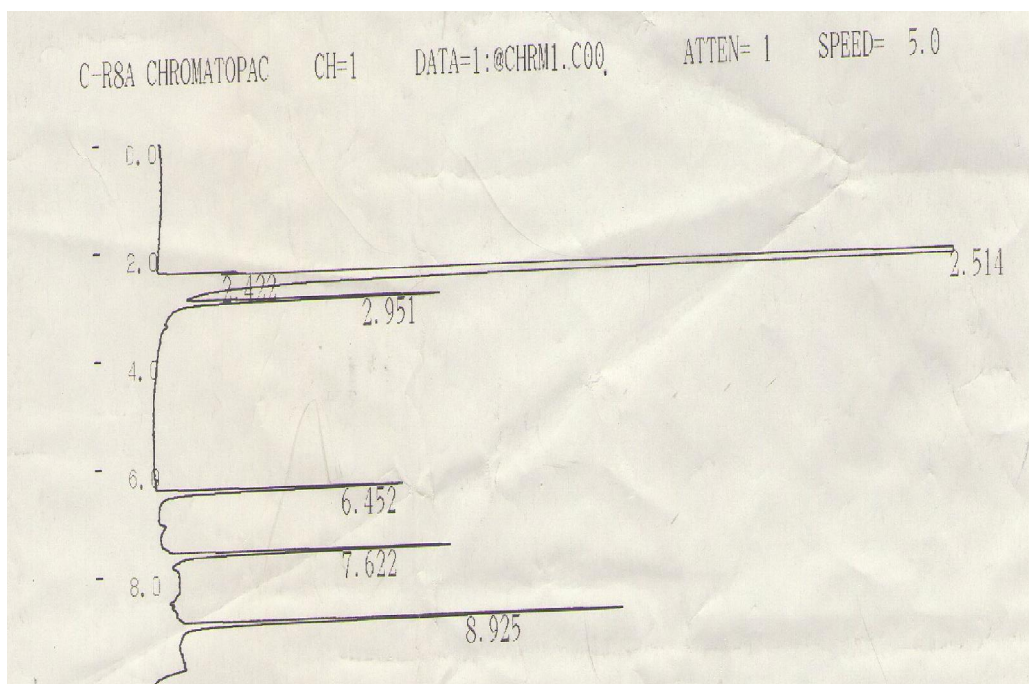


Figure IV.3 : Chromatographe de la réaction d'hydrogénation du para-chloronitrobenzène sur 5[Pd-Co]/C (in-situ).

Les constituants du mélange réactionnel apparaissent à des temps de rétention différents, et répertoriés sur **Tableau IV.1**:

Constituants	Temps (min)
Méthanol	2,514
Butanol	2,951
Aniline	6,452
Para-chloronitrobenzène	7,622
Para-choloroaniline	8,925

Tableau IV.1 : Temps de rétention des différents constituants du mélange réactionnel.

Les facteurs de réponse ont été déterminés par des courbes d'étalonnage sur des concentrations. 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 du constituant à dose.

C_{Si} : Concentration du standard interne.

S_i : Surface du pic du constituant à doser.

S_{Si} : Surface du pic du standard interne.

Ces facteurs sont donc d'une importance capitale puisqu'ils permettront de calculer par la suite, toutes les concentrations du produit et du réactif en fonction du temps de la réaction.

II.2. Evolution de la cinétique de réaction d'hydrogénation :

Nous avons d'abord suivi l'évolution de la transformation du para-chloronitrobenzène. L'activité catalytique du catalyseur commercial est illustrée dans la **Figure IV.4,5,6,7,8,9,10.** où sont représentées les concentrations du para-chloronitrobenzène, de la chloroaniline et de l'aniline en fonction du temps.

II.2.1. Réaction d'hydrogénation du p-CNB :

L'hydrogénation du para-chloronitrobenzène sur Pd déposé sur charbon actif en phase liquide dans du méthanol à 30°C a été précédemment étudiée sous direction de M^{me} Bouchenafa [68]. Il est à noter que les résultats expérimentaux sont reproductibles.

Par ailleurs, l'activité catalytique du catalyseur 5Pd/C préparé par précipitation de sel de palladium et de charbon actif commercial, est représentée sur la **Figure IV.5.**

Nous remarquons que la concentration du p-CNB est en diminution linéaire, Ceci suggère que l'ordre de la réaction par rapport du réactif est de zéro ce qui nous conduit à émettre l'expression suivante :

$$r=k$$

r : Vitesse de disparition du para-chloronitrobenzène.

K : Constante cinétique.

II.2.2. Effet de la charge métallique au palladium :

Le catalyseur 3Pd/C est testé dans la réaction d'hydrogénation du p-CNB en phase liquide dans du méthanol à 30°C pour voir l'effet de la charge par rapport à 5Pd/C. On qu'a observe qu'a iso temps égal 5h, le catalyseur 5Pd/C (**Figure IV.5**) est augmenté la concentration du p-CAN rapide par rapport 3Pd/C (**Figure IV.4**). La sélectivité en p-CAN est plus importante sur le catalyseur 5Pd/C avec une valeur 66% comparée à 63% sur 3Pd/C.

II.2.3.Effet de l'ajout :

Nous avons préparé trois catalyseurs bimétalliques Pd-Co/C, Pd-Mn/C, Pd-Cr/C. Il est à noter que l'oxyde modifie l'activité catalytique du pallidum en diminuant la conversion du p-CNB et en augmentant la sélectivité du p-CAN même si la réaction le déhalogénéation n'est toujours pas éliminée. Toutefois sa sélectivité est atténuée exception faite sur le chrome. Probablement ce catalyseur interviendrait autrement dans la réaction

Nous supposons qu'il y a un transfert d'électrons de l'oxyde vers la bande (4d) du palladium ce qui est à l'origine de cette modification.

II.2.4. Influence de la méthode de préparation des catalyseurs bimétalliques :

Deux catalyseurs ont été préparés par deux méthodes par précipitation in-situ et ex-situ sauf le catalyseur (Pd-Cr)/C ex-situ. Ces derniers ont été testés dans la réaction d'hydrogénation du p-CNB en phase liquide dans du méthanol à 30°C. Les variations des concentrations du p-CNB en fonction du temps sont représentées dans les **Figure IV.6, 7, 8, 9,10.**

Afin de pouvoir discuter ces graphes, nous établissons les **Tableau IV.2** qui regroupent les valeurs de conversion du p-CNB ainsi que la sélectivité en produit.

Pour le catalyseur bimétallique Pd-Mn/C, Nous remarquons l'allure de la cinétique et la même, où la concentration du p-CNB est une droite décroissante. Et ce, pour les deux méthodes de préparation. Ceci implique que l'ordre de la réaction est de zéro par rapport réactif. D'autre par, la méthode de préparation ne modifie pas de façon significative la conversion du p-CNB qui est de 74% pour la méthode in-situ et la sélectivité p-CAN 68,75%, et elle est de 75,2% pour la méthode ex-situ, la sélectivité p-CAN étant de 66,84%.

Pour le catalyseur bimétallique Pd-Co/C, nous notons que la méthode de préparation des catalyseurs influe sur la conversion du p-CNB qui est de (73%) pour la méthode in-situ et qui est de (74,2%) pour la méthode ex-situ, et sur la sélectivité en p-CAN qui est de 68,86% pour la méthode in-situ et pour méthode ex-situ et la sélectivité (67.57%). Par ailleurs, l'allure du **Figure IV. 8,9** est différente, Ceci suggère que l'ordre de la réaction d'hydrogénation est modifié. Nous remarquons que la concentration du p-CNB est en diminution linéaire pour le catalyseur (Pd-Co)/C ex-situ, Ceci suggère que l'ordre de la réaction par rapport du réactif est de zéro. Aussi la variation de la concentration sur le catalyseur [Pd-Co]/C in-situ n'est pas linéaire et l'ordre n'est pas égal zéro ce qui suggère que la réaction se déroulé selon un mécanisme réactionnel différents que sur les catalyseurs précédents. Du point de vue de la vitesse de réaction sur le catalyseur [Pd-Co]/C in-situ est plus rapide, La consommation p-CNB se fait rapidement.

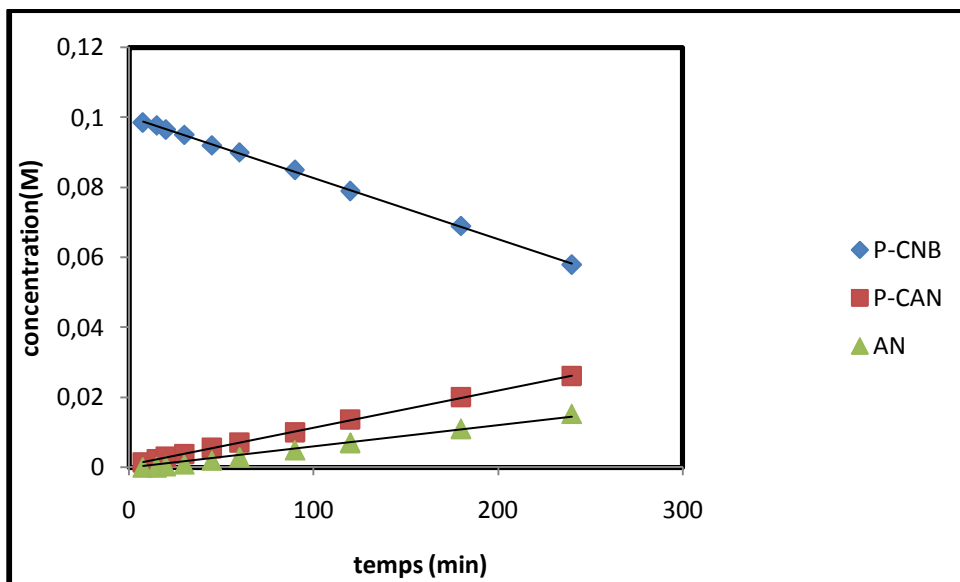


Figure IV.4 : Cinétique de réaction d'hydrogénation du para chloronitrobenzène sur 3Pd/C.

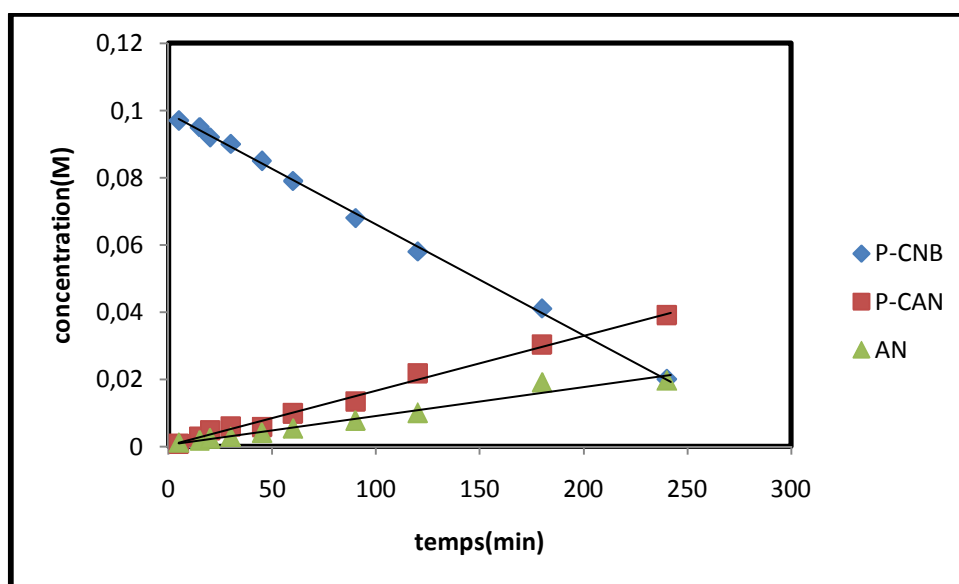


Figure IV.5: Cinétique de réaction d'hydrogénation du para chloronitrobenzène sur 5Pd/C.

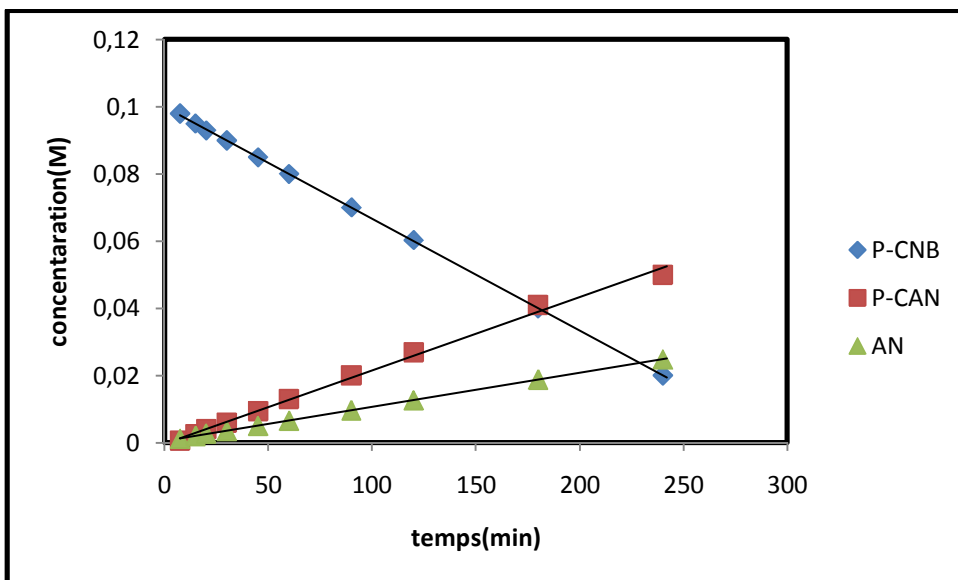


Figure IV.6 : Cinétique de réaction d'hydrogénation du para chloronitrobenzène sur 5(Pd-Mn)/C.

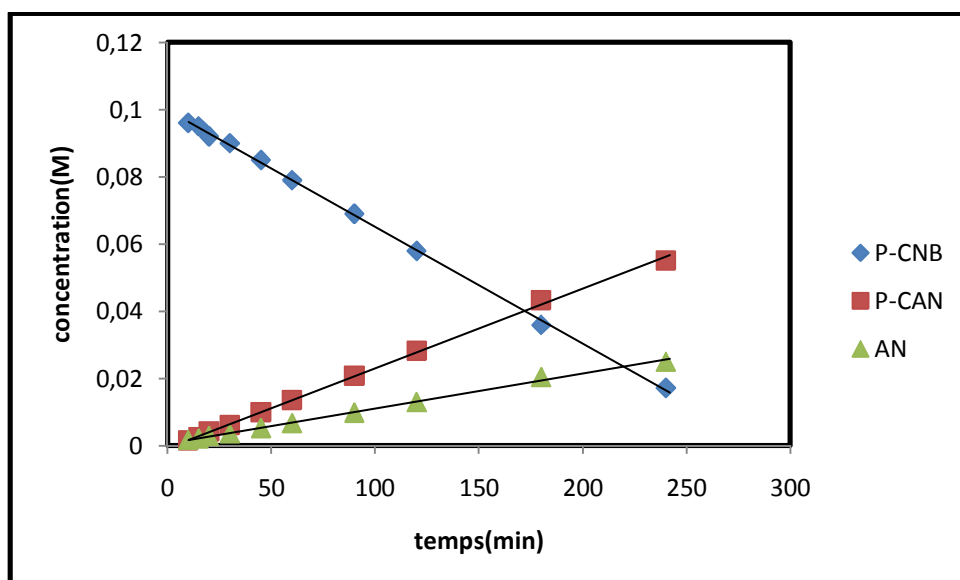


Figure IV.7 : Cinétique de réaction d'hydrogénation du para chloronitrobenzène sur 5[Pd-Mn]/C.

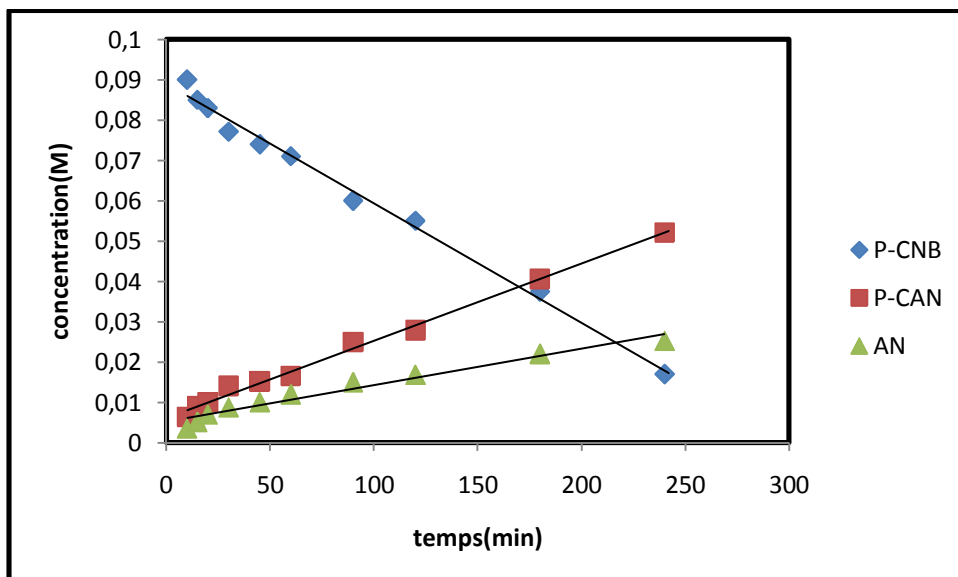


Figure IV.8 : Cinétique de réaction d'hydrogénation du para chloronitrobenzène sur 5(Pd-Co)/C.

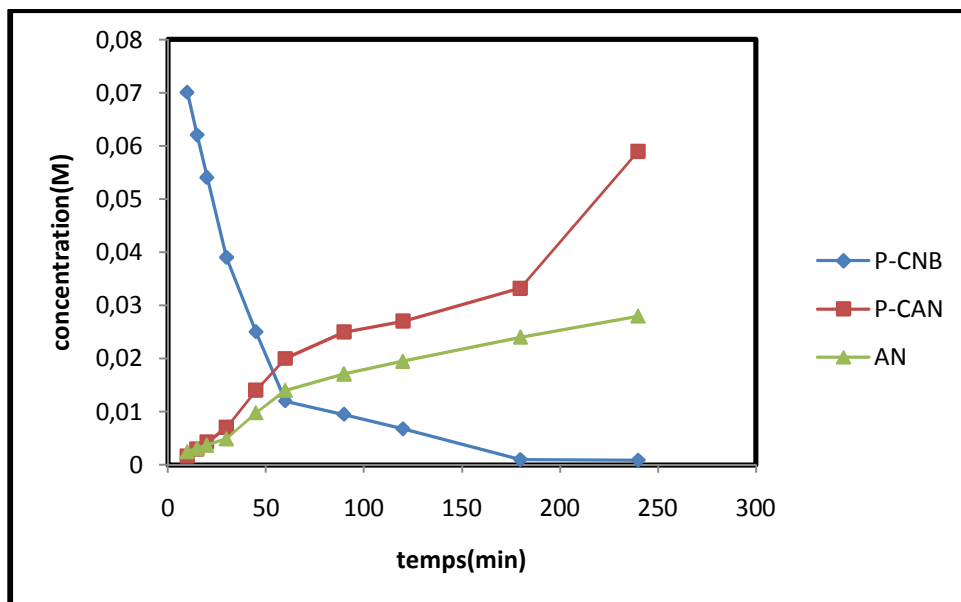


Figure IV.9 : Cinétique de réaction d'hydrogénation du para chloronitrobenzène sur 5 [Pd-Co]/C.

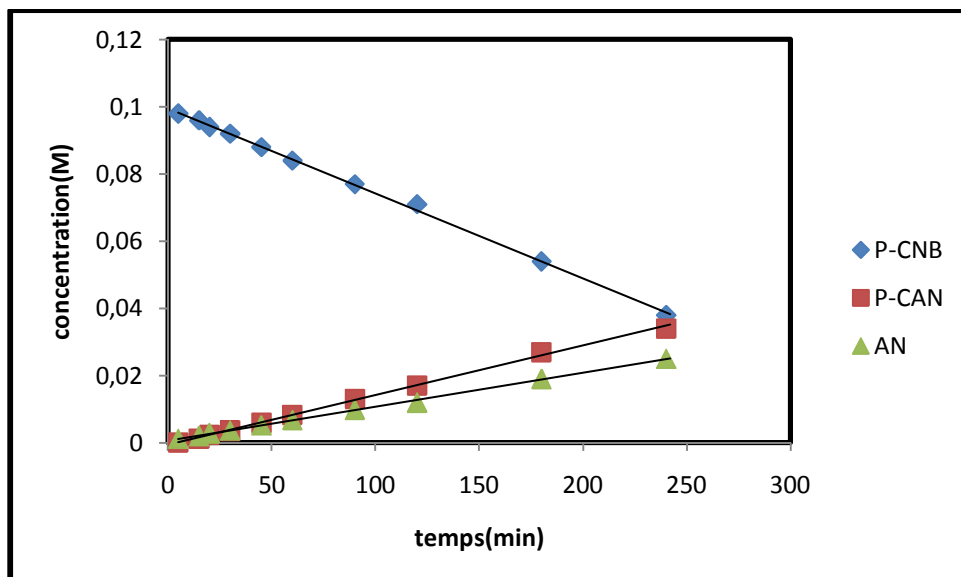


Figure IV.10: Cinétique de réaction d'hydrogénation du para chloronitrobenzène sur 5(Pd-Cr)/C.

II.2.5.Effet des nature du catalyseur sur la vitesse de réaction :

Les vitesses spécifiques sont présentées à la **Figure IV.12**. Les catalyseurs préparés semblent avoir une activité comparable à la référence. Le catalyseur 5[Pd-Co]/C semble être plus actif que les autres catalyseurs. En effet la consommation du Para-chloronitrobenzène se fait plus rapidement. L'adsorption compétitive entre H₂ et para-chloroaniline sur le même site actif correspond fait au mécanisme de Langmuir-Hinshelwood comme le montre **Figure IV.11**.

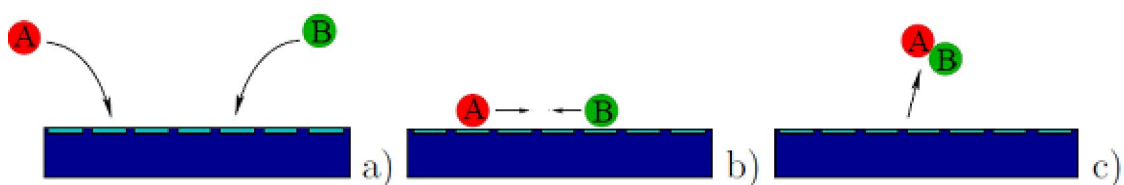


Figure IV.11 : Représentation schématique (a-b-c) du modèle de Langmuir-Hinshelwood.

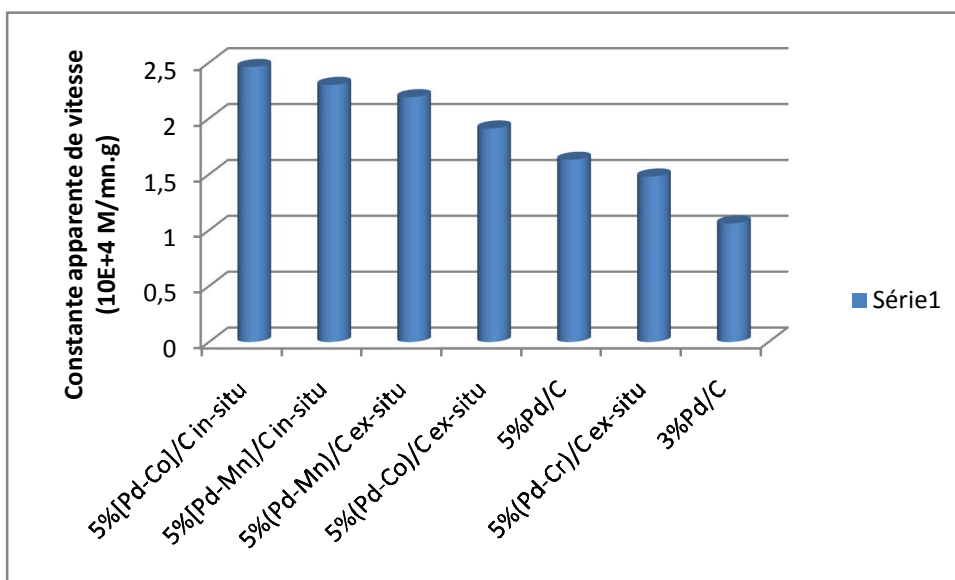


Figure IV.12 : Effet des catalyseurs sur la constante de vitesse de réaction.

II.2.6.D'apparition du para-chloroaniline :

Cependant, le catalyseur 5(Pd-Co)/C préparé par la méthode ex-situ est moins actif que le catalyseur 5(Pd-Mn)/C et 5[Pd-Mn]/C. Ceci suggère que la configuration électronique du cobalt a été fortement modifiée par la méthode de préparation et que ce métal se trouve dans une position moins favorable à la réaction de formation p-CAN. Enfin l'apparition du p-CAN est le moins rapide sur le catalyseur 3Pd/C qui est en faveur plutôt de l'aniline.

Nous nous sommes proposés de calculer la sélectivité en produit de la réaction d'hydrogénation du para- chloronitrobenzène pour chaque catalyseur. En remarque que les catalyseurs bimétalliques ont une sélectivité de p-CAN plus importante par rapport les catalyseurs monométalliques. Le catalyseur [Pd-Co]/C donne la meilleure sélectivité de p-CAN par rapport les autres catalyseurs bimétalliques, les résultats obtenus sont résumés dans les **Tableaux IV.2**

catalyseurs	Sélectivité en produit (%)		Conversion du réactif(%)
	Aniline	p-CAN	p-CNB
3Pd/C	37	63	84
5Pd/C	34	66	80,4
(Pd-Cr)/C	40,36	59,64	77
(Pd-Mn)/C	33,16	66,84	75,2
(Pd-Co)/C	32,43	67,57	74,2
[Pd-Mn]/C	31,25	68,75	74
[Pd-Co]/C	30,5	68,86	73

Tableau IV.2 : Sélectivité en produit de réduction et conversion du p-chloronitrobenzène.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Ce présent travail se rapporte à la synthèse et à la caractérisation des catalyseurs mixtes 5[Pd-Co] /C, 5[Pd- Mn]/C (in-situ) et 5(Pd-Mn)/C ,5(Pd-Co)/C, 5(Pd-Cr)/C (ex-situ) et catalyseurs 3Pd/C, 5Pd/C et à leur activité catalytique dans la réaction d'hydrogénation du para-chloronitrobenzène. L'effet des ajouts est mis en évidence.

Les catalyseurs élaborés sont caractérisés par la méthode de diffraction de rayons X:

Les spectres ont montré que les pics avec une intensité plus ou moins importante selon le type de catalyseur. Le catalyseur 3Pd/C semble former des agglomérations alors que 5Pd/C est plutôt bien dispersé sur le support. Quant aux Co, Cr et Mn, les pics sont presque inexistant du fait de la taille des particules est trop petites. Le catalyseur [Pd-Co]/C préparé (in-situ) est bien dispersé sur le support par rapport les autre catalyseurs bimétalliques.

Les catalyseurs ont été testés dans la réaction d'hydrogénation du para-chloronitrobenzène. Il a été montré que :

- ✓ Le catalyseur 5Pd/C est plus actif que 3Pd/C .Toutefois la réaction parasite de déchloration demeure importante.
- ✓ L'ajout des métaux Co, Cr, Mn au palladium améliore la sélectivité en para-chloroaniline. Ces résultats demeurent similaires lorsque ces métaux sont introduits par la méthode ex-situ ou in-situ sauf pour le chrome.
- ✓ Le catalyseur mixte [Pd-Co]/C préparé (in-situ) est en faveur de la meilleur sélectivité.

Perspectives :

- ✓ Pour la suite de ce travail, nous envisageons de nous pencher particulièrement sur le catalyseur mixte [Pd-Co]/C. l'effet de la charge métallique sera entreprise.
- ✓ L'effet été solvant sera également étudié.

Références

Bibliographiques

Références

- [1] G.C. Bond « General introduction to catalysis by platinum group metals » Chemistry of the platinum group metals, Elsevier, 1991, pp 32, 59.
- [2] A. Comte, " Birth of the catalytic concepts", catalysis letters, 2000, 67, pp 1- 4.
- [3] J. Tyndall, " Development of the industrial relevance of catalysis and its physicochemical basis ", catalysis letters, 2000, 67, pp 5-13.
- [4] P. Leprince, « procédés de transformation », Editions Technip, 1998, Paris.
- [5] Boudati, M.; Djega-Mariadassou, G, Cinétique des réactions en catalyse hétérogène, ed. Masson, 1982
- [6] Taylor, J. Am. Chem. Soc., 1931, 53, 578.
- [7] Anderson, J.R., Structure of metal/oxide systems, Academic Press, 1975, New-York.
- [8] Balandin, A.A., Adv. in Catal., 1969, 19, 1
- [9] Imelik, B.; Martin, G.A.; Renouprez, A.J., Catalyse par les métaux, éd. CNRS, 1984
- [10] Boudait, M., Adv. in Catal., 1969, 19, 1.
- [11] Martin, G.A., Catalyse hétérogène par les métaux : rôle des ensembles métalliques, Entre-At. Cristal. Agregats; Ec. Et. Méditerranée. États Surf. Liaison Chim., 4th, 1981.
- [12] Maltin, G.A.; Dalmon, J.A., 1. Catal., 1982, 75, 233.
- [13] Derbyshire, F., Jagtoyen, M., Andrews, R., Rao, A., Martin-Gullon, I., Grulke, EA, 2001, Carbon materials in environmental applications, in Chemistry and Physics of Carbon, Radovic L.R, ed. Marcel Dekker, New York. 27, 1.
- [14] P. Gallezot, *Appl. Catal. A : General*. 13. 135 • 1998).
- [15] Rodriguez-Reinoso et coll., 1998
- [16] Boonamnuayvitaya et coll., 2004
- [17] Rio et coll., 2005
- [18] Colin-Cruz et coll., 2003
- [19] Wohler et coll., 1986 ; Bird, 1987 ; Bansal et coll., 1988 ; Rodriguez-Reinoso et Molina-Sabio, 1992.
- [20] Bansal, R.C., Donnet, J.B., Stoeckli, F, 1988, Active carbon, New York, Marcel Decker.

- [21] Rodriguez-Reinoso, F., Linares-Solano, A, 1988, Microporous structures of activated carbons as revealed by adsorption techniques, in Chemistry and Physics of Carbon. Throver PA,ed. Marcel Dekker, New York 21, 1.
- [22] Coughlin, 1969 ; Radovic et Rodriguez-Reinoso, 1997 ; Rodriguez-Reinoso, 1998
- [23] F. Rodriguez-Reinoso; The role of carbon materials in heterogeneous catalysis; Carbon 36 (3) (1998) 159-175.
- [24] J. Trawczynski; Noble metals supported on carbon black composites as catalysts for the wet-air oxidation of phenol; Carbon 41 (8) (2003) 1515–1523.
- [25] A. Quintanilla, N. Menendez, J. Tornero, J. A. Casas, J.J. Rodriguez; Surface modification of carbon-supported iron catalyst during the wet air oxidation of phenol: Influence on activity, selectivity and stability; Applied Catalysis B: Environmental 81 (1-2) (2008) 105–114.
- [26] Ord' oñez et al. / Applied Catalysis B: Environmental 31 (2001) 113–122.
- [27] Adriana Napole~ ao Geraldés Dionisio: Electrochimica Acta(2002).
- [28] F. Stuber, J. Font, A. Fortuny, C. Bengoa, A. Eftaxias et A. Fabregat; Carbon materials and catalytic wet air oxidation of organic pollutants in wastewater; Topics in Catalysis 33 (1–4)(2005) 3-50.
- [29] H. B. Boehm; Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons; Carbon 32 (5) (1994) 759–769.
- [30] A. Fortuny, J. Font, A. Fabregat; Wet air oxidation of phenol using active carbon as catalyst; Applied Catalysis B: Environmental 19 (3-4) (1998) 165-173.
- [31] A. Santos, P. Yustos, T. Cordero, S. Gomis, S. Rodriguez, F. Garcia-Ochoa; Catalytic wet oxidation of phenol on active carbon: stability, phenol conversion and mineralization; Catalysis Today 102–103 (2005) 213–218.
- [32] Ray, 1985
- [33] Zajcew, 1960; Bengston, 2006.
- [34] Li-DunetQuan, 1990 and , Barbier et al. (1985) et Guizi (1984)
- [35] Paal, C.; Amberger, C., Ber., 1904, 37, 124.
- [36] Busch, M.; Stove, H., Ber., 1916, 49, 1063.
- [37] Schmidt, E., Ber., 1919, 52, 400.
- [38] Ott, E.; Schroter, R., Ber., 1927, 60, 624.
- [39] Pour une description de ces systems et de leur préparation, voir : Mazingo, R., Org.Syn., VolXXVI, Wiley, New York, 77, 1946.

- [40] Hartung, W.c., *J. Am. Chem. Soc.*, 1928, 50, 3370.
- [41] Iwamoto, H.K.; Hartung, W.c., *1. Org. Chem.*, 1944, 9, 513.
- [42] Hultquist, M.E.; Germann, R.P., *U.S. Patent 2520038*, 1950.
- [43] Lindlar, H., *He/v. Chim. Acta*, 1953, 35, 446.
- [44] Cram, D.J.; Allinger, N.L., *1. Am. Chem. Soc.*, 1956, 78, 2518.
- [45] Dobson, N.A.; Eglinton, G.; Krishnamoorti, M.; Raphael, R.A.; Willis, R.G., *Tetrahedron*, 1961, 16, 16.
- [46] (a) McEwen, A.B.; Guttieri, M.J.; Maier, W.F.; Laine, R.M.; Shvo, Y., *1. Org. Chem.*, 1983, 48, 4437. (b) Maier, W.F.; Chettle, S.B.; Rai, R.S.; Thomas, G., *1. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108, 2608. (c) Ulan, J.G.; Smith, D.A.; Maier, W.F., *1. Org. Chem.*, 1987, 52, 3132.
- [47] Sharma, G.V.M.; Choudary, B.M.; Ravichandra Sarma, M.; Koteswara Rao, K., *1. Org. Chem.*, 1989, 54, 2998.
- [48] Yu, Z.B.; Qiao, M.H.; Li, H.X.; Deng, J.F., *Appl. Catal. A: General*, 1997, 163, 1.
- [49] Aksoylu, A.E.; Islil, A. I.; Onsan, Z.I., *App. Cal. A: General*, 1999, 183, 357.
- [50] Tanaka, H.; Kosaka, A.; Yamashita, S.; Morisaki, K.; Torii, S., *Tetrahedron Lett*, 1989, 30, 1261.
- [51] Toshima, N.; Wang, Y., *Langmuir*, 1994, 10, 4574.
- [52] Jiang, H.; Xu, Y.; Liao, S.; Yu, D.; Chen, H.; Li, X., *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 1999, 142, 147.
- [53] X. X. Han, R. X. Zhou, G.H. Lai, X. M. Zheng, *Catal. Today* 93-95 (2004) 433.
- [54] Y. C. Liu, C. Y. Huang, Y. W. Chen, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 62.
- [55] H.-U. Blaser, H. Steiner, M. Studer, *ChemCatChem* 1 (2009) 210.
- [56] X. Wang, M. Liang, J. Zhang, Y. Wang, *Curr. Org. Chem.* 11 (2007) 299.
- [57] H. D. Burge, D. J. Collins, B. H. Davis, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res.* 19 (1980) 389.
- [58] Nomura K., *J. Mol. Catal. A: Chem.* 130 (1998) 1.
- [59] F. C. Lizana, S. G. Quero, M. A. Keane, *Appl. Catal., A* 334 (2008) 199.
- [60] C.F. Winans, *J. Am. Chem. Soc.* 61 (1939) 3564.
- [61] H.B. Cho, J.H. Park, B.E. Hong et Y.H. Park; Effect of Catalyst Preparation on the Selective Hydrogenation of Biphenol over Pd/C Catalysts; *Bulletin-Korean Chemical Society* 29 (12) (2008) 2434- 2440.

- [62] Z. Boukha. These de Doctorat. Univ. Mohammed V- Agdal, Rabat. Maroc (2006).
- [63] J.P, Eberhart. Analyse structurale et chimique des Matériaux, Ed Dunod (1989).
- [64] (Mostafa Feyzi et al. / Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2012, 40(5): 550557)
- [65] (L. Xing et al. / Journal of Catalysis 250 (2007) 369–372).
- [66] T. Mallat, et al., "Investigation of Pd + Co alloys by the linear potential sweep method," Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 208, pp. 169-173, 1986.
- [67] Y. Matsuo, "Ordered alloys in the cobalt-palladium system [single crystal films]," Journal of the Physical Society of Japan, vol. 32, pp. 972-8, 1972.
- [68] Madani Nesrine, "Hydrogenation selective du para chloronitrobenzene sur metaux nobles"(2012)