



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE BLIDA 1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE DE PROCÉDES

MEMOIRE DE MASTER

En Génie Chimique

Option : Génie catalytique

**Contribution à la mise au point de la réaction
d'hydrogénation du p-chloronitrobenzène sur un
catalyseur commercial Pd/C**

Présenté par : Haouari Fethi Yacine

Encadré par : M^{me} Bouchenafa Naima

Soutenu devant le jury composé de :

Touil Djamel

Professeur (USDB)

Président

Tabet Djamel

Professeur (USDB)

Examineur

Boucherit Ahmed

Professeur (USDB)

Examineur

Octobre 2014

Remerciement

Avant toute chose, nous remercions le tout puissant qui nous a donné la force et le savoir pour suivre nos études et réaliser ce travail, merci mon dieu

Nous exprimons nos profonds remerciements à nos promotrices M^{me} BOUCHENAFI NAÏMA et mademoiselle MADANI NESRINE pour l'aide qu'ils m'ont apportée, Pour la patience et leurs conseils qui ont fait progresser ce travail, et surtout de m'avoir fait profiter de leurs connaissances dans le domaine.

Nous tenons à remercier aussi la direction et l'ensemble des enseignants, professeurs de l'USDB pour leurs disponibilités, bienveillance et leurs soutiens apportés durant notre cursus universitaire.

Nous remercions les membres de jury d'avoir accepté d'examiner notre travail.

Nous remercions également le personnel de laboratoire d'analyse physique pour leur aide en appareillage de CPG.

Je tiens à remercier L'université Abderrahmane Mira de BEJAIA et Monsieur Lahsen pour m'avoir permis d'effectuer les caractérisations de la DRX.

Mes remerciements vont à toutes les personnes qui m'ont aidée durant la période d'étude, et qui ont contribué de près ou de loin la réalisation de ce travail.

Je remercie vivement Monsieur ISSAADI RACHID, j'ai bénéficié de ces conseils, de ces critiques, de son savoir, ainsi que de sa riche expérience. Sa participation à mon jury de mémoire me fait honneur.

DEDICACES

1. Je dédie ce modeste travail à mes chères parents, ma mère Bahieja et mon père Abdelkrim, qui m'ont encouragés et soutenues tout au long de mes études que dieu les gardes.
2. Pour mes tentes, pour ces compréhensions, ses soutiens, ses tendresses.
3. A mes grands parents bien aimés.
4. A mes chers frères et chères sœurs.
5. A toute mes familles.
6. A toutes mes amies que je n'ai pas citées leurs noms.
7. A toute la promo de master 02 génie chimique.
8. A tous ceux que j'aime, et à tous ceux qui m'aiment.

Résumé :

L'hydrogénation du p-chloronitrobenzène pour réduire sélectivement le para-chloroaniline sans hydrodecholoration ultérieure a été étudiée. La réduction est effectuée à 30°C et pression atmosphérique sur des catalyseurs à base de palladium et de nickel en phase liquide. L'effet de structure et d'alliage sur l'activité initiale et la sélectivité ont été discutés. Cette étude confirme le mécanisme réactionnel à plusieurs étapes, Déjà rapporté, Pour la production de bons rendements en para-chloroaniline. Le palladium actif, Apporte une sélectivité accordable qui peut être améliorée par introduction d'un second métal, La cinétique de réduction obéit à un modèle de LANGMUIR-HINSHELWOOD modifié avec adsorption compétitive entre le p-chloronitrobenzène et l'hydrogène. Les constantes de vitesse et les coefficients d'adsorption déduite de la loi de vitesse changent avec la structure de catalyseur et la présence de métal ajout.

Abstract :

Hydrogenation of Para-chloronitrobenzene to reduce selectively the P-chloroaniline without ulterior hydrodecholorination was studied. The reduction is carried out at 30°C and atmospheric pressure over catalysts containing palladium and nickel in the liquid phase. The effect on the alloy structure and the initial activity and selectivity were discussed. This study confirms the multi-step reaction mechanism, already reported, to produce good yields of P-chloroaniline. The active palladium provides tunable selectivity can be improved by introduction of a second metal; the reduction kinetics obeys a model of LANGMUIR-HINSHELWOOD modified competitive adsorption between the Para-chloronitrobenzene and hydrogen, the rate constants and adsorption coefficients of the rate law change with the catalyst structure and the presence of added metal .

ملخص :

هدرجة المركب الهالوجيني الأروماتي الباراكلورونيتروبنزن لتشكيل المركب العضوي الباراكلورو انلين إنتقائيا, عملية الهدرجة نفذت تحت 30 درجة مئوية و تحت الضغط الجوي على محفزات البلاديوم و النيكل في الحالة السائلة , تأثير هيكلية و مزيج المحفزات على النشاط الأولي و الإنتقائية قد نوقشت, هذه الدراسة أكدت آلية التفاعل على عدة مراحل, لإنتاج مردود جيد من الباراكلورو انلين, عنصر البلاديوم الناشط المالك لإنتقائية معتبرة, يمكن أن تتحسن بإضافة عنصر آخر إلى جانبه,حركية الهدرجة تخضع إلى نموذج مع تنافسية الإمتزاز بين الباراكلورونيتروبنزن و الهيدروجين , ثوابت السرعة و ثوابت الإمتزاز استخرجوا عن طريق قوانين السرعة

Liste des abréviations

ASTM: American Society of Testing Material

CO : Monoxyde de carbone

CO₂ : Dioxyde de carbone

CPG: Chromatographe en Phase Gazeuse

C3 : propane

C4 : butane

DRX : Diffraction pour Rayons X

E_a : Energie d'activation

E_c : Energie cinétique

EM : Electron Microscopy (Microscopy électronique)

E_{NC} : Energie non commerciale

FID : Détecteur à ionisation à flamme

HDS: Hydrodésulfuration

LHHW: Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson

pH : Potentiel d'hydrogène

r_A : La vitesse de la réaction.

RTMS: Real Time Multiple Strip (Temps réel bande multiple)

tg : La tangente

USA : United States of America (Les Etats-Unis d'Amérique)

X_A : La conversion

Unités

b_a : Coefficient d'adsorption

°C : Degré celsius

g : gramme

k : Constante de vitesse

kv : Kilo-volte

L : Litre

M : Mol/l

mA : Milliampère

min : Minute

ml : Millilitre

Nm : Nanomètre

Tr/min : Tours par minute

Composés Chimiques

Ani: Aniline

But: Butanol

Eth: Ethanol

Met: Methanol

P-CAN: Para-chloroaniline

P-CNB : Para-chloronitrobenzène

Pd/C: Palladium sur Charbon actif

Ni: Nickel

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I : La catalyse et les catalyseurs	
I.1. Le catalyseur.....	3
I.2. Mode d'action d'un catalyseur et mécanisme de l'acte catalytique.....	4
I.3. Les propriétés et caractéristique du catalyseur.....	5
I.3.a. L'activité.....	5
I.3.b. La sélectivité.....	5
I.3.c. La stabilité.....	6
I.4. Préparation de catalyseurs.....	6
I.4.a. Co-precipitation.....	7
I.4.b. Imprégnation.....	8
I.4.b.1. Imprégnation sans interaction.....	8
I.4.b.2. Imprégnation avec interaction.....	9
I.4.C. Précipitation.....	9
I.4.d. Séchage.....	9
I.4.e. Calcination.....	9
I.4.f. Réduction.....	9
I.5. Le support catalytique.....	10
I.5.1. Le choix du métal actif.....	10
I.5.2. Les catalyseurs monométalliques.....	11
I.5.3. Les catalyseurs bimétalliques.....	12
I.5.4. Les métaux nobles.....	12
I.6. Les systèmes à base de palladium.....	13
I.7. Influence de la structure et le support sur l'activité catalytique.....	14
I.7.1. Facteur électronique dans l'activité catalytique.....	15
I.7.2. Facteur géométrique dans l'activité catalytique.....	16

I.8. Les critères de choix du catalyseur.....	16
I.8.1 Le choix du catalyseur actif.....	17
I.9. L'analyse de la réaction catalytique.....	17
I.9.1. Classifications des propriétés catalytiques.....	18
I.9.2. Le choix des conditions expérimentales de la réaction.....	21
I.9.3. La détermination des propriétés catalytiques et physico-mécaniques.....	22

Chapitre II : L'hydrogénation catalytique

II.1. L'hydrogénation hétérogène usuelle.....	24
II.2. Les composés aromatiques nitrés.....	24
II.3 La réduction du groupement nitré.....	25
II.4. Le solvant.....	25
II.5. Rôle du solvant dans les réactions chimiques.....	26
II.5.1. Les solvants apolaires.....	26
II.5.2. Les solvants polaires.....	26
II.5.2.a. Les solvants polaires protiques.....	26
II.5.2.b. Les solvants polaires aprotiques.....	27
II.6. Mécanisme réactionnel de la réaction d'hydrogénation du p-chloronitrobenzene.....	27

Chapitre III : Méthodologie et moyens expérimentaux

III.1. Moyens expérimentaux.....	29
III.1.a. Préparations des catalyseurs bimétalliques.....	29
III.1.b. Techniques de caractérisation de catalyseur.....	29
III.1.b.a. La diffraction des rayons X (DRX).....	29
III.2. Méthodologie.....	30
III.2.1. Test catalytique.....	31
III.2.1.a. Mode opératoire.....	31
III.3. Dispositif expérimentale.....	32
III.4. La chromatographie en gazeuse.....	32
III.4.1. Principe.....	32
III.4.2. Appareillage.....	33

III.4.3. Conditions d'utilisations de la CPG.....	34
III.5 Principe de L'étalonnage.....	35
III.6. La cinétique chimique.....	36
III.7. La cinétique de réactions catalysées de manière hétérogène.....	36
III.8. Modèle de LANGMUIR HINSHELWOOD.....	37
III.8.1. Réaction unimoléculaire simple.....	37
III.8.2. Réaction bimoléculaire.....	37
Modèle d'ELEY READEL.....	38

Chapitre IV: Résultats et discussions IV.1.

Caractérisation des catalyseurs.....	40
IV.1.a. Etude de la DRX.....	40
IV.1.b. Chromatographie en phase gazeuse.....	40
IV.1.b.1. Absence de limitations diffusionnels.....	40
IV.1.b.2. Séparation et identification des produits de la réaction.....	41
IV.2. Calcul des facteurs de réponses.....	42
IV.3. Calculs les concentrations des produits et réactifs.....	43
I.V.4.L'influence des différents promoteurs sur la réaction d'hydrogénation du p-chloronitrobenzène.....	44
IV.4.1. Effet de la concentration sur la cinétique de la réaction.....	44
IV.4.2. Effet du solvant sur la cinétique de la réaction.....	45
IV.4.3. Effet de l'ajout de l'eau sur la cinétique de la réaction.....	47
IV.4.4. Effet de l'ajout de NaOH sur la cinétique de la réaction.....	49
IV.4.5. Effet de la charge métallique sur la cinétique de la réaction.....	50
IV.4.6. Effet de la nature du catalyseur sur la vitesse de réaction.....	51
I.V.5. Réaction d'hydrogénation du p-chloronitrobenzène.....	51
I.V.6. La conversion et la sélectivité de chaque produit ont été calculées comme suit.....	52
I.V.7. Cinétique de la réaction d'hydrogénation.....	53
IV.8. Vérification du modèle de LANGMUIR-HINSHELWOOD.....	54

Conclusion et perspective.....56

La liste des figures

Figure II-1 : Variation de l'énergie du système en fonction de la coordonnée de la réaction.....	5
Figure II-2 : Les différentes étapes pour la préparation du catalyseur.....	7
Figure II-3 : Représentation schématique du support catalytique.....	10
Figures II-4 : Les solvants polaires protiques.....	26
Figures II-5 : Les solvants apolaires aprotiques.....	27
Figures II-6 : Mécanisme réactionnel de la réaction d'hydrogénation du p-chloronitrobenzène.....	28
Figures II-7 : Vue schématique du montage de la DRX.....	31
Figures II-8 : Schéma du montage de test catalytique.....	32
Figures II-9 : Schéma d'un chromatographe en phase gazeuse.....	34
Figures III-1 : Diffractogrammes des rayons X des catalyseurs 3%Pd-2%, 5Pd/C.....	40
Figure III-2 : Chromatogrammes des produits de la réaction d'hydrogénation du p-chloronitrobenzène.....	41
Figure III-3 : Facteur de réponse du p-chloronitrobenzène.....	43
Figure III-4 : Facteur de réponse du p-chloroaniline.....	44
Figure III-5 : Facteur de réponse de l'aniline.....	44
Figure III-6 : Cinétique de réaction d'hydrogénation du p-chloronitrobenzène sur	

5Pd/C [0.035M] dans méthanol.....	45
Figure III-7 : Cinétique de réaction d'hydrogénation du p-chloronitrobenzène sur	
5Pd/C [0.05M] dans méthanol.....	48
Figure III-8 : Cinétique de réaction d'hydrogénation du p-chloronitrobenzène sur	
5Pd/C [0.1M] dans méthanol.....	48
Figure III-9 : illustrations schématiques de l'influence de la concentration sur la	
cinétique de la réaction.....	48
Figure IV-1 : Cinétique de réaction d'hydrogénation du p-chloronitrobenzène sur	
5Pd/C [0.1M] dans l'éthanol.....	49
Figure IV-2 : Cinétique de réaction d'hydrogénation du p-chloronitrobenzène sur	
5Pd/C [0.1M] dans le cyclohexane.....	49
Figure IV-3 : Cinétique de réaction d'hydrogénation du p-chloronitrobenzène sur	
5Pd/C [0.1M] + 1% H ₂ O dans le méthanol.....	50
Figure IV-4 : Cinétique de réaction d'hydrogénation du p-chloronitrobenzène sur	
5Pd/C [0.1M] + 1.42% H ₂ O dans le méthanol.....	51
Figure IV-5 : illustrations schématiques de l'ajout de l'eau sur la cinétique de la	
réaction.....	51
Figure IV-6 : Cinétique de réaction d'hydrogénation du p-chloronitrobenzène sur	
5Pd/C [0.1M] + 0.5g de NaOH dans le méthanol.....	52
Figure IV-7 : Cinétique de réaction d'hydrogénation du p-chloronitrobenzène sur	
5Pd/C [0.1M] + 0.15g de NaOH dans le méthanol.....	52
Figure IV-8 : Cinétique de réaction d'hydrogénation du p-chloronitrobenzène sur	

3%Pd-2%Ni/C [0.1M] dans le méthanol.....	53
Figure IV-8 : Cinétique de réaction d'hydrogénation du p-chloronitrobenzène sur	
2%Pd-3%Ni/C [0.1M] dans le méthanol.....	54
Figure V-1 : Effet des catalyseurs sur la constante de vitesse de la réaction.....	54
Figure V-2 : La sélectivité des catalyseurs en fonction du temps.....	55
Figure V-3 : La conversion des catalyseurs en fonction du temps.....	55
Figure V-4 : Tracé pour extraire la constante de vitesse.....	57
Figure V-5 : Tracé pour vérifier le modèle de LANGMUIR-HINSHELWOOD.....	58
Figure V-6 : Schéma du modèle LANGMUIR HINSHELWOOD.....	59

La liste des tableaux

Tableau I-1 : Classifications des catalyseurs solides pour des réactions données.....	19
Tableau I-2 : Une classification générale des réactions d'hydrogénations avec des catalyseurs applicables.....	20
Tableau I-3 : Les activités relatives des catalyseurs métalliques pour l'hydrogénation d'hydrocarbures insaturés.....	21
Tableau I-4 : Conditions d'utilisations de l'appareillage du CPG.....	35
Tableau I-5 : Temps de rétention des différents constituants du mélange réactionnel.....	42
Tableau I-6 : Conversion du réactif et sélectivité en produit pour les différents milieux réactionnels.....	53

Annexe

Tableau II.1. Facteur de réponse du p-chloronitrobenzène

Tableau II.2. Facteur de réponse de l'aniline

Tableau II.3. Facteur de réponse du p-chloroaniline

Tableau II.4. Variation de la concentration des produits et réactif en fonction du temps dans un Test CH₃COOH 5Pd/C [0.035M].

Tableau II-5 : Variation de la concentration des produits et réactif en fonction du temps dans un Test CH₃COOH 5pd/c [0.05M].

Tableau II-6 : Variation de la concentration des produits et réactif en fonction du temps dans un Test CH₃COOH 5pd/c [0.1M].

Tableau II-7 : Variation de la concentration des produits et réactif en fonction du temps dans un Test C₂H₅OH 5pd/c [0.1M].

Tableau II-8 : Variation de la concentration des produits et réactif en fonction du temps dans un Test CH₃COOH 5pd/c 1% h₂O [0.1M]

Tableau II-9 : Variation de la concentration des produits et réactif en fonction du temps dans un Test CH₃COOH 5pd/c 1.42% h₂O [0.1M]

Tableau III-1 : Variation de la concentration des produits et réactif en fonction du temps dans un Test C₆H₁₂ 5pd/c [0.1M]

Tableau III-2 : Variation de la concentration des produits et réactif en fonction du temps dans un Test CH₃COOH 3%Pd-2%Ni/C [0.1M]

Tableau III-3 : Variation de la concentration des produits et réactif en fonction du temps dans un Test CH₃COOH 2%Pd-3%Ni/C [0.1M]

Tableau III-4: Variation de la concentration des produits et réactif en fonction du temps dans un Test $\text{CH}_3\text{COOH} + 0.5\text{dg NAOH}$ [0.1M]

Tableau III-5 : Variation de la concentration des produits et réactif en fonction du temps dans un Test $\text{CH}_3\text{COOH} + 0.15\text{g NAOH}$ [0.1M]

Tableau III-6 : Tracé pour extraire la constante de vitesse

Tableau III-7 : Tracé pour vérifier le modèle de LANGMUIR-HINSHELWOOD

Tableau III-9 : La sélectivité des catalyseurs en fonction du temps

Tableau IV-1 : La conversion des catalyseurs en fonction du temps

Introduction générale

Les Chloroamines aromatiques sont des intermédiaires importants dans la synthèse des colorants, de médicaments, d'herbicides, et pesticides. La principale voie de ces chloramines est la réduction des composés nitrés correspondants avec de l'hydrogène sur des catalyseurs à base de métaux nobles tels que le palladium et le nickel. L'hydrogénation catalytique a été utilisée pour son faible impact sur l'environnement. D'autre part le processus de la réduction est très complexe en raison de la deshalogénéation extensive [1].

C'est pourquoi de nombreux travaux ont été réalisés afin d'augmenter la sélectivité en amines halogénés. Plusieurs approches sont envisagées telles que : La modification des paramètres de la réaction et du milieu réactionnel, l'utilisation d'autres catalyseurs métalliques supportés [2]

L'objet donc du présent travail, est la préparation des catalyseurs bimétallique à base de palladium et nickel supportés sur charbon active afin de les tester en catalyse dans la réaction d'hydrogénation du p-chloronitrobenzène. De même que l'optimisation des milieux réactionnels a été étudiée pour obtenir le p-chloroaniline comme un produit majoritaire, éliminer les différentes voies qui mènent à l'apparition de l'aniline (sous produit).

L'ensemble du travail est reparti en cinq chapitres :

Le premier chapitre est une étude bibliographique sur les catalyseurs et ses applications dans la catalyse.

Le chapitre II est consacré au procédé d'hydrogénation du p-chloronitrobenzène ainsi que le mécanisme réactionnel de la réaction.

Le chapitre III présente les méthodes expérimentales utilisées pour la préparation et la caractérisation des catalyseurs, ainsi que le déroulement de la réaction.

L'exposé des résultats et leur interprétation sont présentés dans le chapitre IV.

Une conclusion en fin du manuscrit résume les résultats obtenus et les perspectives envisagées.

Chapitre I

La catalyse et les catalyseurs

La recherche de la catalyse est au cœur de la science du traitement chimique moderne, la technologie de carburant et le contrôle environnemental. Il contrôle plus de 90% des procédés de fabrication de produits chimiques dans le monde et est l'une des technologies les plus importantes dans les économies nationales. La société moderne telle que nous la connaissons serait impossible sans la catalyse. La catalyse relie leur importance à leurs propriétés uniques, à savoir leur capacité à catalyser des réactions chimiques de manière sélective. Les catalyseurs solides hétérogènes comme les oxydes métalliques et des petites particules métalliques sur des substrats de céramique ou d'oxyde de carbone sont les plus communs. Ils sont généralement utilisés avec des matières premières gazeuses et des réactifs liquides. Dans les grandes économies industrialisées comme celle des Etats-Unis, les technologies de catalyseur peuvent produire des revenus annuels de 1 milliard de dollars. Le coût annuel de fabrication de catalyseurs est d'environ plusieurs milliards de dollars. En général, le coût des catalyseurs dans un procédé catalytique est d'environ 0.1% de la valeur du produit, ce qui catalyse un processus catalytique.

La catalyse est une science pluridisciplinaire. C'est une combinaison entre la science fondamentale et la science appliquée avec de grandes contributions à la chimie, la physique et la science des matériaux. Son importance technologique réside dans les énormes réalisations de cette science pour donner à l'humanité un peu de moins cher. Comme, les sources d'énergie, plastiques, fibres synthétiques, matériaux de construction modernes, les produits de papier, polymères, médicaments, les produits agricoles ne sont que quelques exemples. Il est fascinant de constater qu'un bon nombre de ces processus commencent dans le laboratoire avec une poignée de chercheurs à expérimenter avec des idées. L'avantage au long terme de cette approche est que la nouvelle base de connaissance scientifique fondamentale associée à un procédé catalytique est souvent développée. Ainsi, un procédé catalytique peut impliquer la synthèse de catalyseur, l'activation, le fonctionnement micro/nanostructure des données sur la composition, la structure, et la propriété de corrélation, la désactivation, la régénération (problèmes d'élimination /de récupération), la détermination de la surface et la structure atomique locale du sous-sol, la composition et les réactions de catalyseurs au cours du processus réel. La microscopie électronique joue également un rôle majeur dans le développement de la catalyse bénéfique pour l'environnement et des procédés pour l'élimination sûre des catalyseurs désactivés et sous-produits.

Dans les procédés catalytiques hétérogènes, les matières premières du pétrole et de gaz sont normalement converties sur des catalyseurs supportés de zéolite à base d'aluminosilicate et des catalyseurs à base de nickel/cobalt/molybdène/tungstène pour produire du naphta et à éliminer le soufre. Respectivement, autres produits dans la conversion sont l'hydrogène et le combustible. Le Naphta est converti en divers produits, y compris des composés aromatiques, l'hydrocarbure C_4 , le propylène et l'éthylène, en utilisant une zéolite à base de métal supporté, les aromatiques sont, à leur tour, convertis en anhydride maléique pour les intermédiaires en polyuréthane sur des catalyseurs d'oxyde, les catalyseurs oxydes et les catalyseurs métalliques supportés sont utilisés pour convertir le C_4 et d'autres hydrocarbures (par exemple l'éthylène et le propylène). Les produits chimiques intermédiaires sont utilisés pour la fabrication de polymères industriels

importants, telle que, les matières plastiques, les fibres synthétiques. L'ammoniac est transformé sur des catalyseurs métalliques pour faire des engrais dans les entreprises agricoles. Comme nous l'expliquons dans ce paragraphe, la microscopie électronique joue un rôle essentiel dans la compréhension fondamentale et la création des matériaux et de procédés de la catalyse [4].

I.1. Le Catalyseur :

Un catalyseur est une substance chimique dont la présence fait croître la vitesse de la réaction, qui peut en cours de réaction subir des modifications plus ou moins grandes, mais dans l'état final est tout à fait le même que l'état initial et dont la quantité finale est égale à la quantité initiale. Les catalyseurs utilisés dans la pratique « vieillissent » toujours ; on est souvent amené à les « régénérer », dans ce qui suit, nous considérons évidemment le cas idéal, autrement dit celui de la définition, la catalyse est elle-même le phénomène au cours duquel agit le catalyseur, On la qualifie d'hétérogène quand le catalyseur et le milieu réagissant ne sont pas de la même phase, auquel cas le phénomène de la catalyse doit se localiser au niveau de la surface de séparation de différentes phases.

Dans ce qui suit, nous étudierons préférentiellement la catalyse par des solides de réactions qui se font avec des gaz [5].

I.2. Mode d'action d'un catalyseur et mécanisme de l'acte catalytique :

Les catalyseurs utilisés sont les métaux de transition très finement divisés :

- Le platine est généralement utilisé sous la forme PtO_2 , catalyseur d'Adams.
- Le palladium est normalement déposé sur un support inerte comme le charbon actif, sous forme de poudre très fine pour augmenter la surface de contact.
- Le nickel, de Raney ou de Senderens, est dispersé dans l'alcool.

Un catalyseur est caractérisé par sa surface spécifique qui peut atteindre $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, le solide est généralement très poreux, car la réaction chimique se produit à la surface du catalyseur [6].

Si une réaction n'a pas lieu directement dans les conditions de température où elle se produit facilement en présence d'un catalyseur, c'est que les niveaux d'énergie des produits sont inférieurs par rapport à ceux des réactifs, mais que l'énergie d'activation de cette réaction sans catalyseur est trop élevée. Pour faire augmenter la vitesse de cette réaction chimique, il faut supprimer l'énergie d'activation du système en faisant passer la réaction par le chemin différent d'une succession d'étapes plus faciles. Parmi ces étapes, des réactions impliquent le catalyseur qui est réversiblement régénéré par d'autres. La figure II-1 illustre le processus.

D'une façon générale, l'action d'un catalyseur est liée à la possibilité pour ce dernier de former, avec au moins l'un des réactifs, un intermédiaire réactionnel correspondant à une voie différente

et plus rapide que la réaction non catalysée. Cet intermédiaires réactionnel réagit, seul ou avec un autre réactif, pour former, en une ou plusieurs étapes, les produits de la réaction et pour régénérer le catalyseur de départ [7].

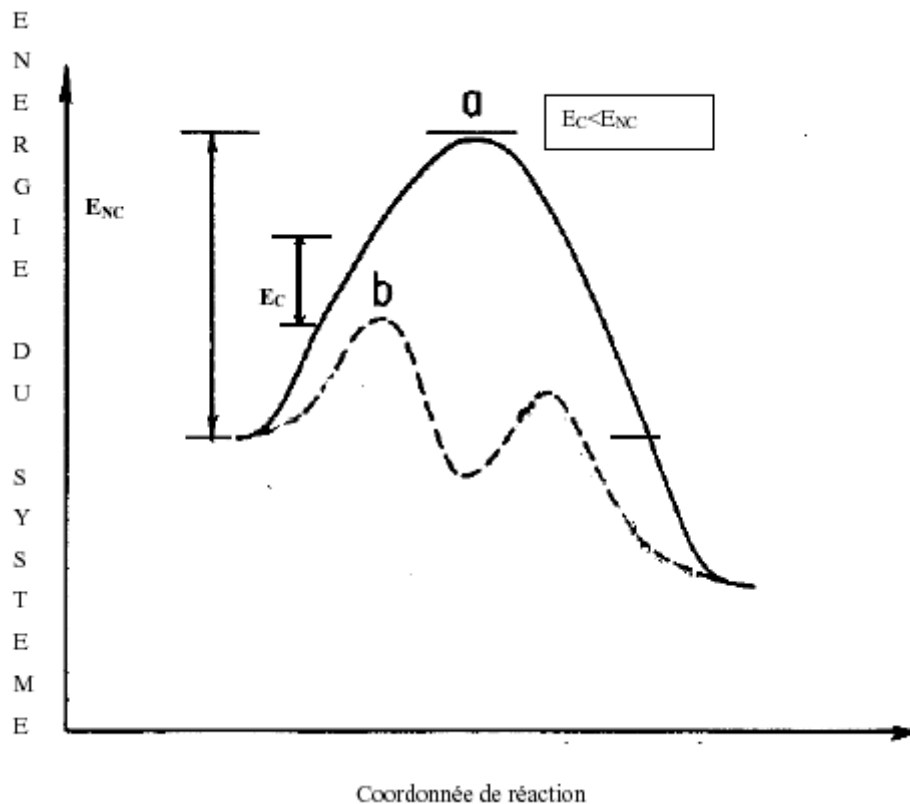


Figure II-1: Variation de l'énergie du système en fonction de la coordonné de réaction

A : réaction non catalysée

b : réaction catalysé

I.3. Les propriétés et caractéristique du catalyseur :

On distinguera les propriétés fondamentales qui résultent de la définition même du catalyseur (activité , sélectivité , stabilité) , des autres propriétés ou caractéristiques dites secondaire (Régénérabilité , reproductibilité , caractéristiques morphologiques , mécanique , thermiques , originalité , prix) . La détermination de ces diverses propriétés tant catalytiques que physico-mécaniques fera l'objet de ce chapitre [8].

I.3.a. L'activité :

Elle mesure la variation, positive ou négative, de la vitesse de la réaction provoquée par le catalyseur. La quantité de catalyseur ajoutée au système est généralement faible et le plus souvent sans rapport avec la stœchiométrie. Un catalyseur est alors très actif s'il est utilisé à très petites concentrations.

I.3.b. La sélectivité :

Elle mesure la capacité d'un catalyseur à favoriser la réaction recherchée parmi les autres réactions possible, l'abaissement de l'énergie d'activation pourrait s'entraîner.

I.3.C. La stabilité :

La stabilité est la durée pendant laquelle un catalyseur conserve ses propriétés catalytiques. Dans la réalité, son activité n'est pas constante. Les catalyseurs sont peu à peu modifiés par la réaction au mécanisme de laquelle ils participent. Ils perdent ainsi leur activité et parfois même de leur sélectivité. Cette perte peut également être provoquée par un empoisonnement du catalyseur par des substances qui bloquent les sites actifs, parfois de manière irréversible [9].

I.4. Préparation de catalyseurs :

Parmi les méthodes de préparation des catalyseurs supportés on a : L'imprégnation, la coprecipitation, l'échange d'ions, et des procédés de fusion [10]. Basées sur les informations acquises à l'étape de la recherche du catalyseur, ceux-ci sont mis en place comme des techniques de préparation de catalyseurs de sorte que la performance du catalyseur peut être démontrée d'une façon excellente dans une certaine réaction. Dans le cas d'une utilisation industrielle, une généralisation de ces techniques est nécessaire afin de ne pas montrer la différence pour la préparation des catalyseurs.

La préparation des catalyseurs est considérée comme une forme d'art en raison de la complexité de la relation entre les propriétés catalytiques et les paramètres de préparation. Un bon catalyseur à besoin d'être actif et sélectif pour la réaction souhaitée. Il devrait avoir une longue durée de vie active et être chimiquement et mécaniquement stable. Il doit avoir une grande surface spécifique. En plus des propriétés essentielles pour la réaction, il doit avoir également la chaleur appropriée et un transfert de masse et les caractéristiques d'écoulement pour une utilisation aisée dans les réacteurs catalytiques. Le coût et la compatibilité de l'environnement sont également des considérations importantes dans le développement de catalyseur. Idéalement il ne devrait pas être difficile ou coûteux à régénérer le catalyseur [11].

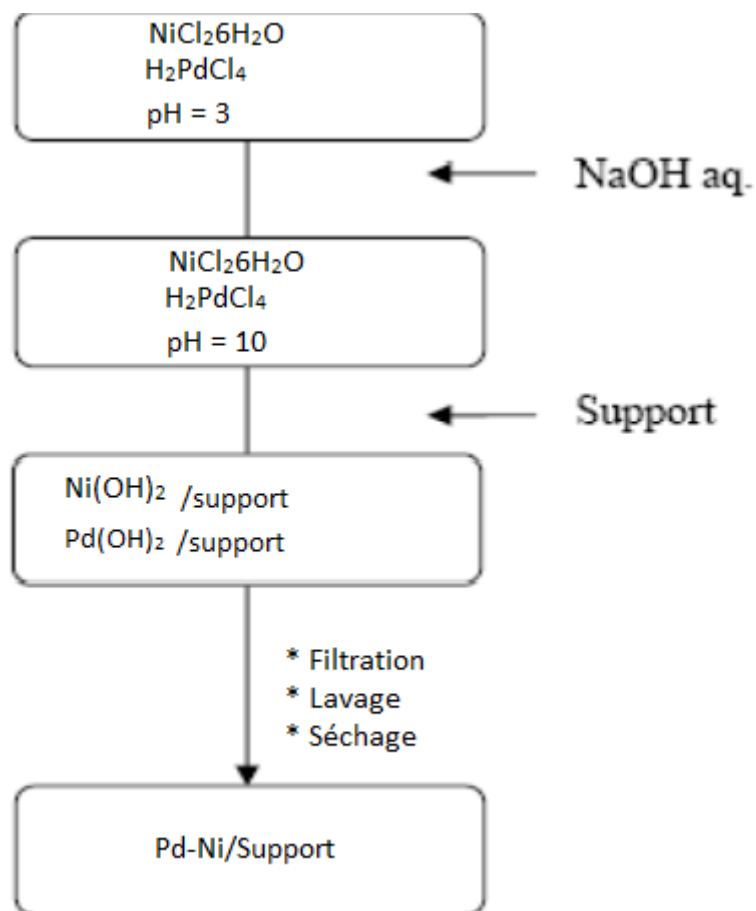


Figure II-2 : Les différentes étapes pour la préparation du catalyseur

I.4.a. Co-précipitation :

La préparation des catalyseurs est considérée comme une forme d'art en raison de la complexité de la relation entre les propriétés catalytiques et les paramètres de préparation. Un bon catalyseur à besoin d'être actif et sélectif pour la réaction souhaitée. Il devrait avoir une longue durée de vie active et être chimiquement et mécaniquement stable. Il doit avoir une grande surface spécifique. En plus des propriétés essentielles pour la réaction, il doit avoir également la chaleur appropriée et un transfert de masse et les caractéristiques d'écoulement pour une utilisation aisée dans les réacteurs catalytiques. Le coût et la compatibilité de l'environnement sont également des considérations importantes dans le développement de catalyseur. Idéalement il ne devrait pas être difficile ou coûteux à régénérer le catalyseur.

Les catalyseurs préparés par co-précipitation sont généralement plus actifs que ceux préparés par la méthode d'imprégnation. Ceci est dû à la distribution uniforme de la substance active sur la surface du support dans la co-précipitation. En d'autres termes le catalyseur préparé par ce procédé présente une densité plus élevée de sites actifs que celui préparé par imprégnation. Par conséquent, les méthodes de co-précipitation sont maintenant largement utilisées pour la

préparation de catalyseurs très actifs. Les étapes suivantes sont généralement effectuées par la méthode de co-précipitation :

- La préparation de solutions chimiques de pH désiré.
- Mélanger et agiter les solutions.
- L'élimination du précipité par filtration ou par centrifugation.
- Le lavage du précipité pour éliminer les impuretés.
- Le séchage du précipité à une température de 110°C dans une étuve à air chaud pour évaporer l'humidité.
- La calcination à la température afin de décomposer le sel.
- Le prétraitement pour activer le catalyseur [12].

I.4.b. Imprégnation :

L'imprégnation signifie la pénétration et la dissolution d'un précurseur du sel métallique dans un support catalytique. Au cours de l'étape d'imprégnation, le précurseur de catalyseur se mélange avec le support catalytique, typiquement poreux ou carbone nanostructuré, et pénètre dans ses pores, la méthode d'imprégnation est simple, directe et c'est une approche chimique la plus fréquemment utilisée pour la préparation de catalyseur à base de platine [13].

I.4.b.1. Imprégnation sans interaction :

Cette technique dite mouillage sans interaction ou « imprégnation à sec », qui consiste à mettre le support en contact avec la solution du sel précurseur, dans le cas d'imprégnation sans interaction, le volume de la solution contenant le sel précurseur ne doit pas excéder le volume poreux du support, sous l'effet des forces de capillarité, la solution s'introduit dans les pores des catalyseurs et s'y répartit.

Le solide catalytique est ensuite séché sans être lavé (Le lavage entraînerait réversiblement le précurseur hors du support) afin de provoquer la sursaturation de la solution et la cristallisation du précurseur dans les pores du support, enfin la calcination, intervient, suivie par la réduction du précurseur [14].

I.4.b.2. Imprégnation avec interaction :

L'imprégnation avec interaction est l'imprégnation d'un support avec une solution acide dans laquelle le métal est sous forme cationique. L'échange ionique se déroule entre le métal et le support au niveau des sites d'échange. Il a été démontré que l'interaction avec l'imprégnation est de loin supérieure à celle sans interactions en termes de dispersion du métal et les performances du catalyseur [15].

I.4.C. Précipitation :

On définit la précipitation comme étant l'obtention d'un solide à partir d'un liquide. Le précipité est en effet le précurseur du catalyseur et le support. Le principe de cette méthode consiste à provoquer la précipitation d'un hydroxyde ou d'un carbonate métallique sur les particules d'un support en poudre par la réaction d'une base avec le précurseur métallique. Après l'étape de précipitation, le solide est filtré, lavé et séché [16].

I.4.d. Séchage :

Les différents échantillons ont ensuite été séchés à pression atmosphérique, et à 110°C pendant 5 heures pour éliminer l'eau [17].

I.4.e. Calcination :

La calcination est une étape généralement réalisée lors de la préparation des catalyseurs. Cette opération peut en effet être nécessaire pour éliminer les contre-ions gênants amenés par les sels utilisés dans la préparation des catalyseurs. De plus, cette étape modifie la structure des espèces de surfaces et leurs interactions avec le support [18].

I.4.f. Réduction :

Lors de cette phase finale de l'élaboration, le précurseur métallique est transformé en métal par réduction sous hydrogène ou CO. Pour certains catalyseurs, la réduction s'opère en solution à l'aide d'un réactif chimique tel que le formaldéhyde ou le citrate.

Comme dans le cas des traitements thermiques précédents, les variables telles que le taux de chauffage, la température finale, le temps de réduction, la concentration en hydrogène et son écoulement, doivent être soigneusement choisis et contrôlés [19].

I.5. Le Support catalytique :

Les catalyseurs supportés sont des catalyseurs de la classe dans laquelle les matériaux sont catalytiques tels que le platine, l'or, etc. Les catalyseurs sont supportés sur la surface d'un support peu coûteux, tel que le carbone ou l'alumine. Les importants avantages lors de l'utilisation de catalyseurs supportés sur des matériaux catalytiques solides comprenant une augmentation de la surface active par rapports au volume pour la zone catalytique maximale disponible, et la diminution des coûts des catalyseurs.

Il existe plusieurs paramètres importants qui caractérisent un catalyseur supporté. Les principaux paramètres sont la charge de catalyseur et de la dispersion de catalyseur. La charge de Catalyseur est définie comme le pourcentage en poids de la matière catalytique par rapport au poids total du catalyseur supporté. L'intervalle typique de la charge de catalyseur utilisé dans les catalyseurs du commerce se situe entre 20% et 40%. La dispersion de catalyseur est définie comme étant la distribution de la microscopie du catalyseur sur la surface du support. Une meilleure dispersion de la matière active conduit à une activité uniforme et une diminution de la perte dans la zone catalytique en raison de l'agrégation. La taille des particules des catalyseurs est une autre propriété importante. Bien qu'il y ait une augmentation du rapport surface sur volume des atomes avec des petites tailles de particules, la perte de la surface catalytique en raison de la géométrie

des particules est limitée par l'utilisation de particules très petites, la taille de particules typiques utilisés est d'environ de 2 à 10 nm [20].

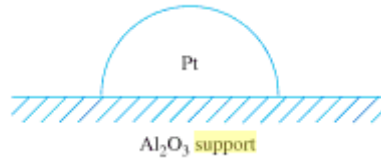


Figure II-3 : Représentation schématique du support catalytique

I.5.1. Le choix du métal actif :

Pour les réactions d'hydrogénation en général, l'activité catalytique est considérée comme étant une fonction des deux facteurs électroniques et géométriques associés à des sites actifs, les cristallites de métal presque toujours complètement réduits. La chimisorption prêt de gaz sur une surface métallique nécessite des orbitales atomiques de la « couche d » capables d'accepter des électrons donnés par l'adsorbat. Lorsque le nombre de « la couche d » est grande, comme dans les métaux du groupe IIIA et VIIA, le gaz est fortement adsorbé et l'élimination sera très difficile. Dans ce cas, l'activité du catalyseur est fortement réprimée. De même, les métaux du groupe IB adsorbent faiblement le gaz parce que la surface catalytique et la vitesse de la réaction sont directement liées à la couverture de la surface, l'activité globale est également petite. L'activité maximale est prévue

Pour ces métaux avec le plus petit nombre de la « couche d » et ceux-ci correspondent à des métaux de groupes VIII. Le procédé de la description constitue le soi-disant le « facteur électronique » de l'activité catalytique.

Les atomes métalliques de la surface exposée au milieu d'adsorption doivent être espacés de telle sorte que le complexe d'état de transition soit formé à l'énergie la plus faible possible de potentiel. Il s'ensuit donc que les énergies d'activation de la réaction seront réduites et le progrès des conditions de la réaction est considérablement plus douces que celles requises pour le processus non catalysé équivalent, devient impossible. Cela constitue le « facteur géométrique » et les deux facteurs se trouvent être optimale pour les métaux du groupes VIII.

En première vue, il existe de nombreux candidats potentiels présents dans la première à la troisième série de métal de transition, bien que ceux qui sont réduits à partir de l'oxyde qu'avec difficulté peut être exclue. Ce qui exclut effectivement, Ti, V, Cr, Mn, Zr, Nb, Mo, Tc, Hf, W, et Re. En outre, l'argent et Au ont une faible activité d'hydrogénation, le « facteur électronique » et Os peuvent également être exclus pour des raisons de toxicité. En termes de la réaction d'hydrogénation de l'acétylène (C₂H₂), la tendance en termes d'activité suivante est globalement vraie :

Pd > Pt > Ni, Rh > Co > Fe > Cu > Ir > Ru > Os > Au [21].

I.5.2. Les catalyseurs monométalliques :

La capacité des méthodes sol-gel en une seule étape (dissolution et de corrélation) pour obtenir une dispersion élevée en métal a été exploitée par plusieurs auteurs pour préparer des catalyseurs monométalliques efficaces. Par exemple, Kim et al [19] ont synthétisés les catalyseurs d'aérogel Ni/Al₂O₃ dans laquelle des particules métalliques très petites (3 nm) sont réparties uniformément sur le support d'alumine. Une telle dispersion élevée, qui résulte de la texture adéquate, et une excellente stabilité thermique lors de la calcination à 500 ° C, permis un taux d'armement remarquablement bas des catalyseurs d'aérogel pendant le reformage de CO₂ à CH₄ par rapport à un catalyseur Ni/Al₂O₃ par une imprégnation classique [22].

I.5.3. Les catalyseurs bimétalliques :

Les catalyseurs bimétalliques sont définis comme un mélange de deux métaux à partir de l'une ou l'autre dans l'alliage ou à partir d'un groupe de deux atomes de métal. Par conséquent, la structure des catalyseurs bimétallique est le facteur le plus important dans la détermination de leurs performances. Il n'est pas question que les grandes particules non prise en charge de deux métaux bimétallique sont complètement miscible. Dans un tel cas, nous avons une solution solide, et une phase bimétallique est présent, qui affiche une structure de surface particulière. Le problème devient plus complexe lorsque le système bimétallique est constitué d'un mélange partiellement ou pratiquement des métaux non miscibles. Peut-être la plus grande incertitude et l'imprévisibilité se pose lorsque la taille des particules est considérablement diminué au point où les particules ne contiennent que quelques atomes. Quand seulement quelques différents atomes métalliques sont dans le quartier de l'autre, on peut se demander si cela constitue véritablement un système bimétallique. Alors que la réponse officielle est 'oui', l'état métallique est discutable. Cependant, ce cas présente une situation plus intrigante, de la variété des différents effets qui peuvent être facilement combinés. D'abord, la diminution de la taille des particules augmente l'écart de la miscibilité. En second lieu, en raison de leur très petite taille, ces particules sont extrêmement sensibles à l'environnement, par exemple, il pourrait y'avoir des fortes interactions métal-support, le blocage des sites actifs de surface par empoisonnement, la Catalyse bifonctionnelle grâce à l'interaction avec des sites acido-basique, et la mobilité accrue des composants bimétalliques, Pour n'en nommer quelques-uns. En raison de cette complexité, l'élucidation du mécanisme de systèmes bimétalliques fortement dispersés est très fastidieuse [23].

I.5.4. Les métaux nobles :

Les métaux nobles ont souvent d'excellentes propriétés catalytiques bien éprouvée et sont mise en place dans le commerce à des fins dans divers domaines, y'compris le raffinage du pétrole conventionnel et de la pétrochimie, comme les catalyseurs à base de platine pour naphta et le reformage catalytique, l'un des principaux processus d'octane, Pt/Sn pour la déshydrogénation des alcanes légers (C₃ et C₄), et les catalyseurs à base de palladium pour l'hydrogénation sélective. Cependant, le cout élevé des métaux nobles, en raison de leurs disponibilités limités, fournit une motivation majeure pour minimiser leurs niveaux dans les applications ou pour trouver la bonne performance des systèmes alternatives. Une activité à basse température est

particulièrement bien définie, et souvent possède une grande résistance à la désactivation. Il est bien connu que les métaux nobles sont en générale plus actifs que les catalyseurs d'HDS. L'Activation catalytique d'hydrogène ainsi qu'hydrocarbures et des composés oxygénés peut être atteint. Le Défis majeur pour mettre en œuvre l'utilisation de catalyseurs à base de métaux nobles dans la mise à niveau de bio-huile se rapporte à la commande du degré d'hydrogénation de liaisons insaturées, et l'étendue de la rupture des liaisons C—O et C—C, deux facteurs limitent le rendement de l'huile obtenue et la qualité, ainsi que de déterminer la consommation de l'hydrogène, qui est souvent une clé pour l'efficacité et l'économie.

Les métaux nobles peuvent être attractifs si la saturation aromatique et les réactions d'ouverture de cycle sont ciblées. Cependant, il est également bien connu que les métaux nobles sont actifs pour la rupture de liaisons carbone-carbone par craquage ou des réactions de type d'Hydrogénolyse. Ce qui peut être à la fois un avantage et un inconvénient, car il est important d'éviter la formation de quantités importantes de gaz légers ce doit être réalisé en partie par l'optimisation des conditions d'exploitation, mais aussi par un contrôle minutieux de la composition de la structure et la performance. La sélection et le contrôle des propriétés de support tout aussi importants pour la performance catalytique finale [24].

I.6. Les systèmes à base de palladium :

Les premiers métaux à avoir été utilisé en catalyse hétérogène sous pression atmosphériques sont des systèmes à basse de palladium et de platine colloïdal. Brush et Stove [25] sont les premiers à décrire la préparation de palladium supporté sur carbonate de calcium, d'autres auteurs adaptent par la suite la préparation à l'utilisation de sulfate de baryum, de charbon, et à d'autres composés inertes. En 1928, les travaux de Hartung sur l'activité de palladium sur charbon permettent de développer et d'améliorer considérablement l'activité de ces systèmes initialement utilisés par Ott et Chrotter [26] pour la réduction sélective de dérivés acétyléniques, par la suite, Hartung suit Hultquist et Germann améliorent encore le système et obtiennent des catalyseurs à activité accrue.

Les systèmes possèdent une réactivité fonction de la nature du support utilisé. En particulier, l'utilisation de certains inhibiteurs permet l'hydrogénation partielle de dérivés acétyléniques. Lindlar [27] 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 [28] améliorent en 1956 le système de Lindlar en utilisant un système de Pd/BaSO₄ avec une quantité stœchiométrique de quinoléine.

Dans ces systèmes, La quinoléine entre en compétition avec les oléfines former in-situ pour s'adsorber sur les sites actifs de palladium. Elle inhibe l'adsorption des alcènes sur le palladium, empêchant ainsi l'hydrogénation de ces composés en alcanes, Plus récemment Maieretcoll a montré que la quinoléine permettait également un changement morphologique des particules de palladium, c'est études l'on conduit à préparer des films de palladium sur tungstène possédant une activité accrue par rapport à celle de palladium de Lindlar classiques.

On trouve dans la littérature d'autres systèmes à base de palladium. Charma et Coll [29] décrivent des complexes interlaminaires montmorillonite chlorure de palladium (II) dephenylphosphine. Ces systèmes permettent l'hydrogénation partielle d'alcyne et d'enyne conjugués avec une sélectivité supérieure à celle de palladium de lindlar et du palladium sur tungstène de Maier [30], les systèmes permettent également l'hydrogénation sélective de diènes en alcène sur isomérisation [31].

I.7. Influence de la structure et le support sur l'activité catalytique :

Depuis des décennies, les scientifiques qui travaillent dans le domaine de la catalyse ont tenté de corréler l'activité et la sélectivité des catalyseurs avec leurs propriétés chimiques et physiques dans l'espoir ultime d'être en mesure de prédire l'activité catalytique.

Taylor [32] a introduit la notion de facteur électronique et géométrique, l'ancien constituant est un facteur cinétique (exemple activité ou sélectivité) influencé par les propriétés électroniques de la surface solide par exemple le nombre d'électrons de « la couche d », et la dernière faisant un facteur cinétique influencé par la structure géométrique de la surface solide (par exemple le nombre de coin, bord, ou des sites planaires). Au début de tentatives de corrélations inclus l'activité par rapport à des chaleurs d'adsorption des réactifs).

Dans les premiers commentaires critiques, les corrélations en catalyse hétérogène ont été examinées et classées en mettant l'accent sur les corrélations de type 1, impliquant la relation d'un paramètre cinétique avec une propriété du catalyseur solide ou centre actif sur le catalyseur. Dans la même décennie dans laquelle ces avis sont apparus. À savoir, l'activité catalytique de certaines réactions peut dépendre de la taille des cristallites ou de la morphologie, ce concept a simulé depuis de nombreuses études de l'activité par rapport à la taille des particules de métal ou d'une structure de la surface métallique et la découverte d'un certain nombre de réactions sensibles à la structure.

Les supports catalytiques peuvent affecter l'activité catalytique qui a commencé à être reconnue sur une décennie plus tard. Avant cette découverte, les supports catalytiques ont été considérés comme ayant peu d'effets sur les propriétés des métaux supportés. Cependant, un nombre important d'études depuis 1980 ont établi que les interactions de soutien à la phase catalytique actif peuvent grandement influencer l'activité et la sélectivité du catalyseur [33].

I.7.1. Facteur électronique dans l'activité catalytique :

La notion de facteur électronique traité dans la catalyse de la relation entre la structure électronique de matières solides, qui est fonction de leurs propriétés physiques, et la réactivité des intermédiaires adsorbés.

La question clé : Est-ce que l'activité catalytique dépend des propriétés géométriques et électroniques.

Dans les années 1960 des recherches approfondies ont été faites pour les effets électroniques, mais bien que beaucoup de données et de nombreux accords ont été obtenus, Un concept de catalyseur généralement valable ne peuvent être définies .Néanmoins, le concept est utile pour expliquer de nombreux résultats expérimentaux et dans les classifications des catalyseurs [34].

I.7.2. Facteur géométrique dans l'activité catalytique :

Le terme facteur géométriques de catalyseurs se réfère à leurs aspects structurels et morphologiques, Qui comprennent l'hétérogénéité des surfaces. Sont également inclus dans les éléments géométriques sont d'orientation des cristaux et de l'espacement des réseaux, les défauts cristallins sont : Les bords, les étapes et les plis, la taille des particules et la nature amorphe. Une hypothèse de départ de l'importance des facteurs géométriques des catalyseurs sur la vitesse des réactions a été proposée par Balandin [35].Cela indique que les réactifs et / ou produits intermédiaires doivent être suffisamment fortement adsorbés sur la surface pour accélérer la réaction. Mais ne pas être trop fortement adsorbé parce que ça va empêcher la vitesse de l'étape intermédiaire suivante [36].

I.8. Les Critères de choix du catalyseur :

Le premier choix dans la recherche d'un catalyseur pour une réaction donné est le choix d'un métal à activer sélectivement la réaction, même en ce début de la recherche , il faut garder à l'esprit le fait que l'activité et la sélectivité ne sont pas les seules critères qui portent sur l'industrialisation finale du catalyseur , car des choses telles que des poisons dans l'alimentation, l'inactivation par un ou plus des produits, perdre d'un des agents volatils, ou la perte d'activité due à une transformation cristallographique, il faut aussi exclure les candidats qui pourraient être utilisés sans problèmes juridiques car ils sont couverts par des brevets fiables. D'autres prétendants qui sont trop rares ou trop coûteux pourraient être a priori éliminés de la sélection parce que leur occasion serait ajoutée à beaucoup au prix du catalyseur ou le coût du processus.

Si comme c'est le cas habituellement , l'agent catalytique est d'être sur un support , il devient nécessaire de choisir un matériau de support optimum parmi les candidats possibles en fonction de critères de stabilité , de l'inertie (si nécessaire) , le coût , cette procédure d'application des règles d'exclusion viennent d'être mentionnés de la sélection limite , souvent le nombre d'agents catalytiques qui sont retenues pour la première phase d'expérimentation dans la pratique , la sélection des agents catalytique est une tâche complexe qui doit être bien fait exige les performances méthodiques d'une séquence de ces trois activités :

- L'analyse de la réaction dans autant de détails que possibles.
- Organiser les informations disponibles sur la réaction de l'objet ainsi que des réactions analogues.

- La sélection de l'information disponible un groupe d'agents de minéraux qui seront soumis à des premières expériences, Soit en appliquant les lois de la catalyse de contact ou par raisonnement analogique.

I.8.1. Le Choix du catalyseur actif :

Pour une transformation donnée , le recours à des classifications empiriques des catalyseurs actifs et les corrélations théoriques permet généralement une liste assez rapide de ces espèces catalytique susceptible de posséder l'activité optimale , d'autre part , les classifications et les corrélations nécessaires pour juger un tel catalyseur en ce qui concerne à la sélectivité ou la stabilité sont beaucoup plus rares , et pour certaines familles de réactions même inexistante, a ce moment , il est nécessaire de faire une recherche exhaustive de la littérature du problème et de réaliser des expériences [38].

I.9. L'analyse de la réaction catalytique :

Cette analyse se compose de cinq études, comme suit :

- Une définition de la charge d'alimentations et de ses variations en fonction de sa source industrielle, telle que la concentration et la nature des principaux réactifs, la présence de matières inerte et des poisons possibles, et ainsi de suite.
- Une description du produit désiré en termes de besoins industriels ; telle que la pureté, les spécifications pour la composition, et ainsi de suite.
- Une description des mécanismes de réaction possibles sur la base des données disponibles de la recherche et de l'expérience, ce mécanisme devrait inclure non seulement les principales réactions, mais aussi les réactions secondaire à éviter ainsi que l'action de tous les poisons possibles.
- Une compilation de données thermodynamiques relatives au mécanisme la de réaction supposé.
- Une large évaluation économique de la réaction en termes de cout de la matière première, le prix des produits, les écarts des couts/prix, et le niveau d'activité et la sélectivité du catalyseur nécessaire au minimum pour que le processus soit économique [37].

I.9.1. Classifications des propriétés catalytiques :

La catalyse est une propriété générale de la matière , et il ya toujours certaines espèces minérales qui catalysent une réaction , la plupart de la catalyse est spécifique , cependant , et pour chaque réaction ou de la famille de réaction donné il ya seulement un petit groupes d'espèces minérales favorable doté de la propriétés catalytiques Spécifiques , les classifications empiriques dont minérale catalysent ce type de réaction qui apparaissent dans les articles généraux et les traités sur la catalyse résumant simplement ce spécificité .

Les réactions sont regroupées selon une norme et les espèces minérales selon un autre , Pour chaque famille de réactions ,il ya un ou plusieurs groupes minéraux qui offrent une activité

catalytique exceptionnelle , généralement , les réactions sont regroupées en fonction de l'utilisation d'un réactif commun , où une similarité fonctionnelle des réactifs , où selon un mécanisme de réaction similaire , les espèces minérales sont généralement classés en fonction de leur propriétés chimiques et physiques ou en fonction de leur position dans le tableau périodique.

En fait, il était en cours de corrélés ses propres données expérimentales. Sabatier [39] a établi le premier de ces classifications empiriques dans le sens le plus large. Après cela, les chercheurs spécialisés, les corrélations résumant les résultats des travaux expérimentaux sont devenues progressivement plus étroite, une seule famille de réactions ou des espèces de catalyseur a été considéré, mais ces corrélations étroites sont devenues plus précise grâce a une définition plus quantitative des catalyseurs et l'exploitation des cinétiques à des résultats expérimentaux.

Examinons le contenu possible de ces classifications et des corrélations, et considérons leur utilité lors de la sélection des agents catalytiques optimaux.

Le tableau I-1 nous donne l'exemple d'une corrélation très générale établissant une correspondance entre les trois grandes classes de catalyseur solides, les métaux, les semi conducteurs, des oxydes et des oxydes d'isolement, et les familles des réactions auxquelles elles s'appliquent [40].

Tableau I-1 : Classifications des catalyseurs solides pour des réactions données

Catégories des matières solides	Famille des réactions	Exemple
Métaux (conducteurs)	Hydrogénations Déshydrogénations Hydrogénolyse Oxydation (Synthèse de NH ₃)	Fe , Co , Ni , Ru , Rh , Pd , Ir , Pt , Ag , Cu
Oxydes des métaux et	Oxydations, Réductions Déshydrogénations,	Nio , Cuo , Zno , CoO

sulfures (Semi-conducteur)	Cyclisations, Hydrogénations Désulfurations, Désazotation	Cr ₂ O ₃ , V ₂ O ₅ , MoO ₃etc WS ₂ , MoS ₂ , Ni ₃ S ₂ , Co ₉ S ₈
Oxydes d'isolement et D'acides	Hydratations Déshydratations Isomérisation Polymérisation Alkylation, Craquage	Zéolithes échangées SiO ₂ – Al ₂ O ₃ SiO ₂ – MgO Al ₂ O ₃ + (Cl ou F) Acides, supporteetc

Le Tableau I-2 et le groupement plus restreint des réactions d'hydrogénations, la correspondance se fait de façon plus précise en fonction du type de la liaison chimique à activer, le tableau indique les groupements de promoteurs qui sont recommandés pour une utilisation avec le métal catalytique. On voit que les catalyseurs sont pour la plupart des métaux qui font partie du groupe VIII des classifications périodiques et les promoteurs sont pour la plupart des sulfures ou des oxydes de métaux ou soit les métaux du groupe VIA, avec la sélection varie d'une famille d'hydrogénations à l'autre.

Tableau I-2 : Une classification générale des réactions d'hydrogénations avec des catalyseurs applicables

Type de réaction	Type de catalyseurs		
	Métaux	Sulfures	Oxydes
Aromatique → Naphtènes	Pt, Rh, Ni, Co	WS ₂ ou MOS ₂ + Ni ₃ S ₂ ou	

		CO_9S_8	
Polyaromatique → Naphthénoaromatique	Pd	WS_2 ou MoS_2 + Ni_3S_2 ou CO_9S_8	
Oléfines → Paraffine	Pt, Pd, Rh, Ni, Co Ri , Ir	WS_2 ou MOS_2 + Ni_3S_2	
Dioléfines → Oléfines	Pd ou métal avec Inhibiteurs Ni (Inhibé par des Sulfures)	$\text{WS}_2 + \text{Ni}_3\text{S}_2$ $\text{WS}_2 + \text{Ni}_3\text{S}_2$ $\text{MOS}_2 + \text{Ni}_3\text{S}_2$	
Acetylenes → Oléfines	Pd , Co+Pd		$\text{Ni} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{S}$
Des cétones ou des aldéhydes insaturés → Des cétones ou des aldéhydes saturés	Ni, Co, Pd		
Nitriles → Amines	Rh, Pt, Pd		
Acides insaturés → saturation partielle saturation	Ni, Co		
			$\text{CuO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$

Si, dans la zone d'hydrogénations un autre soi-même des limites aux réactions les plus connues, tels que l'hydrogénation des hydrocarbures insaturés sur des métaux réduits, les données disponibles à partir de la littérature permet d'évaluer les différents métaux en fonction de leur activité pour chacun d'un groupe d'hydrogénation (tableau I-3) .En dépit des similitudes entre les diverses obligations à activer. Le tableau I-3 montre que les différents métaux présentent une certaine spécificité en étant relativement plus ou moins actif .En outre , cette spécificité devient

frappante lorsque l'on compare les hydrogénations d'oléfines à l'isomérisations de la position de la double liaison des oléfines, qui a lieu dans les mêmes conditions opératoires, les activités relatives des métaux est pratiquement l'inverse [41].

Tableau I-3: Les activités relatives des catalyseurs métalliques pour l'hydrogénation d'hydrocarbures insaturés

Famille	Ordre d'activité
Oléfines	Rh>Ru>Pd>Pt>Ir≈Ni>Co>Fe
Acétylènes (1) et (2)	Pd>Pt>Ni,Rh>Fe,Cu,Co,Ir,Ru>Os
Aromatiques	Pt>Rh>Ru>Ni>Pd>Co>Fe
Isomérisation d'oléfine par migration de la double liaison	Fe≈Ni≈Rh>Pd>Ru>Os>Pt>Ir≈Cu

I.9.2. Le choix des conditions expérimentales de la réaction :

C'est la nature des informations que l'on cherche à recueillir sur le catalyseur et la transformation qu'il doit activer qui impose en fait la définition des conditions expérimentales, c'est-à-dire le choix de réacteur, du milieu réactionnel, des conditions opératoires et des méthodes analytiques pour l'étude des performances catalytique [42].

I.9.3. La détermination des propriétés catalytiques et physico-mécaniques

La valeur des informations attendue sera différente suivant le stade d'élaboration auquel on sera parvenu dans la mise au point et la mise en œuvre du catalyseur : Pratiquement, il est possible de distinguer au laboratoire puis au stade pilote quatre types d'expérimentation qui sont les suivantes :

- Les tests d'exploration.
- Les tests d'optimisation du catalyseur.
- Les tests d'optimisation du procédé.
- Les tests de contrôle de fabrication du catalyseur.

La difficulté essentielle dans la définition de l'expérimentation sera de trouver un compromis entre deux caractéristiques souvent contradictoires à savoir la simplicité et la représentativité : En fait les tests seront d'autant plus simples que les catalyseurs à tester seront plus nombreux [43].

Chapitre II

L'Hydrogénation catalytique

L'hydrogénation catalytique est l'un des outils les plus utiles et les plus polyvalents disponibles pour être chimiste en synthèse organique. L'étendue de la réaction est très large, la plupart des groupements fonctionnelles peuvent être apportées à subir une réduction, souvent avec un rendement élevée, Pour l'une quelconque de plusieurs produits possibles. Les molécules multifonctionnelles peuvent souvent être réduites de manière sélective à l'un de plusieurs fonctions. Un degré élevé de contrôle stéréochimique est possible et la prévisibilité est considérable, et des produits gratuits de contaminer les réactifs sont obtenus facilement, l'échelle d'expérience de laboratoire à des procédés industriels présente peu de difficulté.

L'inconvénient majeur de l'hydrogénation catalytique, sa complexité et la qualité mystique, la plus apparente que réelle. Certes, le choix des catalyseurs et les conditions seraient étonnamment grand si l'on devait travailler sans guides ou précédents, mais il n'est pas nécessaire pour cela. Un objectif majeur de « catalyseur d'hydrogénations dans la synthèse organique », est de donner au lecteur un accès facile à l'histoire catalytique, pour montrer ce qu'on peut faire, Et comment le faire, une variété de généralités de travail et des guides de bon sens sont donnés à titres d'aides à la sélection du métal catalytique, support catalytique, la concentration de métal et de catalyseur, Solvant, et les conditions de la réaction, les mécanismes d'hydrogénations sont présentées à un niveau qui est utile à la chimie organique synthétique.

Toutes sortes de catalyseurs d'hydrogénations sont considérées ici au lieu d'être limité, comme dans les travaux antérieurs, de catalyseurs hétérogènes de métaux nobles. De nombreuses références à la préparation du catalyseur sont fournies pour les lecteurs intéressés.

Les catalyseurs sont traités ici comme des réactifs organiques avec chacun des réactifs caractéristiques vers différents groupements fonctionnels, un point de vue familier au spécialiste de chimie organique. Ceci semble être de loin la meilleure façon d'organiser la vaste gamme de données catalytique pour l'utilisation des catalyseurs Comme avec n'importe quel réactif, le comportement d'un catalyseur vers une fonction est influencé par les exigences stériques, des fonctions voisines, et l'environnement réactionnel, vu favorablement chacun de ces facteurs peuvent être considérés comme des moyens supplémentaires pour exercer un contrôle sur une hydrogénation catalytique [44].

II.1. L'Hydrogénation hétérogène usuelle :

Les catalyseurs hétérogènes classique d'hydrogénation les plus fréquemment utilisés sont les métaux nobles comme le platine, le palladium, le rhodium, le ruthénium,

Le nickel et le cuivre supporté ainsi que le nickel de Raney [45].Le métal actif se présente sous la forme des très petites particules dispersés sur un support (du charbon actif le plus couramment ou de la silice) ou d'un matériau squelettique (Nickel de Raney) et les surfaces spécifiques sont en générale élevées. 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 de métal : La nature de métal influence fortement l'activité du catalyseur.
- Le type de catalyseur : Habituellement les métaux nobles sont supportés ou bien utilisés en poudre fines (noir de Pd, de Pt, ou PtO₂). Le nickel est se 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, et les silices [46].

II.2. Les composés aromatiques nitrés :

Les composés nitrés de la série aromatique forment un groupement de produits chimiques organiques dans le chef de file est le nitrobenzène (C₆H₅NO₂), qui est dérivé du benzène ou de l'un de ses homologues (toluène ou xylène), du naphthalène et de l'anthracène, par substitution d'un groupement nitrés (NO₂) à un ou plusieurs de leurs atome d'hydrogène. Le groupement nitrés de substitution peut être accompagné d'un halogène ou d'un radicale alkyle en toute position du cycle benzénique ou presque.

Parmi les dérivés dans l'importance industrielle est la plus grande, il faut citer le nitrobenzène, les mononitrotoluènes et dinitrotoluènes, le trinitrotoluène (TNT), le tetryle,

Les monochloronitrobenzenes, Les nitroanilines, Les nitrochlorotoluenes, Le nitronaphtalene, Le dinitrophenol, l'acide picrique (trinitrophenol) et le dinitrocresol. On connaît suffisamment bien ces composés pour avoir une idée générale de leurs propriétés toxiques et les mesures qui ont été prises pour limiter l'exposition, pour éviter les effets sur la santé humaine. Une fraction est beaucoup plus large de ce groupement est constituée par des dérivées qui n'ont jamais été produits isolément en quantité suffisante pour se prêter à une évaluation approfondie des risques qu'ils représentent [47].

II.3. La réduction du groupement nitré :

La réduction du groupement nitré en un groupement amines est l'une des réactions les plus importantes dans la chimie aromatique et il existe de nombreuses méthodes pour réaliser cette transformation. La méthode de choix dans l'industrie est l'hydrogénation catalytique sous pression atmosphérique. Le composé nitré dissout dans un alcool tel que le propane-2ol, et en présence d'un catalyseur à base de métal divisé est maintenu dans une atmosphère de gaz d'hydrogène, habituellement sous pression dans un autoclave. A l'achèvement de la réaction, le récipient est recherché, et le catalyseur est séparé par filtration. En laissant simplement le produit dans le solvant. Les catalyseurs utilisés sont généralement le platine ou le palladium sur charbon actif en suspension ou de l'alumine finement divisé ou les catalyseurs de Raney, qui sont finement divisés. L'efficacité de ces catalyseurs peut être sérieusement réduite par empoisonnement et de soins d'être pris pour s'assurer que les composés de sulfure et d'autres poisons sont exclus du mélange réactionnel. Le nickel de Raney est moins sensible à l'empoisonnement du soufre. Le choix du catalyseur et les conditions de la réaction sont

importants. Par exemple, la réduction des composés halogéné-nitrés avec du nickel de Raney peut aboutir à une deshalogénéation importante. Ainsi que la réduction du groupement nitré. Mais l'utilisation du platine sur charbon actif élimine efficacement ce problème [48].

II.4. Le Solvant :

Les solvants sont régulièrement utilisés dans les réactions organiques utilisés en catalyse hétérogène, lorsque les informations du solvant est connu, il accompagne d'autres informations de la réaction dans chacun des chapitres. Il faut se rappeler, cependant, que le solvant peut interagir avec la surface de catalyseur, et se transforme en quelque chose d'indésirable ou peut combiner ou de modifier un ou plusieurs des réactifs [49].

II.5. Rôle du solvant dans les réactions chimiques :

Les réactions chimiques ont généralement lieu dans des solvants d'une part, ils permettent la dissolution des différents réactifs et produits formés. D'autre part, ils peuvent favoriser ou inhiber certaines réactions en solvatant les réactifs ou les produits. Ce deuxième rôle du solvant implique un choix judicieux de celui-ci en fonction de la réaction désirée. Globalement, on distingue deux classes de solvants :

II.5.1. Les solvants apolaires :

Leurs molécules ont un moment dipolaire nul. C'est le cas du benzène (C_6H_6), Du tétrachlorure de carbone (CCl_4), et généralement des hydrocarbures tels que l'hexane. Non chargés, ils ne solvatent pas les ions du milieu réactionnel.

II.5.2. Les solvants polaires :

Parmi ceux-ci on distingue deux types :

II.5.2.a. Les solvants polaires protiques :

Les solvants polaires protiques comportent en particulier une liaison polaire O—H. Comme dans l'eau H—O—H, Les alcools R—O—H. Ce sont des liquides associés par la liaison d'hydrogène, ces solvants solvatent aussi bien les anions que les cations :

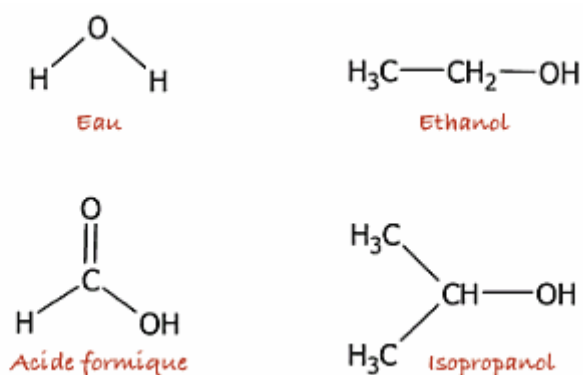


Figure II-4 : Les solvants polaires protiques

ATTENTION : Les solvants protiques sont obligatoirement polaires (Mais la réciproque n'est pas vraie). Par conséquent, les solvants protiques apolaires n'existent pas.

II.5.2.b. Les solvants polaires aprotiques :

Les molécules ont un moment dipolaire permanent nettement supérieur à celui de l'eau, Mais pas d'hydrogène acide, Les liquides non associés ils possèdent des atomes à double libres. Ce sont :

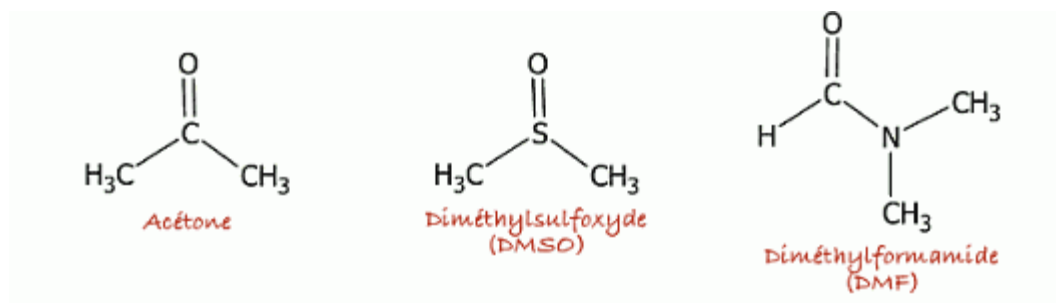


Figure II-5 : Les solvants polaires aprotiques

Nous constatons que le pôle négatif de ces derniers solvants est un atome d'oxygène porteur d'un doublet non liant. L'atome d'oxygène faisant saillie dans la molécule le doublet non liant est très facilement accessible. Les cations sont préférentiellement solvatés par ces solvants (l'effet stérique empêche la solvation des anions qui ne peuvent s'approcher de la charge positive à l'intérieur de la molécule).

Les solvants polaires aprotiques dissolvent les composés ioniques par solvation préférentielle des cations. Les anions, non encombrés, sont alors très réactifs [50].

II.6. Mécanisme réactionnel de la réaction d'hydrogénation du chloronitrobenzène :

p-

Dans cet étude, le principale produit de la réaction d'hydrogénation du P-chloronitrobenzène est le P-Chloroaniline et il existe deux sous produits : Le nitrobenzène et l'aniline.

Le chemin de la réaction s'affiche sur la figure II-5. Cependant, le but de notre étude est d'essayer de suivre principalement le premier et le deuxième chemin, mais moins le troisième et quatrième chemin, par conséquent, La vitesse d'hydrogénation effectuée sur la voie un est plus rapide que la troisième voie. Cependant, l'augmentation du taux d'aniline n'était pas évidente, de sorte que la possibilité de ce dernier soit faible.

Les groupements —NO_2 et Cl^- sont fortement adsorbés sur le métal riche en électrons, ce qui entrainerait une plus grande activité dans l'hydrogénation du groupement nitré et le dechloration, la densité d'électrons plus élevée sur le palladium pourrait faciliter la formation d'espèces H et l'activation du groupement —NO_2 adsorbé à travers un don d'électrons à partir de la « couche d » de Palladium, ce qui pourrait favoriser l'hydrogénation du p-chloronitrobenzène, qui se traduirait par une forte adsorption de p-chloronitrobenzène sur le site actif du Palladium élémentaire sur la surface du catalyseur, et l'augmentation de l'activité catalytique.

Le groupement nitré est constitué de deux éléments très électronégatifs N et O, un atome d'oxygène et d'autant plus électronégatif que l'atome d'azote ; par conséquent, la liaison N—O est polarisée.

La charge partiellement positive de l'atome d'azote combiné à une grande électronégativité, rend le groupement nitré facilement réductible, le groupement para-nitré substitué à la forte électronégativité résultant la combinaison des deux effet inductif est présent, étant donne que le groupement —NO_2 est plus électronégatif que Cl^- , le groupement —NO_2 censé occuper le site actif, au début de la réaction, le groupement —NO_2 adsorbé sur la surface du catalyseur et hydrogéner pour former le P-chloroaniline qui est en outre desorbé [51].

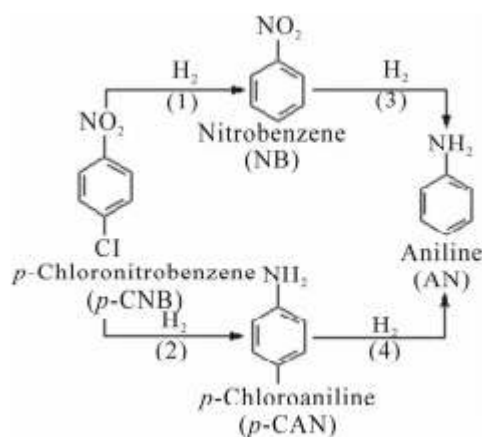


Figure II-6 : Mécanisme réactionnel de la réaction d'hydrogénation du p-chloronitrobenzène.

Chapitre III

Méthodologie et moyens expérimentaux

III.1. Moyens expérimentaux :

III.1.a. préparation des catalyseurs bimétalliques :

Des catalyseurs bimétalliques à base de palladium et nickel supportés sur charbon actif, avec des teneurs en palladium variant entre 2 et 3% et des teneurs en nickel variant entre 2 et 3% ont été préparés à partir des sels précurseurs ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et (H_2PdCl_4) par la méthode de précipitation in situ.

L'opération consiste à dissoudre les sels précurseurs dans 5 ml d'acide chlorhydrique à 10%, le pH de cette solution est ensuite ajusté à une valeur comprise entre 3 et 10 par ajout d'une base NaOH pour que les ions de Nickel et palladium se déposent sur le support. Après l'ajout de 2 ml de formaldéhyde, le mélange support /précurseur est maintenu sous agitation et sans chauffage pendant 1h pour l'obtention de l'état réduit de Nickel et palladium. Enfin on chauffe la solution support /précurseur à 90°C pour éliminer le chlore restant, puis le solide est filtré, récupéré et lavé par l'eau distillé et séché dans l'étuve [60].

III.1.b. Techniques de caractérisation des catalyseurs :

L'interprétation des performances d'un catalyseur et l'approche du mécanisme de l'acte catalytique nécessitent l'étude des caractéristiques physico-chimiques. Parmi les techniques employées on cite :

III.1.b.a. La Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction X constitue une méthode de choix pour identifier des structures connues ou parfois déceler et caractériser des structures nouvelles auxquelles peuvent être reliées les propriétés catalytiques. Elle permet de déterminer les paramètres de maille à partir des distances interréticulaires. Celles-ci sont déduites grâce au fichier international ASTM de la valeur de l'angle de diffraction 2θ par la loi de Bragg.

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

ou n : Nombre entier qui est l'ordre de diffraction.

λ : Longueur d'onde du faisceau incident (nm).

d_{hkl} : Distance (inter-réticulaire) .

2θ : Angle de faisceau incident par rapport au plan réticulaire.

La mesure de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction permet aussi d'évaluer la taille des cristallites d à partir de l'équation de Debye Scherrer .

$$d = \frac{0.9 \times \lambda \times C}{B \times \cos \theta}$$

Cette méthode n'est applicable qu'aux échantillons bien cristallisés et de dimensions variant de 3 à 100 nm, suivant les caractéristiques de l'appareillage .

Le principe de la technique de diffraction X consiste à irradier l'échantillon par un faisceau de rayons X monochromatiques de longueur d'onde λ . Après interaction rayonnement-matière, le matériau devient lui-même source de rayonnements diffractés qui sont collectés par un détecteur sous forme d'intensités .

Les spectres de diffraction $I = f(\theta)$ ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre de marque Expert Proanalytical . Detector RTMS , de l'université de Bejaia , Opérant dans les conditions de 30 mA , 40Kv et comprenant un ensemble divisé en trois parties essentielles :

- ✘ Un tube de rayons X avec anticathode de cuivre (raie $K\lambda = 1.54 \text{ \AA}$).
- ✘ Un goniomètre avec détecteur à rayons X , qui permet de mesurer les angles et l'intensité des plans réticulaires diffractés.
- ✘ Une baie de mesure électronique traitant le signal obtenu au niveau du détecteur .

L'enregistrement du diffractogramme de l'échantillon analysé est porté en fonction de sa position donnée par la valeur 2θ [61].



Figure II-7 : Vue schématique du montage de la DRX

III.2. Méthodologie :

III.2.1. Test catalytique :

La réaction choisie pour tester les propriétés catalytiques (activité et sélectivité) des catalyseurs préparés, est l'hydrogénation de p-chloronitrobenzène, cette réaction permettra d'identifier les catalyseurs capables d'hydrogéner de manière sélective une double liaison sans affecter le noyau aromatique. Les protocoles opératoires sont décrits dans le paragraphe ci-dessous.

III.2.1.a. Mode opératoire:

Les tests catalytiques sont réalisés dans un réacteur parfaitement agité à double paroi, à pression atmosphérique, dans un domaine de température qui varie entre 28°C et 32°C, la charge catalytique est de 0.1g, la vitesse d'agitation est fixée à 500tr/min avec un volume réactionnel de 350ml. Le réactif et l'étalon interne sont introduits à des concentrations de 0.1 et $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l respectivement, puis on fait passer le gaz inerte (argon) pendant 15 min pour le barbotage afin d'éliminer l'air présent à l'intérieur. Puis on passe l'hydrogène pendant 4h, cet instant correspond un temps zéro de la réaction. Finalement, on fait des prélèvements de 1 ml de la phase liquide à l'aide d'une seringue. Ce prélèvement est effectué après chaque intervalle de temps désigné .Les

échantillons sont analysés par chromatographie en phase gazeuse (CPG) afin de suivre la cinétique de la réaction.

Les catalyseurs et les milieux réactionnels testés sont présentés à l'annexe N :1

III.3. Dispositif expérimentale :

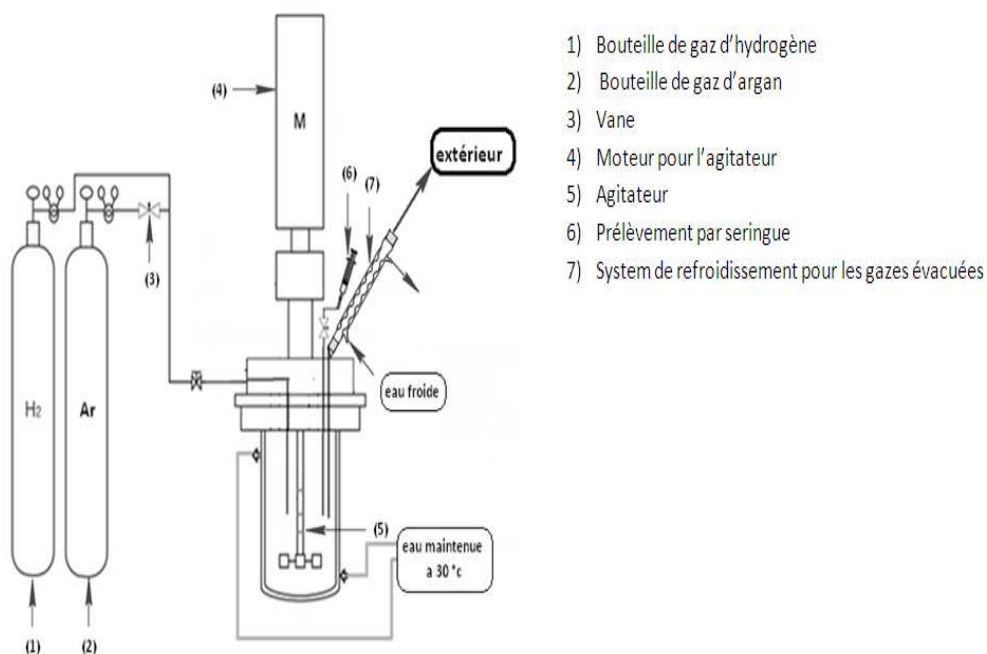


Figure II-8 : Schéma du montage de test catalytique

III.4. La chromatographie en phase gazeuse :

III.4.1. Principe :

C'est une technique qui a été perfectionnée et permet à partir d'échantillons très réduits, de séparer les constituants des mélanges très complexes contenant jusqu'à 200 composés analogues, soit par partage soit par adsorption, elle présente toutefois des limites, car elle nécessite que l'échantillon soit en phase gazeuse. Elle est donc applicable uniquement à des matériaux volatils. Cette catégorie inclue toutefois des substances ayant une pression de vapeur non négligeable à des températures pouvant atteindre 400°C. La condition de volatilité de l'échantillon signifie que des substances non polaires sont généralement plus faciles à séparer que des substances polaires

et que les composés ioniques ne peuvent pas traverser la colonne de CPG. La technique ne concerne donc qu'environ 20% des produits chimiques connus.

III.4.2. Appareillage :

Un chromatographe est constitué en première approximation de trois organes essentiels :

- L'injecteur.
- Le détecteur.
- La colonne.

L'appareillage est schématisé sur la figure ci-dessous :

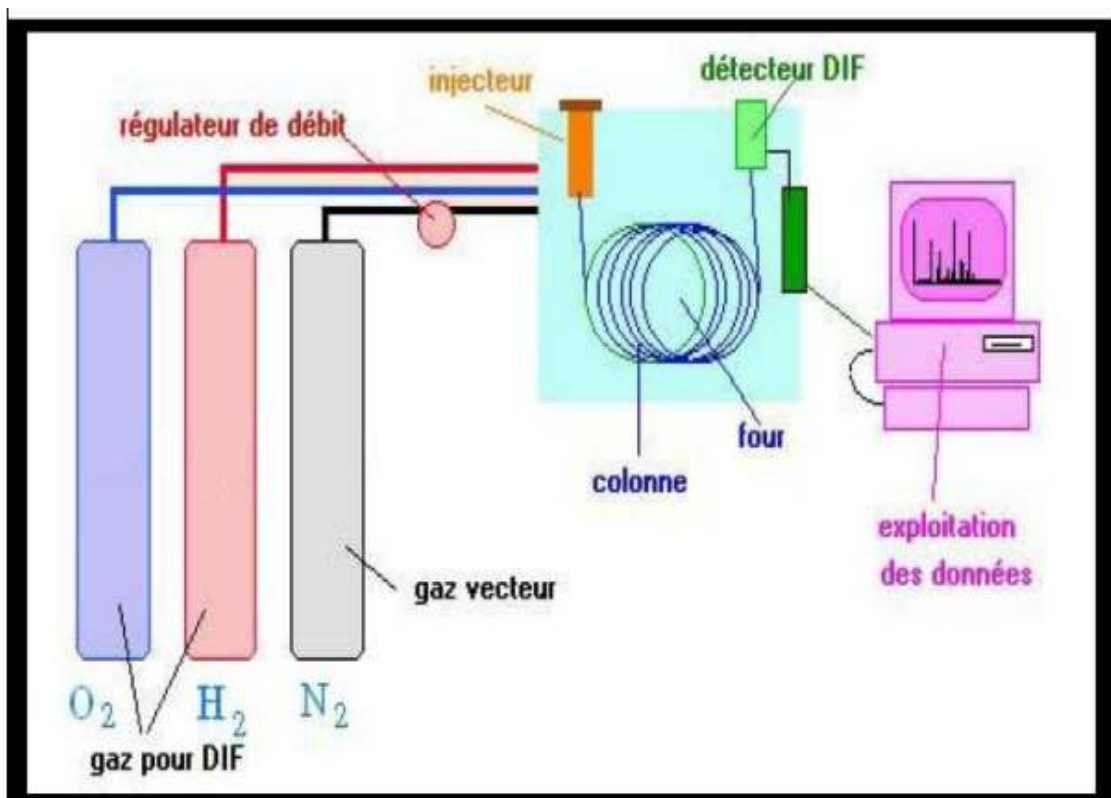


Figure II-9 : Schéma d'un chromatographe en phase gazeuse

III.4.3. Conditions d'utilisation de la CPG :

L'analyse des produits de transformation du p-chloronitrobenzène est réalisée par chromatographie en phase gazeuse. Le chromatographe utilisé est un CPG SHIMADZU type GC-17A, muni d'un détecteur à ionisation de flamme FID et d'une colonne capillaire avec une phase stationnaire de 25m de longueur [62].

La séparation des produits de la réaction est résumée sur le tableau I-4 :

Tableau I-4 : Conditions d'utilisations de l'appareillage de CPG

Colonne	FS-CW 20M-CB-0.25 Longueur 25m ID 0.1mm OD 0.38mm
Détecteur	FID (251)
Gaz vecteur	N ₂
Débit du gaz vecteur	15ml/mn
Volume de l'injecteur	0.5µl
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 ce qu'elle atteigne 199°C
Programme de pression	La pression est augmentée de 41 mPa à 81 mPa avec une montée de 3mPa/s puis maintenue pendant 6mn
Splitte	1.6

III.5. Principe de l'étalonnage :

L'étalonnage s'effectue en deux étapes :

- ✘ La première étape consiste à injecter chaque produit seul pour déterminer son temps de rétention.
- ✘ La deuxième étape consiste à préparer divers mélanges de différentes compositions des constituants qui doivent être bien séparés par la colonne qui est utilisé dans les même conditions que celles utilisés pour analyser les produits de la réaction.

On traçant le graphe $C_i/C_{si} = f(S_i/S_{si})$, La pente $\text{tg } \epsilon$, nous donne le facteur de réponse de chaque produit et réactif et par conséquent, on peut calculer la concentration C_i .

III.6. La cinétique chimique :

La vitesse d'une réaction chimique est la mesure de la concentration ou de la pression d'une substance en fonction du temps. L'analyse des vitesses de réaction est importante pour plusieurs raisons. La vitesse de réaction dépend de :

- Concentrations des réactifs qui font que généralement la réaction se produit à un rythme plus rapide s'ils sont soulevés par des collisions.
- Surface disponible pour le contact entre les réactifs, en particulier les solides, dans les systèmes hétérogènes. La plus grande surface conduit à des vitesses de réaction plus élevées.
- La pression qui, en augmentant diminue le volume entre les molécules. Cela va augmenter la fréquence des collisions entre des molécules.
- L'énergie d'activation, qui est définie comme la quantité d'énergie requise pour faire démarrer la réaction. une énergie d'activation plus élevée implique que les réactifs ont besoin de plus d'énergie que pour démarrer une réaction avec une énergie d'activation plus faible.
- La présence ou l'absence d'un catalyseur. Les catalyseurs sont des substances qui modifient le trajet (mécanisme) d'une réaction, qui à son tour augmente la vitesse d'une réaction en

abaissant l'énergie d'activation de la réaction. Un catalyseur n'est pas détruit ou modifié au cours d'une réaction, de sorte qu'il peut être utilisé à nouveau [63].

III.7. La cinétique des réactions catalysées de manière hétérogène :

La cinétique des réactions homogènes, à l'exception de réactions en chaîne et des réactions de radicaux libres, peuvent être exprimées en termes de taux d'expressions simple du type

$$(-r_A) = kC_A^m C_B^n$$

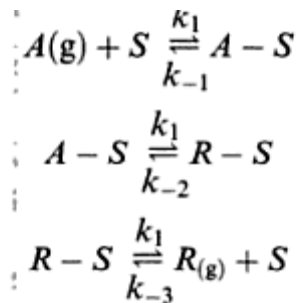
Où m et n sont les ordres respectifs de la réaction par rapport aux réactifs A et B, C_A et C_B sont les concentrations des réactifs.

III.8. Modèle de LANGMUIR HINSHELWOOD :

III.8.1. Réaction unimoléculaire simple :

Considérons la réaction réversible $A(g) \rightleftharpoons R(g)$.

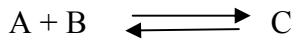
A (g) et R (g) sont des espèces en phase gazeuse, Bien que la réaction prend place à la surface du catalyseur. A est le premier adsorbé sur la surface où il réagit pour former R sous la forme adsorbé. Finalement le R adsorbé pénètre dans l'espace gazeux, Selon cette expression la réaction se déroule dans l'ordre des trois étapes ci-dessous.



Où S = la surface de site, A-S et R-S sont des espèces adsorbées. Si p_A , p_r sont les pressions partielles en phase gazeuse de A et R respectivement, θ_A , θ_R sont les fractions de surface recouverte de A et R respectivement, Et θ_S et la surface des sites actifs, la vitesse de chaque étape peut être écrite [64]

$$\begin{aligned}
 r_1 &= k_1 p_A \theta_S - k_{-1} \theta_A \\
 r_2 &= k_2 \theta_A - k_{-2} \theta_R \\
 r_3 &= k_3 \theta_R - k_{-3} p_R \theta_S
 \end{aligned}$$

III.8.2. Réaction bimoléculaire :



On se limitera ici au cas d'une réaction superficielle limitante. Quatre mécanismes sont possibles selon que la réaction superficielle fait intervenir A et B chimisorbés sur les mêmes sites (a), Ou sur des sites différents (b) ou que seul A et B sont chimisorbés, L'autre réactif venant de la phase fluide. Des équations cinétiques différentes sont trouvées pour chacun des mécanismes (voir ci-dessous pour les vitesses initiales r_0) :

$$a) \quad r_0 = \frac{k_s K_A K_B P_{A0} P_{B0}}{(1 + K_A P_{A0} + K_B P_{B0})^2}$$

$$b) \quad r_0 = \frac{k_s K_A K_B P_{A0} P_{B0}}{(1 + K_A P_{A0})(1 + K_B P_{B0})}$$

$$c) \quad r_0 = \frac{k_s K_A P_{A0} P_{B0}}{1 + K_A P_{A0}}$$

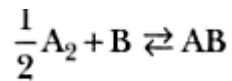
$$d) \quad r_0 = \frac{k_s K_B P_{A0} P_{B0}}{1 + K_B P_{B0}}$$

La comparaison de ces expressions mises sous forme linéaire : r_0 en f(p_a) à p_{B0} constant (ou inversement) permet de choisir le mécanisme qui rend le mieux compte des résultats expérimentaux [65].

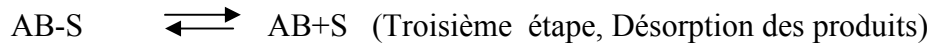
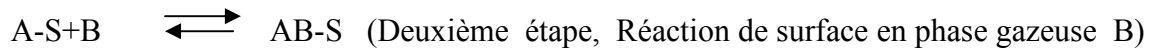
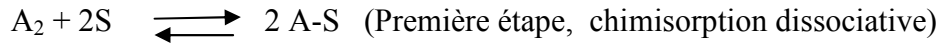
III.9. Modèle d'ELEY READEL :

Un cas particulier du model de LHHW se produit lorsque la réaction de surface comprend la réaction entre une espèce adsorbée et un composant dans la phase gazeuse. Ceci est équivalent à une molécule en phase gazeuse sur l'adsorption d'une espèce précédemment adsorbées. Ce type de mécanisme est appelé un mécanisme de ELEY-RIDEAL.

Considérons la réaction :



Un mécanisme possible d'ELEY-RIDEAL est donné ci-dessous :



On suppose que l'étape soit une réaction de surface. La vitesse globale de la réaction peut alors être exprimée sous la forme :

$$(-R_{A_2}) = k_s \Theta_A C_B - k_{-s} \Theta_{AB}$$

En supposant que l'adsorption des étapes 1 et 3 est en équilibre donne [66]:

$$\Theta_A = \sqrt{K_A C_{A_2}} \Theta_V \quad , \quad \Theta_{AB} = K_{AB} C_{AB} \Theta_V$$

$$\text{où } \Theta_V = \frac{1}{1 + \sqrt{K_A C_{A_2}} + K_{AB} C_{AB}}$$

Chapitre IV

Résultat et Discussions

IV.1. Caractérisation des catalyseurs

IV.1.a. Etude de la DRX :

La diffraction des rayons X a été utilisée pour caractériser la structure de catalyseur commercial 5Pd/C et le catalyseur bimétallique 3%Pd-2%Ni/C, les diffractogrammes X des catalyseurs avec différents teneurs en palladium et nickel sont présentés dans la figure II-9

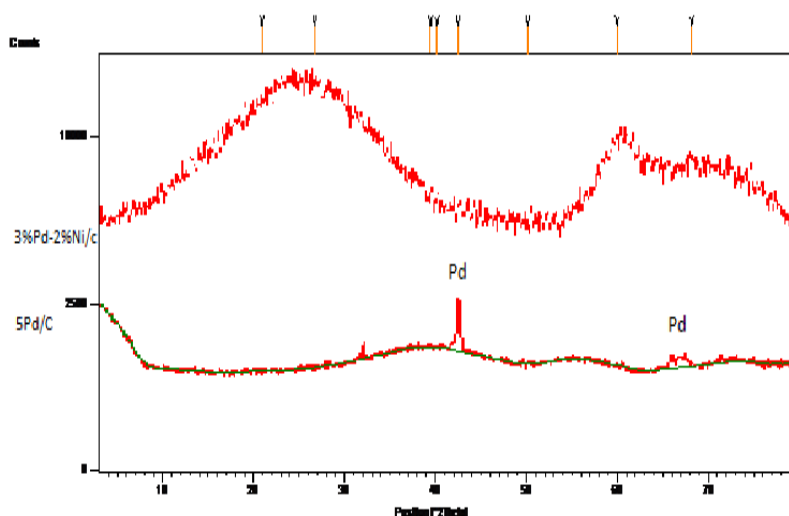


Figure III-1 : Diffractogrammes des rayons X des catalyseurs 3%Pd-2%Ni et 5Pd/C

Nous remarquons dans le catalyseur bimétallique qu'il ait une absence des pics associés à toute phase cristalline, donc le catalyseur est considéré comme amorphe. Tandis que dans le catalyseur commercial nous voulions confirmer la présence de palladium dans notre catalyseur, nous avons pu associer à deux pics qui sont caractéristiques de la structure cubique à faces centrées (cfc) du palladium, les pics apparaissent dans les positions $2\theta = 40.27^\circ$ et $2\theta = 68.24$ pour les plans atomique suivant $\{0, 1,1\}$ et $\{2, 2,0\}$ [67].

IV.1.b. Chromatographie en phase gazeuse :

IV.1.b.1. Absence de limitations diffusionnels :

Avant d'aborder l'étude cinétique proprement dite de la réaction, il convient de s'assurer que les vitesses calculées ne sont pas limitées par les phénomènes de diffusion interne ou externe.

Puisque on 'a travaillé avec une vitesse d'agitation de 500 tr/min, donc on est dans le régime physique qui est déterminé par l'acte catalytique.

IV.1.b.2. Séparation et identification des produits de la réaction :

La technique de la chromatographie en phase gazeuse est fréquemment utilisée pour la séparation et l'identification des produits organiques de la réaction. Les réactifs et les produits formés dans notre réaction sont :

- Le méthanol (solvant)
- Le butanol (standard interne)
- Le p-chloronitrobenzene (réactif)
- L'aniline (sous produit)
- Le p-chloroaniline (produit)

Ces constituants apparaissent à des temps de retentions différents comme le montre la figure 10 et le tableau I-5

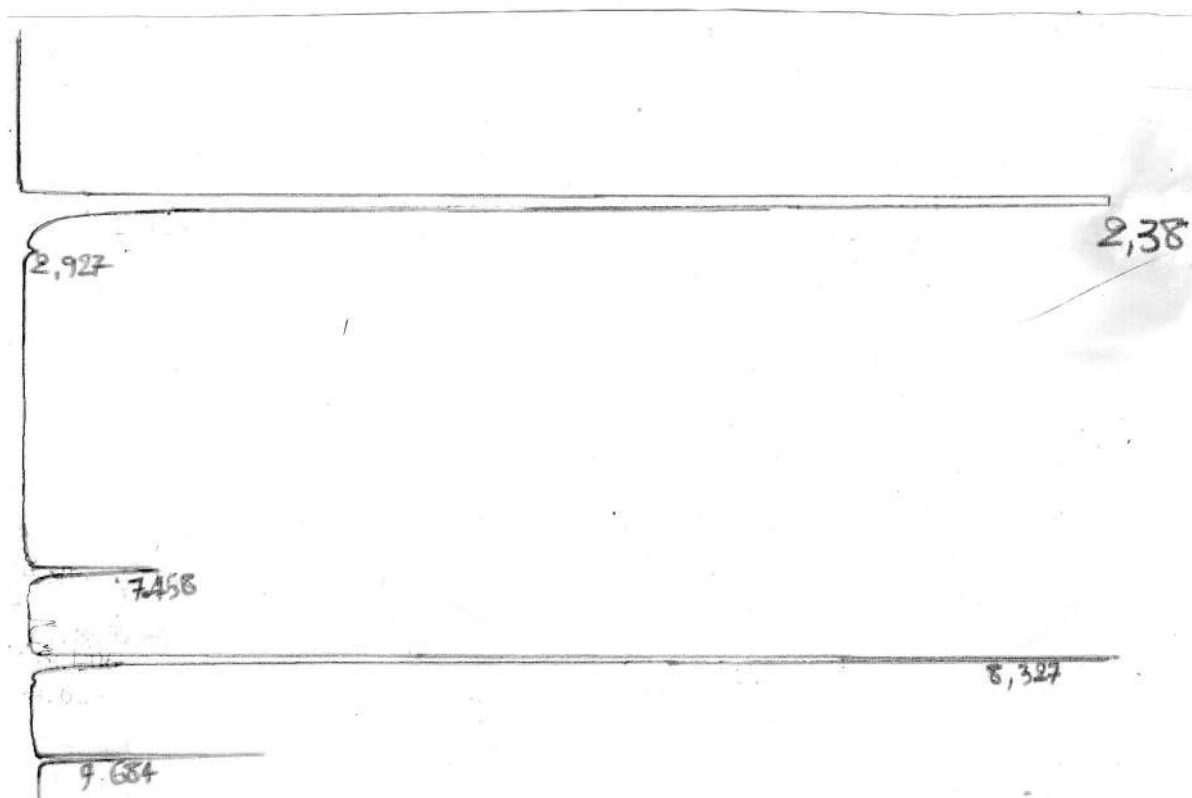


Figure III-2 : Chromatogramme des produits de la réaction d'hydrogénation du p-chloronitrobenzène

Tableau I-5 : Temps de rétention des différents constituants du mélange réactionnel.

Constituants	Temps de rétention (min)
Méthanol	2,38
Butanol	2,92
Aniline	7.45
P-chloronitrobenzène	8.32
P-choloroaniline	9.68

IV.2. Calcul des facteurs de réponses :

Pour calculer les facteurs de réponses il faut d'abord tracer la courbe d'étalonnage pour calculer la concentration de chaque échantillon en traçant $C_i/C_{Si} = f(S_i/S_{Si})$

Où :

C_i : Concentration du constituant à doser.

C_{Si} : Concentration du standard interne

S_i : Surface de pic du constituant à doser.

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

Les facteurs de réponses sont déduits par les tangentes de trois graphes

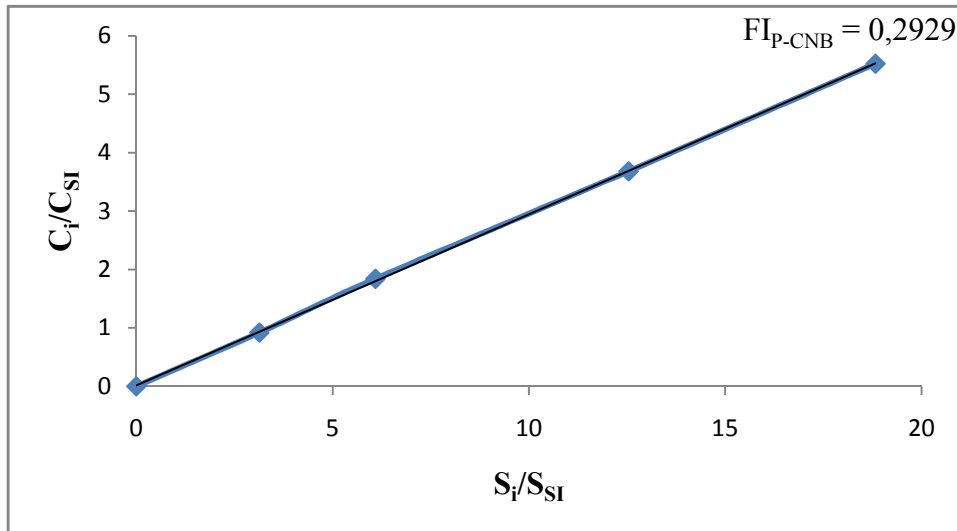


Figure III-3 : Facteur de réponse du p-chloronitrobenzène

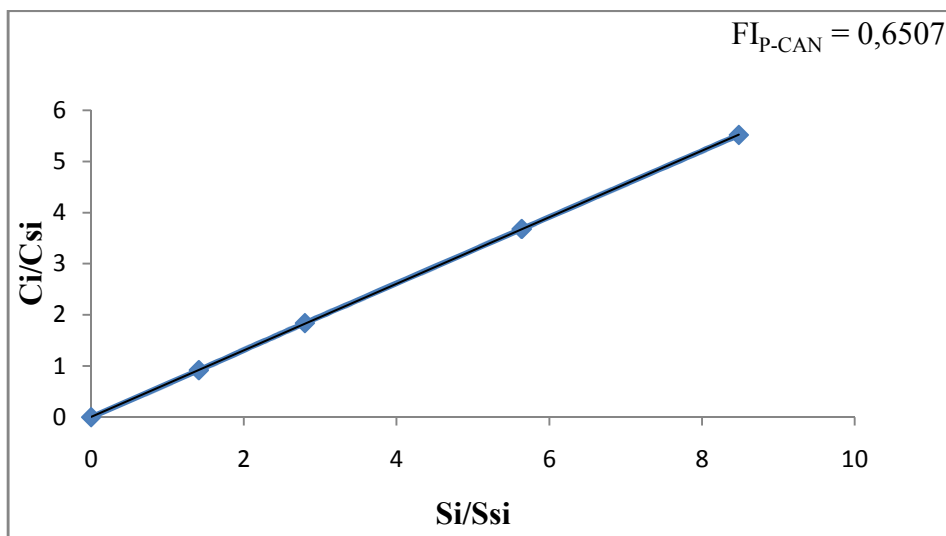


Figure III-4 : Facteur de réponse du p-chloroaniline

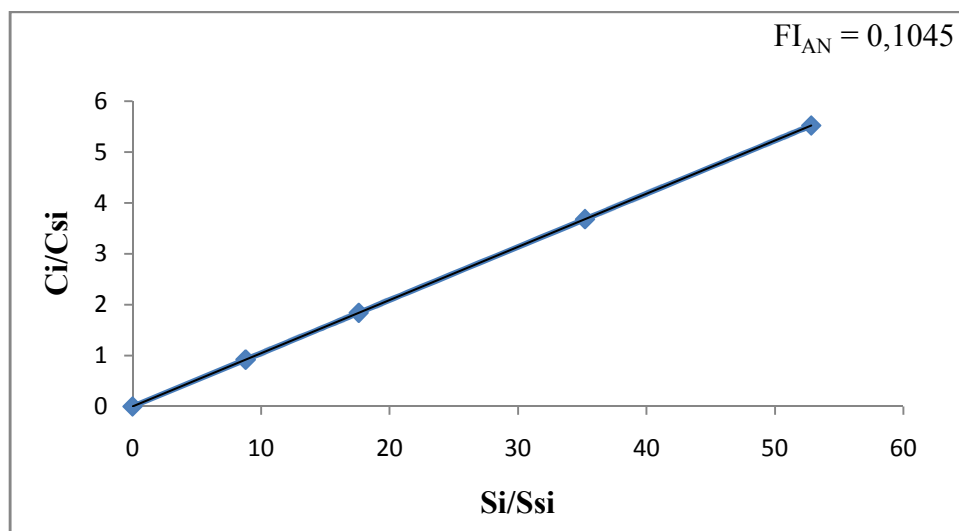


Figure III-5 : Facteur de réponse de l'aniline

Ces facteurs sont donc d'une grande importance puisqu'ils permettront de calculer par la suite, toutes les concentrations des produits et des réactifs en fonctions du temps de la réaction à partir des surfaces des pics des chromatogrammes.

IV.3. Calculs les concentrations des produits et réactifs :

Les concentrations des produits et réactifs sont calculées par la relation suivante

$$C_i =$$

$$\frac{F_i \times S_i \times C_{si}}{S_{si}}$$

IV.4. L'influence des différents promoteurs sur la réaction d'hydrogénation du p-chloronitrobenzène :

Nous avons d'abord suivi l'évolution de la transformation du p-chloronitrobenzène au cours du temps. Différents paramètres ont été étudiés pour améliorer la sélectivité, à savoir l'ajout de l'eau, l'ajout métallique, l'ajout de NaOH, l'effet de la charge métallique, l'effet de la concentration et l'effet de solvant.

IV.4.1. Effet de la concentration sur la cinétique de la réaction :

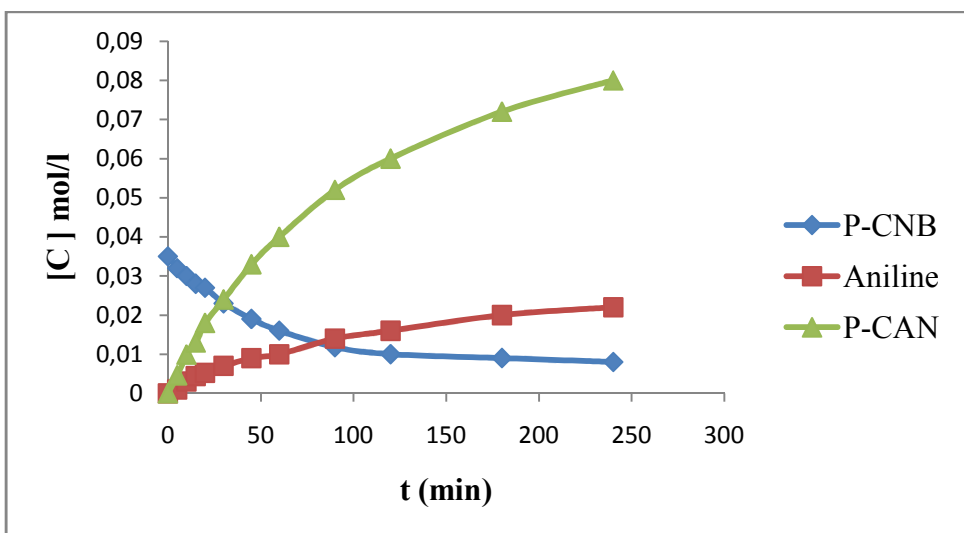


Figure III-6 : Cinétique de réaction d'hydrogénation du p-chloronitrobenzène sur 5Pd/C [0.035M] dans méthanol

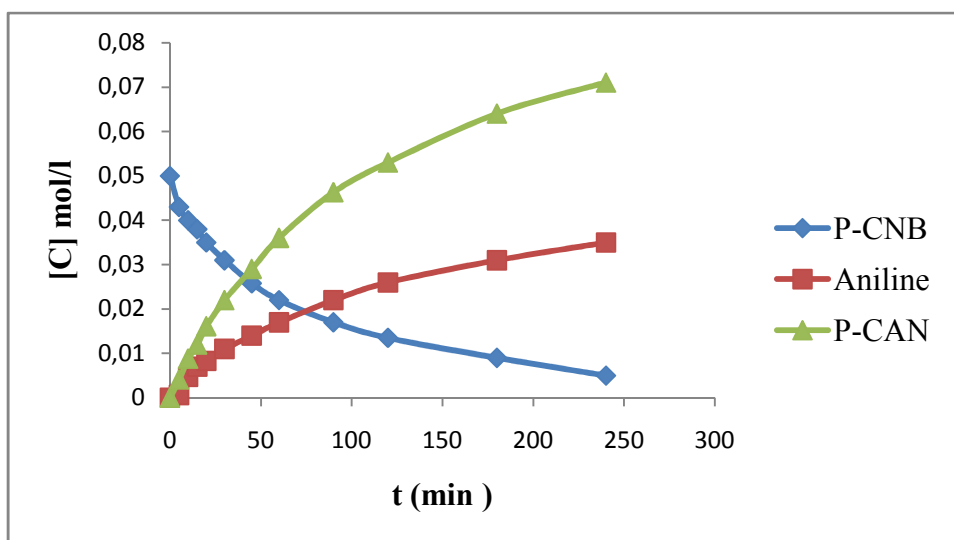


Figure III-7 : Cinétique de réaction d'hydrogénation du p-chloronitrobenzène sur 5Pd/C [0.05M] dans méthanol

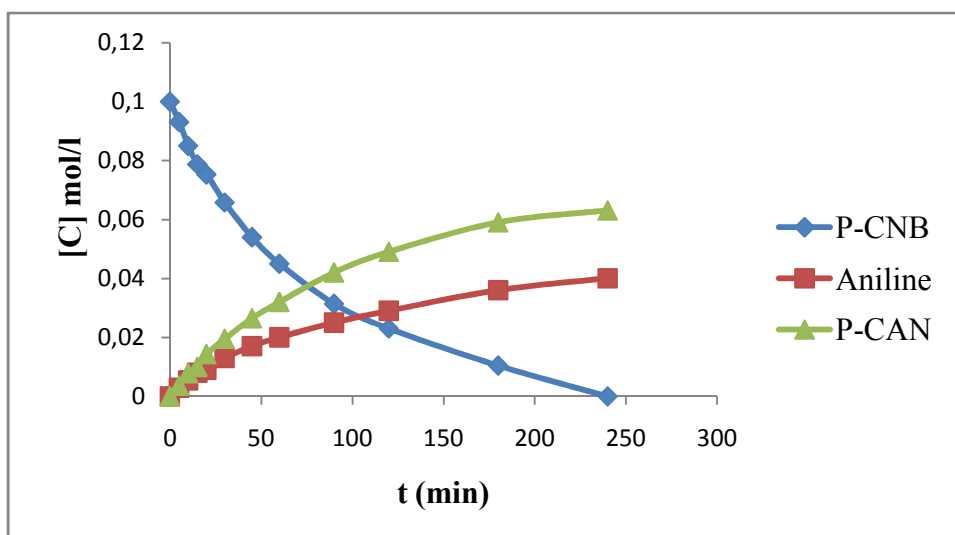


Figure III-8 : Cinétique de réaction d'hydrogénation du p-chloronitrobenzène sur 5Pd/C [0.1M] dans méthanol

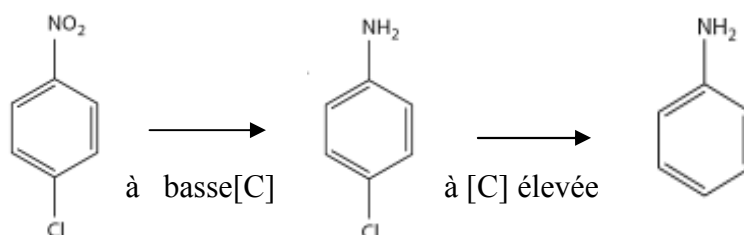


Figure III-9: illustrations schématisées de l'influence de la concentration sur la cinétique de la réaction

Les figures III-6, III-7, III-8 montrent l'effet de la concentration sur la cinétique de réaction avec le catalyseur commercial 5Pd/C.

Il a été montré que l'augmentation de la concentration de 0.035 à 0.1M abaisse la sélectivité en p-chloroaniline de 83 à 70%. Ceci suggère qu'à des concentrations plus élevées les processus réactionnels successifs peuvent avoir lieu. Comme le montre la figure III-5 [68].

IV.4.2. Effet du solvant sur la cinétique de la réaction :

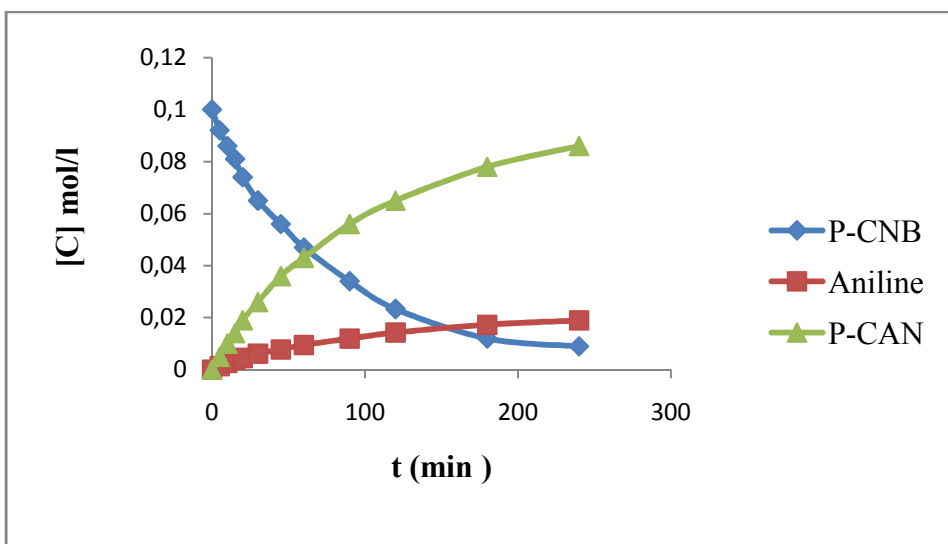


Figure IV-1 : Cinétique de réaction d'hydrogénation du p-chloronitrobenzène sur 5Pd/C [0.1M] dans l'éthanol

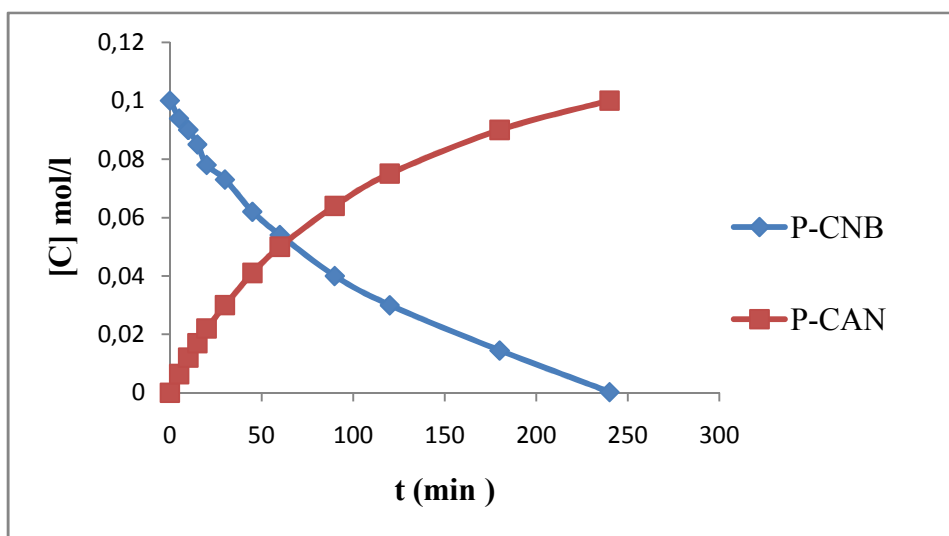


Figure IV-2 : Cinétique de réaction d'hydrogénation du p-chloronitrobenzène sur 5Pd/C [0.1M] dans le cyclohexane.

Les figures IV-1, IV-2 montrent l'effet du solvant sur la cinétique de réaction d'hydrogénation du p-chloronitrobenzène avec le catalyseur 5Pd/C, et une concentration de 0.1M.

Quand le p-chloronitrobenzène est hydrogéné dans le méthanol comme solvant à la température ambiante et à pression atmosphérique sur Pd/C, les principaux produits sont l'aniline et l'acide chloridrique. Cependant, si le méthanol est remplacé par l'éthanol, la réaction devient sélective

vis-à-vis du p-chloroaniline à 88.3%. Enfin le solvant cyclohexane donne exclusivement le p-chloroaniline avec une sélectivité de 100%.

La polarité du solvant affecte d'une manière importante la solvataion, améliore ainsi la force d'adsorption des constituants sur le solide. Ainsi, le processus d'hydrogénation s'affaiblit en faveur de l'adsorption [69]

IV.4.3. Effet de l'ajout de l'eau sur la cinétique de la réaction :

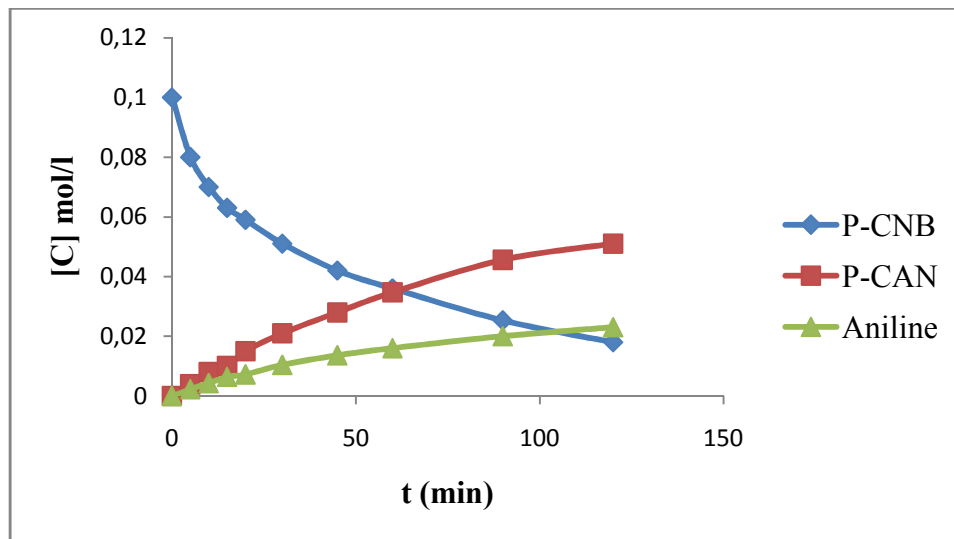


Figure IV-3 : Cinétique de réaction d'hydrogénation du p-chloronitrobenzène sur 5Pd/C [0.1M] + 1% H₂O dans le méthanol

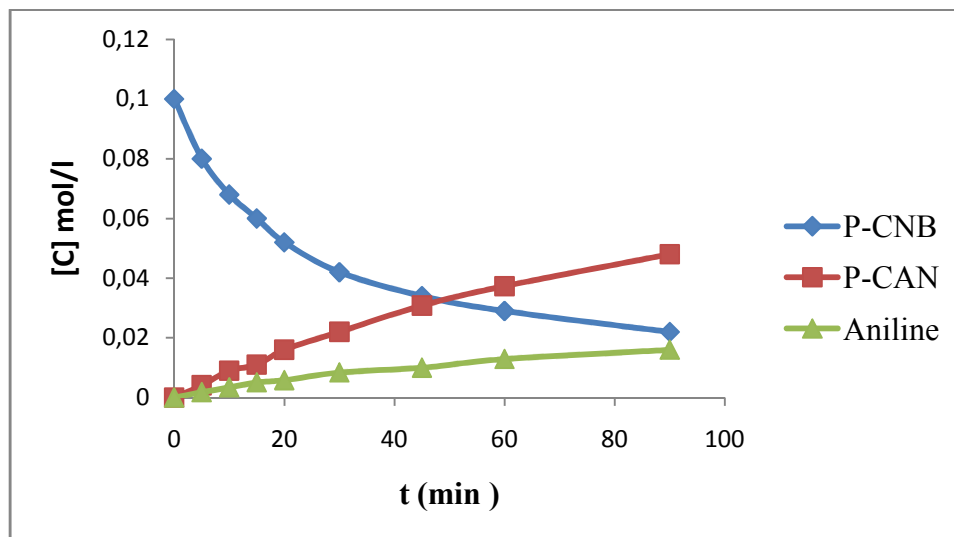


Figure IV-4 : Cinétique de réaction d'hydrogénation du p-chloronitrobenzène sur 5Pd/C [0.1M] + 1.42% H₂O dans le méthanol

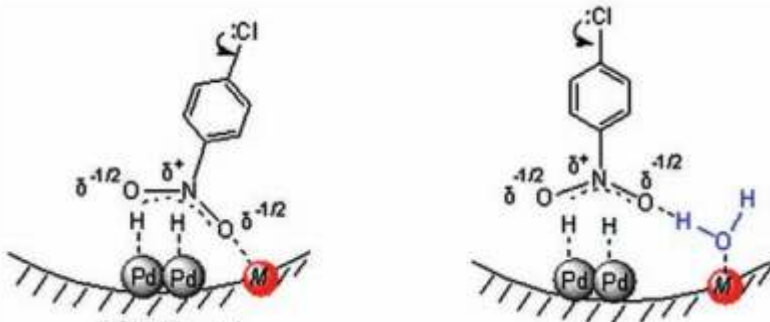


Figure IV-5 : illustrations schématisées de l'ajout de l'eau sur la cinétique de la réaction

Les figures IV-3, IV-4 montrent l'effet de l'ajout de l'eau sur la cinétique de réaction avec le catalyseur commercial 5Pd/C.

Avec du méthanol en tant que solvant, nous avons remarqué que l'ajout de l'eau peut favoriser l'hydrogénation du p-chloronitrobenzène. L'hydrogénation sélective du p-chloronitrobenzène dans un mélange du solvant et l'eau a été encore étudiée en faisant varier le pourcentage en volume d'eau, étant donné que la solubilité du p-chloroaniline est très faible dans l'eau (0.0153g dans 100g de H₂O). Le pourcentage en volume d'eau dans le milieu réactionnel a été limité de 1 à 1.42%. La sélectivité du p-chloroaniline était 70% sans l'ajout d'eau. Cependant, quand 1% de méthanol a été remplacé par l'eau, la sélectivité du p-chloroaniline augmentera évidemment à 76%. La réaction se termine à 120 min, tandis que la réaction s'arrête à 90 min avec une sélectivité de 81.6 % en p-chloroaniline lorsque la composition en eau passe à 1.42% [70].

Lors de l'ajout de quelque goutte d'eau au milieu réactionnel, Ceci nous conduisant à la formation de film d'eau sur la surface du catalyseur. Les films d'eau peuvent abaisser les réactions secondaires vers des sous-produits, et favoriser la désorption du p-chloroaniline, du point de vue de l'effet électronique, Les molécule d'eau modifient préférentiellement l'activité catalytique avec l'interaction avec le groupement NO₂, ce qui favorise la formation du p-chloroaniline [71].

IV.4.4. Effet de l'ajout de NaOH sur la cinétique de la réaction :

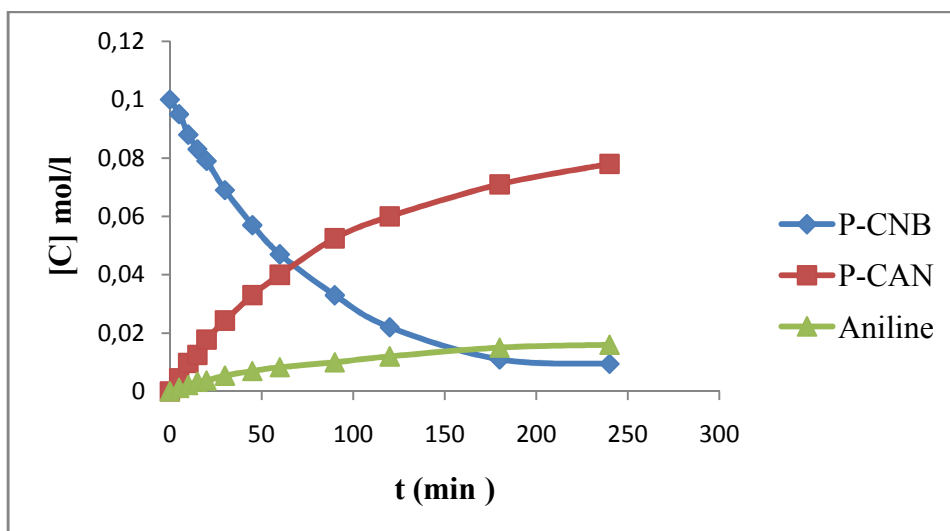


Figure IV-6 : Cinétique de réaction d'hydrogénation du p-chloronitrobenzène sur 5Pd/C [0.1M] + 0.5g de NaOH dans le méthanol

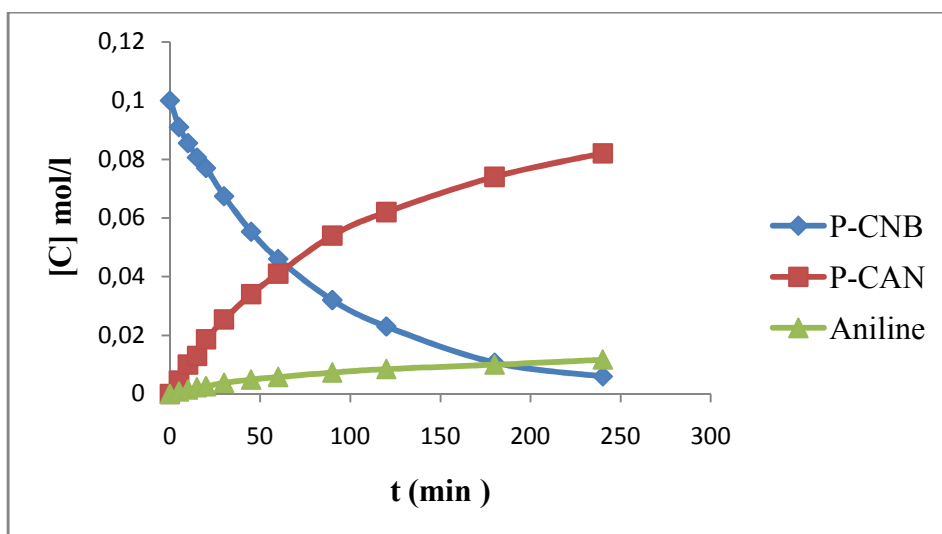


Figure IV-7 : Cinétique de réaction d'hydrogénation du p-chloronitrobenzène sur 5Pd/C [0.1M] + 0.15g de NaOH dans le méthanol

Les figures IV-6, IV-7 montrent l'effet de l'ajout de NaOH sur la cinétique de réaction avec le catalyseur commercial 5Pd/C.

Pour réduire la deshalogénéation et d'augmenter la sélectivité en p-chloroaniline, l'effet de la concentration de NaOH dans l'hydrogénation du p-chloronitrobenzène a été étudiée en faisant varier la concentration de NaOH dans une plage de 0.01 à 0.0357 mol/l, en maintenant les

paramètres constantes de la réaction. Avec une augmentation de la concentration du NaOH de 0.01 à 0.0357 mol/l, la sélectivité en p-chloroaniline a également augmenté, de 87.5 à 91.2%.

IV.4.5. Effet de la charge métallique sur la cinétique de la réaction :

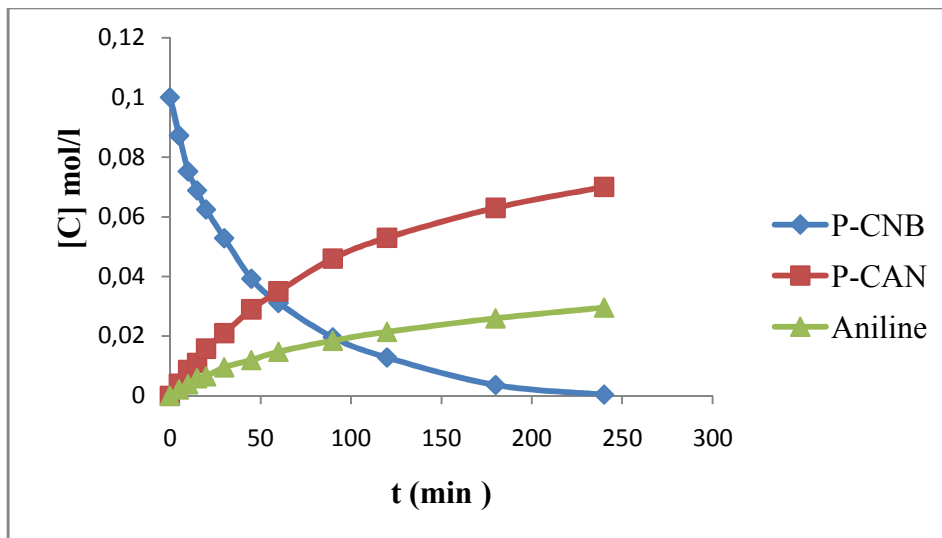


Figure IV-8 : Cinétique de réaction d'hydrogénation du p-chloronitrobenzène sur 3%Pd-2%Ni/C [0.1M] dans le méthanol

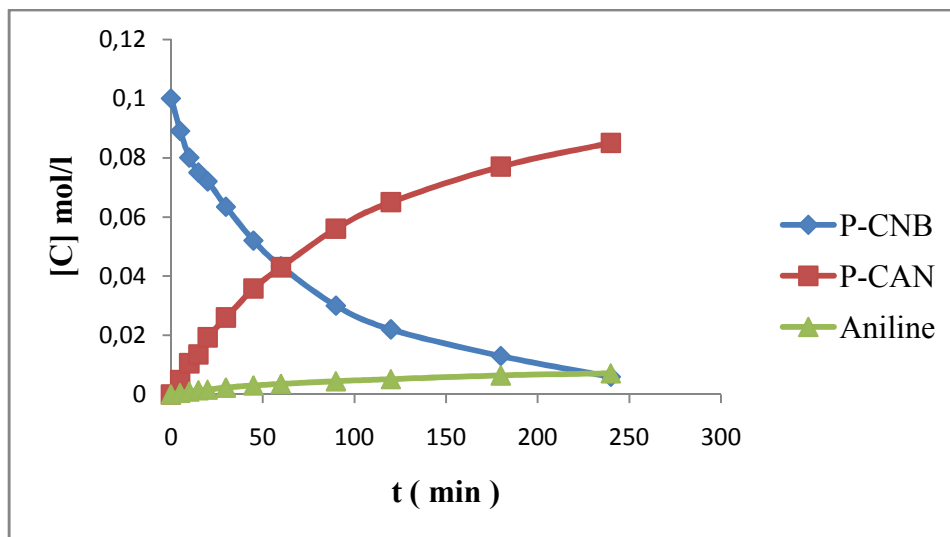


Figure IV-9 : Cinétique de réaction d'hydrogénation du p-chloronitrobenzène sur 2%Pd-3%Ni/C [0.1M] dans le méthanol

Les figures IV-8 et IV-9 montrent l'effet de la charge métallique sur la cinétique de réaction avec le catalyseur commercial 5Pd/C.

Le catalyseur 3%Ni-2%Pd/C est plus sélectif que 3%Pd-2%Ni. Cela est dû à la capacité du nickel pour accéder à des degrés d'oxydation de 0, +1, +2, +3, et +4, permettant un transfert d'électrons unique pour les intermédiaires réactionnels. D'autre part, le palladium est limité à des degrés d'oxydation de 0 ou +2. Cela a des implications profondes sur la sélectivité qui apparemment, nécessite des taux d'oxydation plus élevés [72].

I.V.4.6. Effet de la nature du catalyseur sur la vitesse de réaction :

Les vitesses spécifiques sont présentées à la Figure IV.9, les catalyseurs préparés semblent avoir une activité comparable à la référence. Le catalyseur 3%Pd-2%Ni/Cp semble être plus actif que les autres catalyseurs.

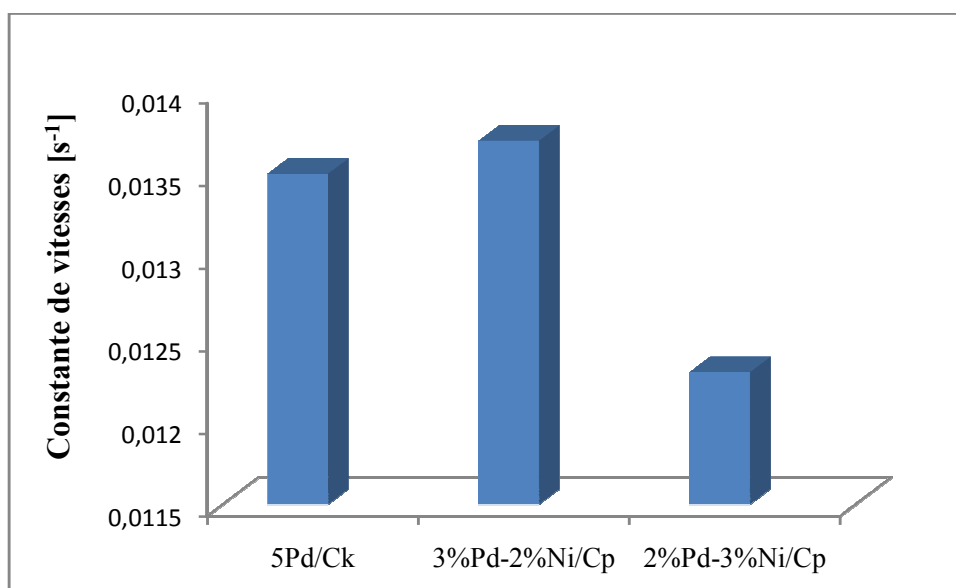


Figure V-1 : Effet des catalyseurs sur la constante de vitesse de la réaction

I.V.5. Réaction d'hydrogénation du p-chloronitrobenzène :

L'hydrogénation du p-chloronitrobenzène sur Pd déposé sur charbon actif en phase liquide dans du méthanol à 30°C a été précédemment étudiée sous la direction de M^{me} Bouchenafa [58]. Il est noté que les résultats expérimentaux sont reproductibles.

L'activité catalytique en termes de conversion et de sélectivité des catalyseurs a été étudiée dans la réaction d'hydrogénation du p-chloronitrobenzène. La figure V-2 montre la conversion du p-chloronitrobenzène en fonction du temps sur les catalyseurs mono et bimétallique. La figure V-1 montre La sélectivité en p-chloroaniline en fonction du temps. L'activité catalytique du

catalyseur bimétallique est supérieure à celle de catalyseur monométallique même à très petite quantité de palladium. Le catalyseur 3%-2%Ni/C à la vitesse de réaction la plus grande, et atteint 90% de conversion à 240 min. Les résultats ont démontrés que le catalyseur Pd-Ni/C peut avoir l'avantage de ces deux métaux, qui se résume en forte activité de Palladium, et la forte sélectivité de nickel.

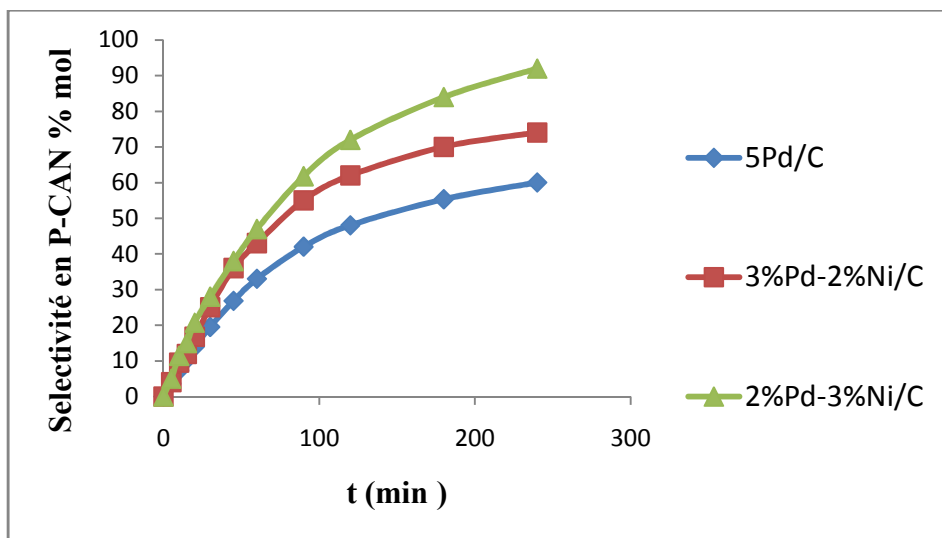


Figure V-2 : La sélectivité des catalyseurs en fonction du temps

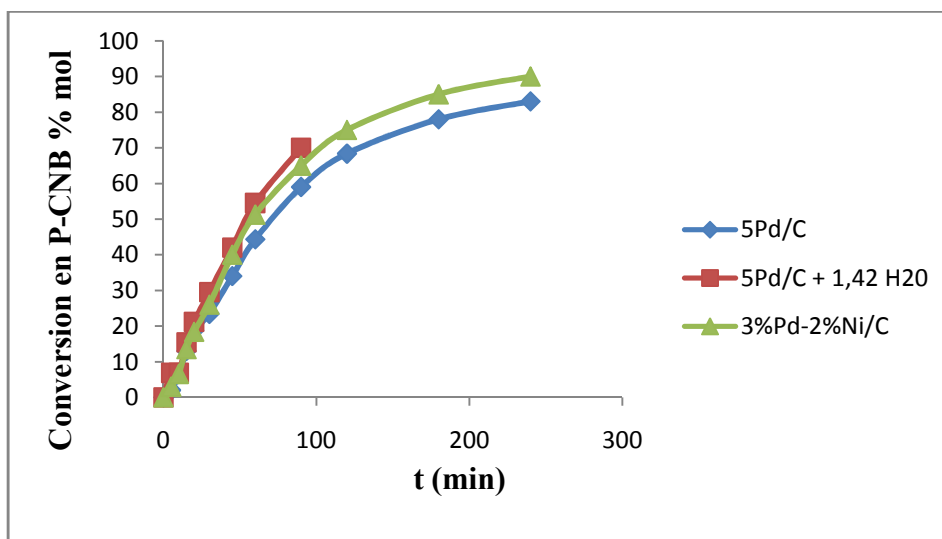


Figure V-3 : La conversion des catalyseurs en fonction du temps

I.V.6. La conversion et la sélectivité de chaque produit ont été calculées comme suit :

$$C_{P-CNB} (\%) = [1 - C_{P-CNB} / (C_{AN} + C_{P-CNB} + C_{P-CAN})] \times 100.$$

$$S_{AN} (\%) = [(C_{AN}) / (C_{AN} + C_{P-CNB} + C_{P-CAN})] \times 100.$$

$$S_{P-CAN} (\%) = [(C_{P-CAN})/C_{AN} + C_{P-CNB} + C_{P-CAN}] \times 100.$$

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant:

Tableau I-6 : Conversion du réactif et sélectivité du produit pour les différents milieux réactionnels

Catalyseurs	Sélectivité en produit (%mol)		Conversion du Réactif (%mol)
	Aniline	p-CAN	p-CNB
Test CH ₃ COOH [0.1M] 5Pd/C	30	70	83
Test CH ₃ COOH [0.05M] 5Pd/C	25	75	30
Test CH ₃ COOH [0.035M] 5Pd/C	17	83	20
Test CH ₃ COOH + 1% H ₂ O 5Pd/C	24	76	67
Test CH ₃ COOH + 1.42% H ₂ O 5Pd/C	19.4	81.6	60
Test CH ₃ COOH + 0.5 g NaOH 5Pd/C	12.5	87.5	88
Test CH ₃ COOH + 0.15 g NaOH 5Pd/C	8.8	91.2	85
Test C ₂ H ₅ OH 5Pd/C	11.7	88.3	44.3
Test CH ₃ COOH 3%Pd,	22.2	77.8	90

2%Ni/C			
Test CH ₃ COOH 2%Pd, 3%Ni/C	5.4	94.6	80
Test C ₆ H ₁₂ 5Pd/C	0	100	81.3

IV.7. Cinétique de la réaction d'hydrogénation :

On pourrait calculer la constante de vitesse pour chaque catalyseur de la réaction. Basé sur des courbes de conversion en fonction du temps, ils montrent que la réaction est d'ordre 1 par rapport à chaque réactif, la vitesse peut s'exprimer comme :

$$-r_A = kC_{A0} (1 - X_A)$$

Où k est la constante de vitesse de réaction, Son unité est s⁻¹ ; C_{A0} est la concentration initiale de réactif à l'instant t = 0 ; X_A est la conversion de A et C_A = P-chloronitrobenzène

Pour calculer la constante de vitesse k il faut accéder à la relation suivante :

$$-\ln (1-X_A) = kt.$$

Le tracé de $-\ln ((1-X_A))$ en fonction de t représente une droite dont la tangente est la constante de vitesse k.

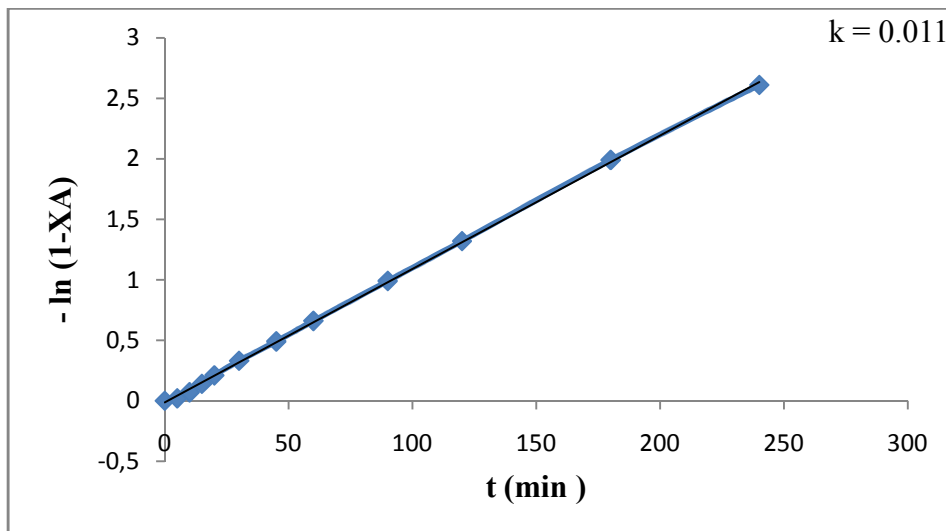
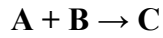


Figure V-4 : Tracé pour extraire la constante de vitesse

D'après la figure la constante de vitesse est égale à 0.011 s⁻¹

IV.8. Vérification du modèle de LANGMUIR-HINSHELWOOD :

On a une réaction bimoléculaire



$$r = k \frac{b_A C_A b_B C_B}{1 + b_A C_A + b_B C_B + b_C C_C}$$

$$r_0 = k \frac{b_A C_A b_B C_B}{1 + b_A C_A + b_B C_B} \quad (\text{Correspond à l'absence du produit})$$

Puisque la réaction est d'ordre 1, $b_B C_B \ll 1$, la relation devient :

$$r_0 = k \frac{b_A C_A}{1 + b_A C_A}$$

Pour que le modèle de LANGMUIR-HINSHELWOOD soit vérifié il faut lineariser l'équation pour qu'on obtienne une droite

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k b_A C_A} + \frac{1}{K}, \quad \text{de type } y = Ax + B, \quad \text{on trace } \frac{1}{r_0} = f\left(\frac{1}{C_A}\right)$$

Une droite de pente $\text{tg } \alpha = \frac{1}{k b_C}$, et l'ordonnée à l'origine = $\frac{1}{K}$

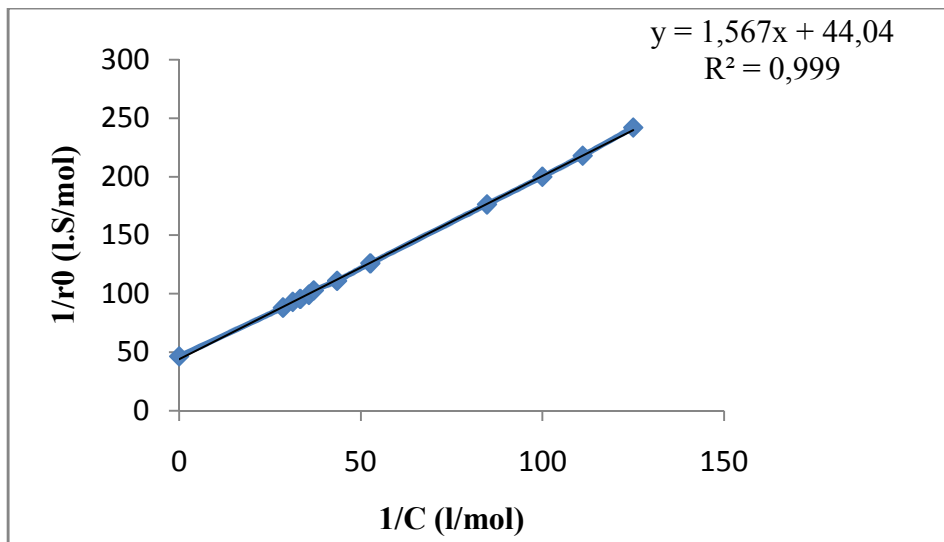


Figure V-5 : Tracé pour vérifier le modèle de LANGMUIR-HINSHELWOOD

D'après l'allure on peut dire que le modèle de LANGMUIR-HINSHELWOOD approprié pour cette réaction, et qui consiste à l'adsorption des espèces chimisorbées, puis ils réagissent, et finalement ils se désorbent.

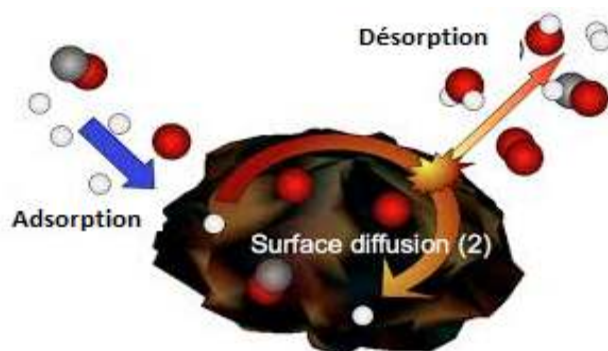


Figure V-6 : Schéma du modèle LANGMUIR HINSHELWOOD

Conclusion :

L'hydrogénation sélective de p-chloronitrobenzène en p-chloroaniline sur les catalyseurs supportés 5Pd/C, 3%Pd-2%Ni/C, 2%Pd-3%Ni/C a été étudiée, et l'effet du milieu réactionnel a été mis en évidence.

Le catalyseur bimétallique 3%Pd-2%Ni/C a été caractérisé par la diffraction des rayons X. Le catalyseur 3%Pd-2%Ni/C est amorphe ou mal cristallisé.

Le catalyseur Pd/C est semi cristalline comme l'indique le pic large $2\theta = 40^\circ$ et $2\theta = 68.24^\circ$.

L'hydrogénation effectuée sur les catalyseurs montrant qu'elle évolue plus rapidement et plus sélectivement envers le p-chloroaniline par l'ajout de quelques gouttes d'eau dans le solvant.

L'introduction de NaOH dans le milieu réactionnel améliore considérablement l'activité du catalyseur 5Pd/C.

Le cyclohexane semble être le solvant optimal de la réaction en donnant exclusivement le produit majoritaire de la réaction.

Perspectives :

Pour la suite de ce travail, nous envisageons d'opérer avec des solvants apolaires avec d'autres métaux, tels que le Ru, Cr, Co, Mn.....etc.

Références bibliographiques

- [1] Y.B.Fang, X, H. Yan, j, Q, Sun, Z, Y, Xu, W, J.Wang, Chin, J .Catal. 26 (2005) 233-237.
- [2] V. K, ratky, M. Kralik, M. Mecarova, M. Stolocova, L. Zalibera, M. Hronec, Appl. Catal, A-Gen, 235 (2002), 225-231.
- [3] J. Ning, J, Xu, J. Liu, F. Lu, Catal. Lett .109 (2006) 175-180.
- [4] Cantor, B. ET Coringe, M .et Eades, A., "Electron Microscopy in heterogeneous catalysis ", British library, (2003), 1-2.
- [5] Destriau, M. Dorthe, G. Ben-aim, R., " Cinétique et dynamique chimique ", Edition technip, Paris, (1981), 187.
- [6] Mesplède, J., " Chimie organique PC ", Bréal, (2004) ,107.
- [7] Chettibi, S., " Elaboration et corrélation entre propriétés physiques et activité catalytiques des nanogregats radiolytiques à base de nickel supporté sur oxyde ", Thèse doctorat, Université de Constantine, (2006), 33-34.
- [8] Claude, K. Friedli, W., « Chimie générale pour ingénieur », Lausanne, (2002), 273.
- [9] Waseda, Y. Muramatsu .A. "Morphology Control of Materials and Nanoparticles ", Japan, (2004), 137.
- [10] Zhou, B. Sohie, H. ET Gabor, A., " Nanotechnology in catalysis ", Volume 2, (2004), 161.
- [11] Gerhard, Wilde. "Nanostructured Materials ", Elsevier, First edition (2009), 183.
- [12] Baerns, M. "Basic Principles in Applied Catalysis ", (2004), 231.

- [13] Julius, S. Gruia, A., "Hydrocracking Science and Technology ", Volume 66, Madison Avenue New York (1996), 46.
- [14] Ertl, G. Knozinger, H. Weitkamp, J., "Preparation of Solid Catalysts ", Federal Republic of Germany (1999), 61.
- [15] Mcgoron , Li ., "25th Southern Biomedical Engineering Conference" , Volume 24 , 15-17 May 2009 , Miami , FL , USA . 146.
- [16] Lakshmanan, B. Pintauro, P, N. De long, H. Narayanan, S. « Characterisation of porous materials 2 ", Volume 19. No 17, (2009), 376.
- [17] Delmon, B. Grange, P. Jacobs, P, A. ET Poncelet, J. « Preparation of Catalysts », Elsevier, Volume 31, (1987), 525.
- [18] Murthy,M.,Ota,K.Van Zee, J,W.Narayanan, S,R.Takeuchi,E,S.,"Proton Conducting Membrane Fuel Cells IV" , The electrochemical society , Volume 21,(2004) ,72-73.
- [19] Sheldon, R, A. Van Bekkum, H "Fine chemicals Through Heterogeneous Catalysis ", (2001), 353-354.
- [20] Murthy .M, Ota.K, J.W. Van Zee, S.R.Nayaranan, E.S.Takeuchi."Proton Conducting Membrane Fuel Cells IV", (2006), 72
- [21] Sheldon.R.A, Bekkum Van. H.,"Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis", First Edition, (2001), 352-353.
- [22] John Regalbuto,"Catalyst Preparation", (2007), 192.
- [23] Sanjay, K. Agarwal, James."Catalysis", Royal Society of Chemistry, Volume 11, 1.
- [24] J.J Spivey, Y.F Han and K.M Dooley,"Catalysis", Volume 26, (2014), 55-56.
- [25] Busch.M, Stove.H, Ber. (1916), 49, 1063.
- [26] Ott.E, Schroter.R, Ber. (1927), 60,624.

- [27] Lindlar.H, He/v. Chim.Acta, (1953), 35,446.
- [28] Cram.D.J, Allinger, N.L., 1.Am.Chem.Soc. (1956), 78, 2518.
- [29] Sharma.G.V.M, Choudar.B.M, Ravichandra Sarma. M, KoteswaraRao .K, 1.Org.Chem. (1989), 54, 2998.
- [30] (a) Mc Ewen.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.
- [31] Sanjay.Mathur, Hao. Shen."Nanostructured Material and Systems", Volume 11, (2011), 30-31.
- [32] H.S.Taylor, Proc .Natl.Acad.Sci. Ser .A. 108,105 (1925).
- [33] C.H .Bartholomew and R.J Ferrauto."Fundamentals of Industrial Catalytic Processes", Second Edition, (2006), 45.
- [34] Jens Hagen.,''Industrial Catalysis'', Second, Completely Revised and Extended Edition, (2006), 143.
- [35] A.A .Balindin, Z. Physic, Chem. B2, 28 (1929); B3, 167, (1929).
- [36] Supramaniam. Srinivasan, ''Fuel Cells'', 77.
- [37] J.F Le Page. ''Catalyse de contact'', Edition Technip, Paris (1978), 60-61.
- [38] J.C.Jungers, et Sajus.L avec la collaboration de I. D'Aguirre et D.Decroq.''L'analyse cinétique de la transformation chimique'', Edition Technip, Paris (1967) ,36-37.
- [39] Sabatier, p., ''La catalyse en chimie organique'', Librairie Polytechnique Ch.Beranger, Paris ,1920.
- [40] J.F.Le Page. ''Applied HeterogeneousCatalysis'', Edition Technip, Paris (1987) ,52-53.
- [41] Allen W. Nicholson.''Ribonuclaeases'', Volume 341, (2001), 5-6
- [42] D.D.Eley.''Advances in Catalysis and Related Subjects'', Volume 13, (1962), 171.

- [43] Eric G. Derouane, Valentin Parmon, Francisco Lemos and Fernando Ramoa Ribeiro "Principles and Methods for Accelerated Catalyst Design and Testing", 15-18 July (2001), 63-64
- [44] Paul N. Rylander. "Catalytic Hydrogenation in Organic Syntheses", (1979), ix.
- [45] Enders, D.; Schubert, H.; Nubling, C., *Angew. Chem.*, (1986) 98, 1118; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* (1986) 25, 1109.
- [46] Herman. Pines, Wayne M. Stalick. "Base-Catalyzed Reactions of Hydrocarbons and Related Compounds", London, (1997), 456-457.
- [47] Jean Mager Stellman. "Encyclopédie De Sécurité Et de Santé Au Travail", Volume IV, (2004), 50. The Royal Society of Chemistry (2002), 84.
- [48] John D. Hepworth, David R. Waring and Michael J. Waring. "Aromatic Chemistry", (1998-1999), 79.
- [49] Gerard V. Smith and Ferenc Notheisz. "Heterogeneous Catalysis in Organic Chemistry", 18-19.
- [50] C. Ouahes. "Chimie Organique", Office Des Publications Universitaires, 8^{ème} Edition, 136-137
- [51] Fernando Cardenas-Lizana, Santiago Gomez-Quero, Antoine Hugon, Laurent Delannoy, Catherine Louis, Mark A. Keane. "Pd-promoted selective gas phase hydrogenation of p-chloronitrobenzene over alumina Supported Au". Elsevier, 22 January (2009),
- [52] Jianbo Ning, Jie Xu, Jing Liu, Hong Miao, Hong Ma. "A Remarkable Effect of Water on Selective Hydrogenation of p-chloronitrobenzene in ethanol", Science Direct, 3 February (2007)
- [53] Yu-Wen Chen, Der-Shing Lee "hydrogenation of p-chloronitrobenzene on La-Doped NiMoB nanocluster catalysts", Elsevier, 20 November (2013),
- [54] Xiaoxiang Han, Renxian Zhou, Xiaoming Zheng, Heng Jiang. "Effect of rare earths on the hydrogenation of p-chloronitrobenzene over polymer-anchored platinum catalysts", Volume 193, 17 February (2003), 103-108.

- [55] Qunfeng Zhang, Chang Su, Jie Cen, Feng Feng, Lei Ma, Chunshan Lu. "The Modification of Diphenyl Sulfide to Pd/C Catalyst and Its Application in Selective Hydrogénation of P-chloronitrobenzene", Elsevier, 14 April 2014.
- [56] Bernard Coq, Amina Tijani, Roger Dutertre, Francois Figuéras. "Influence of Support and metallic precursor on the hydrogenation of p-chloronitrobenzene over supported platinum catalysts", Elsevier, Volume 79, 15 February (1993) , 253-254.
- [57] Bin Zhao, Yu-Wen Chen. "Hydrogenation of P-chloronitrobenzene on Mo, La, Fe, and W-modified NicoB nanoalloy catalysts", Elsevier, Volume 356, 15 April (2010) , 839-847.
- [58] Madani .N. "Hydrogénation Selective Du Para-chloronitrobenzène sur métaux nobles déposés sur des matériaux carbonés poreux à base de Stipa Tenacissima", Mémoire de Magister, (2012), 88.
- [59] Salem .K.H. "Effets des Ajouts métallique sur l'activité catalytique du Pd/C dans la réaction d'hydrogénation du p-chloronitrobenzene", Mémoire de Master, Blida (2013) ,50-51.
- [60] Hong Xie. "Dendrimer-Derived Bimetallic Pt-Cu Catalysts: Synthesis, Characterisation, and evaluation", Tiangin University, (1998), 108.
- [61] E.D.P. De Robertis et E.M.F. De Robertis, Jr. "Biologie Cellulaire et Moléculaire", Paris, (1983), 47-48.
- [62] Hakkoum Abdelkader. "Dépôt de particules d'or sur argiles préparation, caractérisation et application catalytique", Magister en Chimie , Université de Tlemcen , (2010) , 85-86-87.
- [63] Wiki Community. "Chemical Kinetics and Catalysis", 3-4.
- [64] J.M. Winterbottom, Michael. King. "Reactor Design for Chemicals Enginners", (1999), 143-144.
- [65] Claude Naccache, Michel Guisnet. "Catalyse hétérogène – Mode d'action des catalyseurs ", Article Technique de l'ingénieur, 10/12/2014. 12.
- [66] R.E .Hayes and S.T. Kolaczowski. "Introduction to Catalytic Combustion", Amesterdam, (1997), 160-161.

[67] Jean. P .Mercier, Gerald .Zambelli, Wilfried .Kurz, ''Introduction à La Science Des Matériaux'', Troisième Edition, 59-60.

[68] John W .Moore, Conrad L .Stanitski, Peter C. jurs."Principles of Chemistry", (2010) , 420-421.

[69] C.Reichardt, Welton.T."Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry", Fourth, Updated and Enlarged Edition", 168-169.

[70] U.Marcus Lindstrom."Organic Reactions in Water", **Blackwell** Publishing, (2007), 47-48.

[71] HaiHui Jiang, Ligang Gai and Yan Tian,"Altrivalent Cation-Doped MCM-41 Supported Palladium Catalysts and their catalytic properties", 13 December (2013), 930.

[72] Hiemstra.H., "Science of Synthesis Houben-Weyl Methods of Molecular Transformation", Volume 48, (2009), 92.

[73] Yu-Wen Chen and Der-Shing Lee."Selective Hydrogénation of p-chloronitrobenzene on Nanosized PdNiB Catalysts", Hindawi, 1 February 2013, 5.

Annexe

Préparation des échantillons de référence :

Préparation d'une solution par dissolution d'un composé solide (P-CNB) :

Calcul :

La quantité de matière (nombre de mole) à dissoudre est $n = \frac{m}{M}$ (m : masse à dissoudre)

Or : $C = \frac{n}{V} \rightarrow C = \frac{m}{MV}$ et $m = C.M.V$ (avec m en g, M en g/mol, V en L et C en mol/l).

Préparation d'une solution par dissolution d'un composé solide (P-CAN) :

Calcul :

La quantité de matière (nombre de mole) à dissoudre est $n = \frac{m}{M}$ (m : masse à dissoudre)

Or :

$C = \frac{n}{V} \rightarrow C = \frac{m}{MV}$ et $m = C.M.V$ (avec m en g, M en g/mol, V en L et C en mol/l).

Préparation d'une solution par dilution d'une solution de concentration molaire connue (AN).

Calcul :

Une dilution ne change pas les quantités de matière :

$C_i \times V_i = C_f \times V_f$ (V_i : Volume de solution mère à diluer) et $V_i = \frac{C_f V_f}{C_i}$

Remarque : pour calculer C_i il faut accéder à la relation suivante :

$$[C_i] = \frac{\text{purete}}{M} \times \frac{\text{densité}}{1l}$$

Préparation d'une solution par dilution d'une solution de concentration molaire connue (BUT).

Calcul :

Une dilution ne change pas les quantités de matière :

$$C_i \times V_i = C_f \times V_f \quad (V_i : \text{Volume de solution mère à diluer}) \quad \text{et} \quad V_i = \frac{C_f V_f}{C_i}$$

Remarque : pour calculer C_i il faut accéder à la relation suivante :

$$[C_i] = \frac{\text{purete}}{M} \times \frac{\text{densité}}{1l}$$

Les milieux réactionnels testés dans la réaction sont les suivants :

- ➔ Test CH₃COOH [0.1M] 5Pd/Ck.
- ➔ Test CH₃COOH [0.05M] 5Pd/Ck.
- ➔ Test CH₃COOH [0.035M] 5Pd/Ck.
- ➔ Test CH₃COOH + 0.1 g NaOH 5Pd/Ck.
- ➔ Test CH₃COOH + 0.15 g NaOH 5Pd/Ck.
- ➔ Test CH₃COOH + 1% H₂O 5Pd/Ck.
- ➔ Test CH₃COOH + 1.42% H₂O 5Pd/Ck.
- ➔ Test C₂H₅OH 5Pd/Ck.
- ➔ Test C₆H₁₂ 5Pd/Ck.
- ➔ Test CH₃COOH 3%Pd, 2%Ni/Cp.
- ➔ Test CH₃COOH 2%Pd, 3%Ni/Cp.

Tableau II-1 : Facteur de réponse du p-chloronitrobenzène

C_i/C_{si}	0	0.92	1.84	3.68	5.52
S_i/S_{si}	0	3.134	6.84	12.536	18.82

Tableau II-2 : Facteur de réponse de l'aniline

C_i/C_{si}	0	0.92	1.84	3.68	5.52
S_i/S_{si}	0	8.80	17.61	35.22	52.83

Tableau II-3 : Facteur de réponse du p-chloroaniline

C_i/C_{si}	0	0.92	1.84	3.68	5.52
S_i/S_{si}	0	1.41	2.80	5.64	8.483

Tableau II-4 : Variation de la concentration des produits et réactif en fonction du temps dans un Test CH₃COOH 5pd/c [0.035M].

T(min)	0	5	10	15	20	30	45	60		120	180	240	
[p-cnb] (mol/l)	0.035	0.032	0.03	0.028	0.027	0.023	0.019	0.016	0.011	0.01	0.009	0.008	Conversion (%mol) 20%
[P-can] (mol/l)	0	0.004	0.009	0.013	0.018	0.024	0.033	0.04	0.052	0.06	0.072	0.08	Selectivité (%mol) 83%
[AN] (mol/l)	0	0.001	0.003	0.004	0.0052	0.007	0.009	0.01	0.014	0.016	0.02	0.022	Selectivité (%mol) 17%

Tableau II-5 : Variation de la concentration des produits et réactif en fonction du temps dans un Test CH₃COOH 5pd/c [0.05M].

T(min)	0	5	10	15	20	30	45	60		120	180	240	
--------	---	---	----	----	----	----	----	----	--	-----	-----	-----	--

[p-cnb] (mol/l)	0.05	0.043	0.040	0.038	0.031	0.025	0.023	0.016	0.018	0.014	0.009	0.005	Conversion (%mol) 30%
[P-can] (mol/l)	0	0.004	0.008	0.012	0.016	0.022	0.029	0.036	0.046	0.053	0.064	0.071	Selectivité (%mol) 75%
[AN] (mol/l)	0	0.0006	0.0047	0.007	0.0083	0.011	0.014	0.017	0.022	0.026	0.031	0.035	Selectivité (%mol) 25%

Tableau II-6 : Variation de la concentration des produits et réactif en fonction du temps dans un Test CH_3COOH 5pd/c [0.1M].

T(min)	0	5	10	15	20	30	45	60	90	120	180	240	
[p-cnb] (mol/l)	0.1	0.093	0.083	0.078	0.075	0.065	0.054	0.045	0.031	0.023	0.01	0.002	Conversion (%mol) 83%
[P-can] (mol/l)	0	0.0036	0.007	0.01	0.014	0.019	0.026	0.032	0.042	0.047	0.057	0.063	Selectivité (%mol) 70%
[AN] (mol/l)	0	0.0029	0.0054	0.008	0.009	0.013	0.017	0.02	0.025	0.029	0.036	0.04	Selectivité (%mol) 30%

Tableau II-7 : Variation de la concentration des produits et réactif en fonction du temps dans un Test $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 5pd/c [0.1M].

T(min)	0	5	10	15	20	30	45	60		120	180	240	
[p-cnb] (mol/l)	0.1	0.097	0.093	0.089	0.086	0.080	0.072	0.064	0.049	0.040	0.028	0.0035	Conversion (%mol) 44.3%
[P-can] (mol/l)	0	0.00496	0.01	0.014	0.019	0.026	0.036	0.043	0.056	0.065	0.078	0.086	Selectivité (%mol) 88.3%
[AN] (mol/l)	0	0.0013	0.0026	0.0038	0.0045	0.0062	0.007	0.0095	0.012	0.014	0.0173	0.019	Selectivité (%mol) 11.7%

Tableau II-8 : Variation de la concentration des produits et réactif en fonction du temps dans un Test CH₃COOH 5pd/c 1% h₂O [0.1M]

T(min)	0	5	10	15	20	30	45	60	90	120	
[p-cnb] (mol/l)	0.1	0.08	0.07	0.063	0.058	0.051	0.042	0.036	0.025	0.0009	Conversion (%mol) 67%
[P-can] (mol/l)	0	0.0039	0.008	0.01	0.015	0.021	0.028	0.034	0.045	0.051	Selectivité (%mol) 76%
[AN] (mol/l)	0	0.0023	0.0043	0.0064	0.0072	0.010	0.0136	0.016	0.02	0.022	Selectivité (%mol) 24%

Tableau II-9 : Variation de la concentration des produits et réactif en fonction du temps dans un Test CH₃COOH 5pd/c 1.42% h₂O [0.1M]

T(min)	0	5	10	15	20	30	45	60	90	
[p-cnb] (mol/l)	0.1	0.08	0.068	0.06	0.052	0.042	0.034	0.029	0.0008	Conversion (%mol) 60%
[P-can] (mol/l)	0	0.0041	0.009	0.011	0.016	0.022	0.0308	0.0373	0.048	Selectivité (%mol) 81.6%
[AN] (mol/l)	0	0.0018	0.0034	0.0051	0.0058	0.0084	0.010	0.0129	0.016	Selectivité (%mol) 19.4%

Tableau III-1 : Variation de la concentration des produits et réactif en fonction du temps dans un Test C₆H₁₂ 5pd/c [0.1M]

T(min)	0	5	10	15	20	30	45	60	90	120	180	240	
[p-cnb] (mol/l)	0.1	0.0939	0.09	0.085	0.078	0.073	0.062	0.054	0.040	0.030	0.0145	0.0003	Conversion (%mol) 81.3%
[P-can] (mol/l)	0	0.0064	0.012	0.017	0.022	0.030	0.041	0.050	0.064	0.075	0.09	0.1	Selectivité (%mol) 100%

Tableau III-2 : Variation de la concentration des produits et réactif en fonction du temps dans un Test CH₃COOH 3%Pd-2%Ni/C [0.1M]

T(mi n)	0	5	10	15	20	30	45	60	90	120	180	240	
[p- cnb] (mol/ l)	0.1	0.0872	0.080	0.075	0.068	0.052	0.039	0.031	0.019	0.012	0.0036	0.00009	Conversi on (%mol) 90%
[P- can] (mol/ l)	0	0.004	0.0086	0.011	0.015	0.021	0.029	0.035	0.046	0.052	0.063	0.070	Selectivit é (%mol) 77.8%
[AN] (mol/ l)	0	0.00214	0.0039	0.0059	0.0066	0.0096	0.012	0.0148	0.0185	0.0214	0.026	0.0296	Selectivit é (%mol) 22.2%

Tableau III-3 : Variation de la concentration des produits et réactif en fonction du temps dans un Test CH₃COOH 2%Pd-3%Ni/C [0.1M]

T(mi n)	0	5	10	15	20	30	45	60	90	120	180	240	
[p- cnb] (mol/ l)	0.1	0.089	0.08	0.075	0.072	0.063	0.052	0.043	0.03	0.022	0.013	0.01	Conversi on (%mol) 80%
[P- can] (mol/ l)	0	0.0048	0.01045	0.0135	0.0193	0.026	0.0358	0.043	0.056	0.063	0.077	0.085	Selectivit é (%mol) 94.6 %
[AN] (mol/ l)	0	0.00052	0.00097	0.0014	0.00162	0.0023	0.0030	0.0036	0.0045	0.0052	0.0064	0.0072	Selectivit é (%mol) 5.4%

Tableau III-4: Variation de la concentration des produits et réactif en fonction du temps dans un Test $\text{CH}_3\text{COOH} + 0.5\text{dg NAOH}$ [0.1M]

T(mi n)	0	5	10	15	20	30	45	60	90	120	180	240	
[p- cnb] (mol/ l)	0.1	0.095	0.088	0.083	0.079	0.069	0.057	0.047	0.033	0.022	0.0011	0.0095	Conversi on (%mol) 88%
[P- can] (mol/ l)	0	0.0045	0.0097	0.0125	0.0178	0.0243	0.033	0.04	0.0525	0.058	0.071	0.078	Selectivit é (%mol) 87.5%
[AN] (mol/ l)	0	0.0012	0.0022	0.0033	0.0037	0.0054	0.007	0.0083	0.01	0.012	0.015	0.016	Selectivit é (%mol) 12.5%

Tableau III-5 : Variation de la concentration des produits et réactif en fonction du temps dans un Test $\text{CH}_3\text{COOH} + 0.15\text{g NAOH}$ [0.1M]

T(mi n)	0	5	10	15	20	30	45	60	90	120	180	240	
[p- cnb] (mol/ l)	0.1	0.091	0.0855	0.0806	0.077	0.067	0.055	0.046	0.032	0.023	0.010	0.006	Conversi on (%mol) 85%
[P- can] (mol/ l)	0	0.0046	0.01	0.013	0.0186	0.0254	0.034	0.041	0.054	0.061	0.074	0.082	Selectivit é (%mol) 91.2%

[AN] (mol/l)	0	0.0008	0.0015	0.0023	0.0026	0.0038	0.0049	0.0058	0.0073	0.0085	0.01	0.0117	Selectivité (%mol) 8.8%
-----------------	---	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	------	--------	----------------------------

Tableau III-6 : Tracé pour extraire la constante de vitesse

t (min)	0	5	10	15	20	30	45	60	90	120	180	240
-ln (1-XA)	0	0.02	0.07	0.14	0.21	0.33	0.49	0.66	0.99	1.32	1.99	2.61

Tableau III-7 : Tracé pour vérifier le modèle de LANGMUIR-HINSHELWOOD

1/C (l/mol)	0	28.57	31.25	33.33	37.03	37.03	43.47	52.63	84.74	100	111	125
1/r0 (s)	46.53	88.16	93.06	95.51	99.18	102.85	111	126	176.32	200	218	242

Tableau III-9 : La sélectivité des catalyseurs en fonction du temps

t(min)/Catalyseur	0	5	10	15	20	30	45	60	90	120	180	240	
5Pd/C	0	3.61	7.33	10.4	14	19.5	26.8	32	42	47	55.3	60	Selectivité (%mol)
3%Pd-2%Ni/C	0	4	9.5	11.9	16.74	25	36	43	55	60	68	70	Selectivité (%mol)

2%Pd-3%Ni/C	0	5	11.43	15.016	20.7	28	38	47	61.8	69.8	79.5	91	Selectivité (%mol)
-------------	---	---	-------	--------	------	----	----	----	------	------	------	----	--------------------

Tableau IV-1 : La conversion des catalyseurs en fonction du temps

t(min)/Catalyseur	0	5	10	15	20	30	45	60	90	120	180	240	
5Pd/C	0	6.5	12	18.7	23.4	30	43	51	62.5	72	81	83	Conversion (%mol)
3%Pd-2%Ni/C	0	6.5	13.5	18.3	24.1	37	48	56	69	78	88	90	Conversion (%mol)
2%Pd-3%Ni/C	0	4.6	12.4	16	22.5	30.9	39	46	57.5	66	76	80	Conversion (%mol)

