

Université SAAD DAHLAB Blida

Faculté de Technologie

Département de Chimie Industrielle

Mémoire de Magister

Spécialité : En chimie industrielle

Option : Génie des Procédés Organiques

Thème

**HYDROGENATION SELECTIVE DU PARA-CHLORONITROBENZENE SUR
METAUX NOBLES DEPOSES SUR DES MATERIAUX CARBONES POREUX A
BASE DE *STIPA TENACISSIMA***

Par

M^{elle} MADANI Nesrine

Devant le jury composé de

| | | | |
|----------------------|--------------------------|-----------|------------|
| Mr. ISSAADI Rachid | Professeur, | USD Blida | Président |
| Mr. BOUCHEFFA Youcef | Professeur, | EMP Alger | Examineur |
| M. MOHAMMEDI Ourida | Professeur, | USD Blida | Examineur |
| M. BOUCHENAFI Naima | Maitre de conférences A, | USD Blida | Rapporteur |

Novembre 2012, Blida

RESUME

Ce travail s'insère dans le cadre de la valorisation des matériaux lignocellulosiques. La *stipa tenacissima*, connue sous le nom d'alfa, est utilisée comme précurseur pour la préparation du charbon actif en employant l'acide phosphorique et l'hydroxyde de potassium comme agents chimiques activateurs.

La température d'activation étant un paramètre très important, elle a été variée tout en maintenant une vitesse de chauffe de 10°C/mn et ce, afin d'optimiser les propriétés physico-chimiques du matériau carboné obtenu.

Les charbons actifs résultants sont caractérisés par différentes techniques à savoir : la physisorption d'azote, la microscopie électronique à balayage, la spectroscopie Raman ainsi que le dosage de Boehm. Il a été montré que dans la gamme de températures étudiée, la surface spécifique développée est très intéressante et atteint 1080 et 1460 m²/g avec un volume total des pores de 0,6 et 0,7 cm³/g, respectivement lorsque les agents chimiques utilisés sont le H₃PO₄ et le KOH. Ces deux propriétés texturales confèrent en fait au charbon actif un bon potentiel comme support catalytique.

Le palladium est déposé par précipitation sur les matériaux carbonés avec une teneur de 5%. Le catalyseur obtenu est testé dans la réaction d'hydrogénation du para-chloronitrobenzène en phase liquide à pression atmosphérique et à 30 °C. Il a été montré que la réaction est sélective vis-à-vis du para-chloroaniline à hauteur de 82%. Ces résultats ont été comparés à ceux obtenus en présence du catalyseur commercial qui a montré une activité similaire.

Mots clés : charbon actif, *Stipa Tenacissima*, activation chimique, hydrogénation, para-chloronitrobenzène.

ABSTRACT

This work is part of the framework of the valorization of lignocellulosic materials. The *Stipa Tenacissima* also known as esperato grass is used as a precursor for the preparation of activated carbon using phosphoric acid and potassium hydroxyd as activating chemical agents.

The activation temperature as being a very important parameter has been varied while maintaining a heating rate of 10°C/min to optimize the physicochemical properties of the obtained carbonaceous material.

The obtained activated carbons are characterized by different techniques: nitrogen physisorption, Scanning electron microscopy, Raman spectroscopy, and the dosage of Boehm. it has been shown that in the studied temperature range the specific surface area developed is very interesting and reached " 1080 m²/g " and "1460 m²/g" with total porous volume 0,645 cm³/g" and "0,699 cm³/g" respectively when chemicals used are the "H₃PO₄" and the "KOH". These two textural properties give to activated carbon a good potential as a catalytic support.

The palladium is disposed on the carbonaceous materials with a content of 5% by precipitation method .The obtained catalyst is tested in the hydrogenation reaction of para- chloronitrobenzene in liquid phase with a atmospherically pressure at 30°C.it has been shown that The reaction is selective towards the para-chloroaniline up to 82%.These results were compared to those obtained in presence of commercial catalyst which showed a similar activity.

Keywords: activated carbon, esperato grass, chemical activation, hydrogenation, para-chloronitrobenzene.

ملخص

هذا العمل يندمج في إطار تـمـيـن المـواد اللـجـنـوسـيـلـيـلـوـزـيـة و ذلك بـاسـتـخـداـم سـتـيـبـا-تـيـنـاسـيـسـيـمـا المـعـرـوـفـة بـالـحـلـفـة. لإعداد فحم الكربون المنشط نقوم باستخدام عوامل كيميائية منشطة, حمض الفوسفور و هيدروكسيد البوتاسيوم. درجة حرارة التنشيط يعتبر عامل مهم جدا و قد تباينت في ذلك مع الحفاظ على معدل التسخين الذي يقدر ب 10 درجة مئوية في دقيقة و هذا من أجل تحسين الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لمواد الكربونية المحصل عليها. تميزت الفحم المنشطة تفعيلها من خلال تقنيات مختلفة, الامتصاص الفيزيائي للأزوت, المسح الضوئي بالمجهر الإلكتروني رامن الطيفي و معايرة بوم. و قد تبين أنه في نطاق درجة الحرارة المدروسة, المساحة المميزة معتبره و تقدر ب 1080 و 1460 م²/غ مع حجم المسام و الذي يقدر ب 0.6 و 0.7 سم³/غ على التوالي. هاتان الخصيتان تعطي للفحم المنشط إمكانيات جيدة كدعم محفز. وضع البلاديوم بطريقة الترسيب على المواد الكربونية المحضرة بنسبة كتلية 5%. جرب المحفز المتحصل عليه في هدرجة بارا-كلورونيتروبنزين في وسط سائل, تحت ضغط جوي و 30 درجة مئوية. و قد تبين أن التفاعل انتقائي بالنسبة إلى بارا--كلوروأنيلين و ذلك ب 82 %. و قد تمت مقارنة هذه النتائج مع تلك التي تم الحصول عليها في وجود محفز تجاري بنشاط مماثل.

كلمات البحث : فحم منشط- ستيبا-تينايسيما- تفعيل كيميائي- هدرجة- بارا-كلورونيتروبنزين.

A mes parents

Remerciements

Je tiens à remercier le Docteur BOUCHENAFSA-SAIB, très vivement pour de multiples raisons : m'avoir permis d'effectuer mon mémoire de magister au sein de son laboratoire de recherche, son soutien, sa gentillesse, son sens social et sa confiance. Mais plus que tout le reste, pour le don de savoir et la rigueur scientifique à laquelle elle m'a formée, ainsi que pour le temps qu'elle a consacré à la définition des objectifs, à la planification des expériences, à l'analyse critique des résultats et à la supervision de la rédaction de ce mémoire que je lui suis le plus reconnaissante : bien que totalement intangible et immatériel, ce présent n'a pas de prix à mes yeux. Quoique l'avenir me réserve, la science et la démarche scientifique acquises durant la préparation du mémoire sont des bagages sur lesquels je pourrai toujours compter.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude au Professeur A. KHELIFA, pour les nombreux échanges que nous avons eus, pour ses conseils et pour sa bonne humeur. Un grand merci pour tous les services quotidiens qu'il m'a apportés et pour les analyses réalisées au microscope électronique à balayage.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait le Professeur R. ISSAADI, en acceptant d'être président de Jury. Je le remercie aussi, pour sa présence et ses suggestions lors de la réaction catalytique ainsi que pour son aide inestimable.

Je remercie vivement Professeur O. MOHAMMEDI, pour m'avoir accueilli dans le laboratoire de chimie physique moléculaire et macromoléculaire (LCPMM), ce qui m'a permis de préparer mes échantillons de charbon actif. Je la remercie également d'avoir accepté de juger mon travail.

Je remercie également le Professeur Y. BOUCHEFFA, d'avoir accepté de faire partie du Jury, pour la lecture attentive du manuscrit et les suggestions d'amélioration. Je le remercie aussi, sincèrement pour les différentes analyses de physisorption d'azote sans lesquelles je n'aurais pas pu donner un sens cohérent à ce mémoire.

Mes remerciements s'adressent également à toute l'équipe technique et administrative du Département de Chimie Industrielle particulièrement au Dr M. HOUARI et au Dr S. OUZZANE.

Je voudrais aussi exprimer toute ma gratitude à Mr S. AMIROUCHE, responsable du Microscope électronique à balayage de l'Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou, pour sa gentillesse, son sérieux mais surtout pour les différentes explications qu'il a su me donner.

Je remercie le Dr B. AISSA de l'Institut National de la Recherche Scientifique, INRS-Energie, Matériaux et Télécommunications au Canada pour l'analyse par spectroscopie Raman.

Je tiens à remercier le Pr F. Rodriguez-Reinoso d'Alicante pour les discussions enrichissantes, au travers de ses écrits. Ainsi, que le Pr A. Sepúlveda-Escribano pour m'avoir envoyé une lettre d'invitation que malheureusement je n'ai pas pu honorer.

Je désire également exprimer ma reconnaissance à « mes » deux stagiaires qui ont participé activement à mon mémoire : HAMD AOUI Rachida pour son ingéniosité expérimentale et LAMARI Hanane pour sa ténacité face au planning d'essais.

Comment trouver les bons mots pour remercier dignement ceux sans qui je ne serais pas là aujourd'hui, ceux au près de qui j'ai grandi, ceux qui ont vécu chaque étape déterminante de ma vie et qui ont bien souvent caché leur angoisse pour m'encourager. C'est avec toute ma toute tendresse et mon affection que j'adresse mille merci à mon papa et ma maman. Merci à vous de m'avoir laissé la liberté de choisir, d'avoir toujours répondu présent quand j'avais besoin de quoique ce soit.

Mes remerciements les plus chaleureux se dirigent à présent vers mes sœurs Meriouma et Amel, toujours là pour redonner un grand bol d'air frais et de motivation fraternelle.

Je remercie toute ma famille pour avoir été présente mon oncle pour m'avoir donné un broyeur neuf et sans lequel je n'aurais pas pu effectuer le broyage de l'alfa, mon cousin, mes tantes ; Nacera et Zahia qui m'a bien aidé lors de mes impressions couleurs.

Un petit clin d'œil également à tous mes amis : Yasmine pour ses encouragements et pour avoir cru en moi, Mounir pour son sens critique « aigu » qui m'a aidé à avancer, et enfin à Nabil pour avoir répondu présent à chaque fois que j'ai eu besoin de lui !

TABLE DES MATIERES

RESUME

REMERCIEMENTS

TABLE DES MATIERES

LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Introduction générale15

1. CONTEXTE ET GENERALITES

| | |
|--|----|
| 1.1. Précurseur : l'alfa..... | 19 |
| 1.1.1. Introduction..... | 19 |
| 1.1.2. La morphologie de la plante..... | 20 |
| 1.1.3. Constitution des matériaux végétaux..... | 21 |
| 1.1.3.1. La cellulose..... | 23 |
| 1.1.3.2. L'hémicellulose..... | 25 |
| 1.1.3.3. La lignine..... | 26 |
| 1.1.4. Composition chimique de l'Alfa..... | 27 |
| 1.1.5. Pyrolyse des matériaux végétaux..... | 28 |
| 1.2. Le charbon actif..... | 30 |
| 1.2.1. Introduction..... | 30 |
| 1.2.2. Historique..... | 30 |
| 1.2.3. Préparation des charbons actifs..... | 31 |
| 1.2.3.1. Matières premières..... | 31 |
| 1.2.3.2. Principales voies de fabrication..... | 32 |
| 1.2.4. Influence des paramètres opératoires de synthèse..... | 36 |
| 1.2.5. Propriétés et caractérisation physico-chimiques des charbons actif | 39 |
| 1.2.5.1. Texture..... | 39 |
| 1.2.5.2. Fonctionnalité de surface..... | 41 |
| 1.2.6. Domaine d'application des charbons actifs..... | 43 |
| 1.2.6.1. Adsorption..... | 43 |
| 1.2.6.2. Support catalytique..... | 44 |
| 1.2.6.3. Catalyseur..... | 45 |

2. REACTION D'HYDROGENATION DU PARA-CHLORONITROBENZENE

| | | |
|--------|---|----|
| 2.1. | Introduction..... | 46 |
| 2.2. | Hydrogénation des nitroaromatiques halogénés..... | 49 |
| 2.2.1. | Mécanisme réactionnel de la réaction d'hydrogénation du para Chloronitrobenzène..... | 50 |
| 2.2.2. | Réactivité des isomères..... | 52 |
| 2.3. | Influence des paramètres de la réaction d'hydrogénation..... | 52 |
| 2.3.1. | Choix du solvant..... | 53 |
| 2.3.2. | Choix du catalyseur..... | 53 |
| 2.3.3. | Nature du métal..... | 54 |
| 2.3.4. | Support catalytique..... | 54 |
| 2.3.5. | Ajouts métalliques..... | 54 |
| 2.3.6. | Ajouts non-métallique..... | 55 |
| 2.4. | Influence de la température..... | 56 |

3. METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

| | | |
|----------|--|----|
| 3.1. | Préparation des supports catalytiques et des catalyseurs..... | 57 |
| 3.1.1. | Préparation du précurseur du charbon actif..... | 57 |
| 3.1.1.1. | Echantillonnage..... | 57 |
| 3.1.1.2. | Lavage..... | 57 |
| 3.1.2. | Préparation des charbons actifs par activation chimique..... | 57 |
| 3.1.2.1. | Activation à l'acide phosphorique..... | 57 |
| 3.1.2.2. | Activation à l'hydroxyde de potassium..... | 58 |
| 3.1.3. | Préparation des catalyseurs par précipitation..... | 58 |
| 3.2. | Caractérisation physico-chimique..... | 59 |
| 3.2.1. | Caractérisation physico-chimique de l'alfa..... | 59 |
| 3.2.1.1. | Détermination du taux d'humidité..... | 59 |
| 3.2.1.2. | Le taux de matière minérale (TMM)..... | 59 |
| 3.2.1.3. | Le taux d'extractibles..... | 60 |
| 3.2.1.4. | Le taux de lignine..... | 60 |
| 3.2.1.5. | Le taux de cellulose..... | 61 |
| 3.2.1.6. | Le taux d'hémicellulose..... | 61 |
| 3.2.2. | Caractérisation physico-chimique des charbons actifs préparés..... | 62 |
| 3.2.2.1. | Surface spécifique..... | 62 |
| 3.2.2.2. | Microscopie Electronique à Balayage (MEB)..... | 70 |

| | | |
|-----------|--|------------|
| 3.2.2.3. | Spectroscopie Raman..... | 72 |
| 3.2.2.4. | Titration de Boehm..... | 75 |
| 3.3. | Cinétique de réaction d'hydrogénation du para-chloronitrobenzène...76 | |
| 3.3.1. | Définition..... | 76 |
| 3.3.2. | Méthodes envisagées matériels utilisés..... | 78 |
| 3.3.2.1. | Description de l'appareillage..... | 78 |
| 3.3.2.2. | Mode opératoire..... | 78 |
| 3.3.2.3. | Analyse chromatographique..... | 79 |
| 3.3.3. | Exploitation des résultats..... | 80 |
| 3.3.3.1. | Cinétique hétérogène..... | 80 |
| 3.3.3.2. | Détermination de l'énergie d'activation apparente et l'ordre de la réaction..... | 81 |
| 4. | RESULTATS ET DISCUSSION | |
| 4.1. | Caractéristiques physico-chimique du précurseur..... | 83 |
| 4.2. | Caractérisation du charbon actif et des catalyseurs préparés..... | 83 |
| 4.2.1. | Préparation des charbons actifs..... | 84 |
| 4.2.2. | Surface spécifique et volume poreux..... | 86 |
| 4.2.3. | caractérisation microscopie électronique à balayage..... | 93 |
| 4.2.4. | Spectroscopie Raman..... | 98 |
| 4.2.5. | Dosage de Boehm..... | 100 |
| 4.3. | Cinétique de réaction d'hydrogénation du p-chloronitrobenzène..... | 101 |
| 4.3.1. | Avant propos..... | 101 |
| 4.3.2. | absence de limitations diffusionnelles..... | 102 |
| 4.3.3. | Identification des produits de la réaction d'hydrogénation..... | 103 |
| 4.3.4. | Evolution de la cinétique de réaction d'hydrogénation..... | 105 |
| 4.3.5. | Effet du support..... | 106 |
| 4.3.6. | Effet de la température..... | 110 |
| | Conclusion générale..... | 112 |
| | Références bibliographiques..... | 115 |

Liste des tableaux

| | |
|--|-----|
| Tableau 1-1: Répartition territoriale de la <i>Stipa tenacissima</i> | 19 |
| Tableau 1- 2: Composition de l'alfa..... | 27 |
| Tableau 3-1 : Condition opératoires du test catalytique..... | 79 |
| Tableau 3-2 : Caractéristiques du chromatographe et conditions opératoires..... | 80 |
| Tableau 4-1: Composition chimique de l'alfa..... | 83 |
| Tableau 4-2: Effet de la température d'activation sur les caractéristiques texturales..... | 89 |
| Tableau 4-3 : Effet de la température sur la porosité du charbon actif préparé..... | 90 |
| Tableau 4-4: Caractéristiques texturale du catalyseur commercial..... | 92 |
| Tableau 4-5 : Quantification du nombre de sites acides sur les catalyseurs..... | 101 |
| Tableau 4-6 : Temps de rétention des différents constituants du mélange réactionnel..... | 104 |
| Tableau 4-7 : Sélectivité en produit de réduction et conversion du p-chloronitrobenzène sur des catalyseurs CC, 5Pd/C ; 5Pd/CP et 5Pd/CK à t=180mn..... | 108 |

Liste des figures

| | |
|---|----|
| Figure 1-1 : Représentation de la plante alfa..... | 21 |
| Figure 1-2 : Organisation supramoléculaire de la paroi de graminée montrant les différents polymères constitutifs (cellulose, hémicellulose, lignines) et la réticulation de certains de ces polymères via les acides phénoliques..... | 22 |
| Figure 1-3 : Structure moléculaire de la cellulose avec son unité répétitive, le cellobiose..... | 23 |
| Figure 1-4 : liaison hydrogène entre deux chaînes de cellulose..... | 24 |
| Figure 1-5 : représentation schématique des zones cristallines et amorphes de la cellulose..... | 24 |
| Figure 1-6 : Oses simples composant les hémicelluloses..... | 25 |
| Figure 1-7 : Monomères constitutifs de la lignine | 26 |
| Figure 1-8 : Exemples de réarrangements lors des réactions de carbonisation d'un matériau carboné | 33 |
| Figure 1-9 : Principes de fabrication des charbons actifs..... | 34 |
| Figure 1-10 : Réactions types rencontrées lors l'activation physique..... | 35 |
| Figure 1-11 : Un point de vue hiérarchique de la structure moléculaire d'un charbon Actif..... | 40 |
| Figure 1-12 : Représentation schématique de la structure des pores d'un charbon actif obtenu par activation chimique..... | 41 |
| Figure 1-12 : Influence des groupements fonctionnels présents en surface du charbon sur sa charge électrique | 42 |
| Figure 1-13 : Exemples de fonctions oxygénées présentes sur la surface d'un charbon actif..... | 43 |
| Figure 2-1 : Deux « pères fondateurs » de la catalyse : J.J. Berzelius (1779-1848) et J.W. Döbereiner (1780-1849)..... | 47 |
| Figure 2-2 : Irwin Langmuir (1881-1957) et Cyril Norman Hinshelwood (1897-1967) ont apporté une contribution cruciale à la compréhension de la catalyse hétérogène..... | 47 |
| Figure 2-3 ((a-b-c), (d-e-f)) : Représentation schématique (a-b-c) du modèle de Langmuir-Hinshelwood et (d-e-f) du modèle d'Eley-Rideal pour les réactions de surface..... | 48 |
| Figure 2-4 : Schéma réactionnel de l'hydrogénation du para chloronitrobenzène..... | 51 |

| | |
|--|-----|
| Figure 2-5 : Modification du mécanisme d'hydrogénation du p-CNB par ajout de Sn..... | 56 |
| Figure 3-1 : Adsorption au sein d'un pore de charbon actif..... | 62 |
| Figure 3-2 : adsorption des gaz sur un solide..... | 63 |
| Figure 3-3 : Différents types d'isothermes selon la classification de Bruauer et al. et l'IUPAC..... | 64 |
| Figure 3-4 : Classification de l'IUPAC des boucles hystérésis..... | 65 |
| Figure 3-5 : Modèle d'adsorption en monocouche..... | 66 |
| Figure 3-6 : Schéma de principe du Microscope Electronique à Balayage..... | 71 |
| Figure 3-7 : Interaction électron-matière en MEB..... | 72 |
| Figure 3- 8 : Diagramme d'énergie montrant l'origine des raies Stokes et Anti-Stokes du Spectre Raman..... | 73 |
| Figure 3-9 : Modes impliqués dans les bandes Raman du 1er ordre..... | 74 |
| Figure 3-10 : Spectre Raman d'un matériau carboné..... | 75 |
| Figure 3-11 : Installation du test catalytique..... | 78 |
| Figure 4-1 : Effet de la température d'activation sur les rendements des charbons actifs..... | 84 |
| Figure 4-2(a, b, c) : isothermes d'adsorption-désorption des charbons actifs préparés par activation à l'H ₃ PO ₄ avec un rapport de 2ml/g à (a) 500°C (b) 550°C (c) 600°C..... | 87 |
| Figure 4-3 (a, b) : isothermes d'adsorption-désorption des charbons actifs préparés par activation au KOH avec un rapport 1g/g à (a) 700°C (b) 750°C..... | 88 |
| Figure 4-4 : isotherme d'adsorption du catalyseur..... | 92 |
| Figure 4-5 (a, b, c, d, e) : photographies de microscopie des charbons préparés par H ₃ PO ₄ à (a) 500°C, (b) 550°C, (c) 600°C, (d) 700°C, (e) 850°C..... | 93 |
| Figure 4-6 (a, b, c) : photographies de microscopie des charbons préparés par KOH à (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 750°C..... | 95 |
| Figure 4-7 (a, b, c) : photographies de microscopie électronique à balayage des catalyseurs (a) CC (b) préparé à partir de charbon commercial (c) préparé à partir de CP 600. | 97 |
| Figure 4-8 : spectre Raman des charbons préparés à partir de H ₃ PO ₄ | 99 |
| Figure 4-9 : ration I G / I D = f (T)..... | 99 |
| Figure 4-10 : Acidité totale des charbons actifs préparés par H ₃ PO ₄ en fonction de la température..... | 100 |

| | |
|---|-----|
| Figure 4-11 : conversion du p-CNB en fonction des masses de catalyseurs (condition : catalyseur CC, T= 30°C, Méthanol)..... | 103 |
| Figure 4-12 : chromatographe de la réaction d'hydrogénation du para chloronitrobenzène sur 5Pd/C..... | 104 |
| Figure 4-13 : Cinétique de réaction d'hydrogénation du para chloronitrobenzène sur 5Pd/C (condition : catalyseur CC , m cata = 10 mg, T= 30°C, Méthanol)..... | 106 |
| Figure 4-14 Effet du support des catalyseurs sur la constante de vitesse de réaction (condition : m cata =10 mg, T= 30°C, Méthanol)..... | 107 |
| Figure 4-15 : schéma réactionnel de l'hydrogénation du para chloronitrobenzène..... | 109 |
| Figure 4-16 : mécanisme proposé pour l'hydrogénation (A) du para- chloronitrobenzène et (B) para-chloroaniline..... | 110 |
| Figure 4-17 : Diagramme d'Arrhenius et détermination de l'énergie d'activation de l'hydrogénation du p CNB..... | 111 |

Introduction générale et objectifs

Depuis ces vingt dernières années, on connaît un regain d'intérêt pour le remplacement des dérivés pétrochimiques par des ressources renouvelables. La valorisation de la biomasse en charbon actif suscite un grand intérêt et fait l'objet de nombreux travaux [1, 2, 3]. Cette stratégie permet de tirer parti de l'exceptionnel potentiel agricole.

Il existe deux méthodes de production de charbon actif : la voie physique qui comprend deux traitements thermiques ; la carbonisation et l'activation, et la voie chimique qui inclut une seule étape. L'avantage de cette dernière est d'opérer à des températures modérées [1,4] et des temps de séjour court [1].

La caractéristique essentielle des charbons actifs est l'existence d'un réseau très développé de micropores qui sont à l'origine de leur pouvoir adsorbant alors que les macropores et les mésopores constituent des voies d'accès pour les fluides vers la surface interne. Ces matériaux trouvent des applications variées tels que la purification des fluides par adsorption [5-7], et le stockage des gaz [8]. Ils sont aussi utilisés en catalyse hétérogène comme supports de la phase active [9-11].

Le catalyseur proprement dit, est généralement un métal de transition. Dans le domaine de la chimie fine, le palladium est le métal de transition le plus largement employé [12] en raison de son vaste champ d'application. Dans de nombreuses réactions, ce métal montre des activités remarquables et une grande tolérance envers divers groupements fonctionnels.

L'emploi des supports de grande surface spécifique améliore l'efficacité des catalyseurs métalliques, à la fois par l'augmentation de leur dispersion et par la facilité de leur mise en œuvre dans les réactions industrielles. Néanmoins, le choix du précurseur et du support catalytique est primordial. En effet, ce dernier peut apporter au catalyseur certaines particularités comme l'acidité que le métal seul ne peut remplir. Par ailleurs, la synthèse des catalyseurs supportés n'est pas

une réalisation aisée; car de nombreux processus physico-chimiques interviennent à chaque étape du procédé, ce qui influe sur l'activité et la sélectivité du catalyseur hétérogène pour une réaction donnée.

L'hydrogénation catalytique est un procédé économique [13] utile pour la réduction de composés aromatiques nitrés en amines correspondantes. Cependant, quand un halogène aromatique est également présent, cette réaction est toujours affectée par la réaction parasite d'hydrodéphalogenation ceci peut parfois présenter un problème redoutable. Celui-ci est particulièrement difficile lorsque l'halogène est en position ortho- ou para- vis-à-vis du groupement nitro, comme pour l'ortho- ou le para-chloronitrobenzène. Ceci affecte en conséquence le rendement en amine halogénée. L'intérêt croissant et l'utilisation des produits dérivés de la chloroaniline conduit à la recherche d'un processus satisfaisant pour la fabrication à grande échelle de ces intermédiaires. La méthode classique de la réduction, en fer et acide, présentait des difficultés pratiques et coûtait cher. L'hydrogénation catalytique offre des avantages pratiques si un processus approprié peut être développé.

Le but de ce mémoire est double. Le premier objectif est d'aboutir à un procédé de synthèse de matériaux carbonés très poreux, de texture contrôlée à partir de l'alfa. Idéalement, le procédé devrait pouvoir être conçu en un minimum d'étapes effectuées en continu. Le second objectif, est de préparer des catalyseurs métalliques supportés sur ces matériaux carbonés afin d'évaluer leurs performances par rapport à un catalyseur supporté sur charbon actif commercial dans la réaction d'hydrogénation du para-chloronitrobenzène.

Ce mémoire présenté en quatre chapitres. Le **premier chapitre** est une étude bibliographique, intitulée contexte et généralités, portant sur les matériaux lignocellulosiques ; plus particulièrement l'alfa, ainsi que sur le charbon actif. Le **deuxième chapitre** est consacré à l'étude de la réaction d'hydrogénation du para-chloronitrobenzène. Dans le **troisième chapitre** sont exposées et détaillées les différentes techniques et expérimentations réalisées à savoir : i) la préparation du charbon actif par activation chimique à l'acide phosphorique et à l'hydroxyde de potassium; ii) la caractérisation physico-chimique des matériaux carbonés (surface spécifique, porosité, acidité totale, microscopie électronique à balayage et la

spectroscopie Raman); iii) la préparation de catalyseurs au palladium sur support aux charbons actifs élaborés et iv) l'étude cinétique de la réaction d'hydrogénation du para-chloronitrobenzène sur palladium supporté sur charbon actif élaboré ainsi que sur un catalyseur commercial de type Pd/C. Le **quatrième chapitre** est dédié aux interprétations et différentes discussions des résultats obtenus.

CHAPITRE 1

CONTEXTE ET GENERALITES

Pendant longtemps, la biomasse, qui désigne l'ensemble de la matière organique d'origine végétale et animale, fut la source d'énergie la plus exploitée par l'homme. Son utilisation remonte à la maîtrise du feu, il y a environ 450 000 ans. Puis, vint la révolution industrielle au 19^{ème} siècle. L'énergie du bois fut alors remplacée par les énergies fossiles : le charbon et surtout les hydrocarbures. Cependant, la biomasse connaît aujourd'hui un renouveau. La lutte contre le réchauffement climatique a en effet, permis de redécouvrir les bienfaits de cette ressource. L'énergie tirée de la biomasse est notamment considérée comme renouvelable. De plus, son bilan carbone est théoriquement favorable vis-à-vis de l'effet de serre, puisque le gaz carbonique émis dans l'atmosphère n'est autre que celui absorbé auparavant par la plante lors de sa croissance. L'autre intérêt réside dans le fait que sa diffusion pourrait permettre de réduire les problèmes de dépendance énergétique.

Donc la valorisation de cette dernière est une réponse aux défis énergétiques et environnementaux, auxquels se trouve confronté le monde actuel. A ce titre, l'alfa constitue un très bon potentiel d'énergie renouvelable.

Ce chapitre offre une synthèse visant à présenter et détailler la morphologie de l'alfa, sa constitution biochimique ainsi que les processus mis en jeu lors de la décomposition thermique du végétal.

1.1. Précurseur : l'alfa

1.1.1. Introduction

La *Stipa tenacissima* L., connue encore sous le nom d'alfa est une herbe vivace typiquement méditerranéenne, appartenant à la sous-région écologico-floristique ibéro-maghrébine, qui fait partie intégrante de la région méditerranéostéppique. Par ailleurs, c'est l'une des espèces xérophiles qui caractérise le mieux les milieux arides méditerranéens à l'exclusion des secteurs désertiques [15].

Sa terre d'élection est l'Afrique du Nord, et tout particulièrement les hauts plateaux du Maroc et de l'Algérie. Mais cette espèce est présente en Espagne orientale et méridionale, au Portugal méridional, aux Baléares, et elle s'étend vers l'est jusqu'en Égypte. Au sud et à l'est, la limite naturelle de l'Alfa est déterminée par la sécheresse ; en bordure du Sahara, elle est fréquemment localisée sur les bords des oueds temporaires. Au nord et à l'ouest, en revanche, c'est l'humidité croissante du climat qui l'élimine de la flore [15].

La répartition territoriale de l'alfa est donnée dans le tableau 1.1 :

Tableau 1.1: La répartition territoriale de la *Stipa tenacissima* [16]

| Pays | Superficie (ha) |
|----------------|-----------------|
| Algérie | 4 000 000 |
| Maroc | 3 186 000 |
| Tunisie | 600 000 |
| Libye | 350 000 |
| Espagne | 300 000 |

En Algérie, l'alfa est abondante dans la région oranaise, depuis le littoral jusqu'aux monts des Ksour, sur les hauts plateaux de la région de Ksar Chellala, Djelfa, autour de Boussada, jusqu'aux montagnes d'Ouled Nail et autour de Laghouat. A l'est, elle se répartit surtout dans les régions ouest et sud de Setif, les

Bibans, Boutaleb et Maadi. Elle couvre également une partie importante des versants de montagnes du massif des Aurès.

L'alfa est une plante d'une grande valeur écologique (lutte contre l'érosion), économique (industrie de papier) et sociale (espaces pastoraux) [16].

L'homogénéité apparente de l'écosystème alfatier cache une grande diversité biologique et d'énormes potentialités pour le développement socio-économique régional.

1.1.2. La morphologie de la plante

L'alfa est une herbe très robuste, raide, sèche très persistante. Elle se présente en touffes denses, à feuilles longues et coriaces, l'inflorescence est longue (30 cm) très fournie. Elle comprend une partie souterraine très importante pour la régénération et une partie aérienne atteignant 1 m de hauteur, comme illustrée sur la figure 1-1.

La partie souterraine est un rhizome à entre-nœuds très courts, portant des racines adventives, s'enfonçant profondément dans le sol. Le rhizome est très ramifié et ses rejets se terminent par les jeunes pousses.

La partie aérienne est constituée de rameaux portant des graines imbriquées les unes dans les autres, surmontées de limbes longs de 30 à 120 cm. La face inférieure des limbes est unie et luisante, la face supérieure porte de fortes nervures. L'une et l'autre sont recouvertes d'une cire isolante qui permet à la plante de résister à la sécheresse [17].

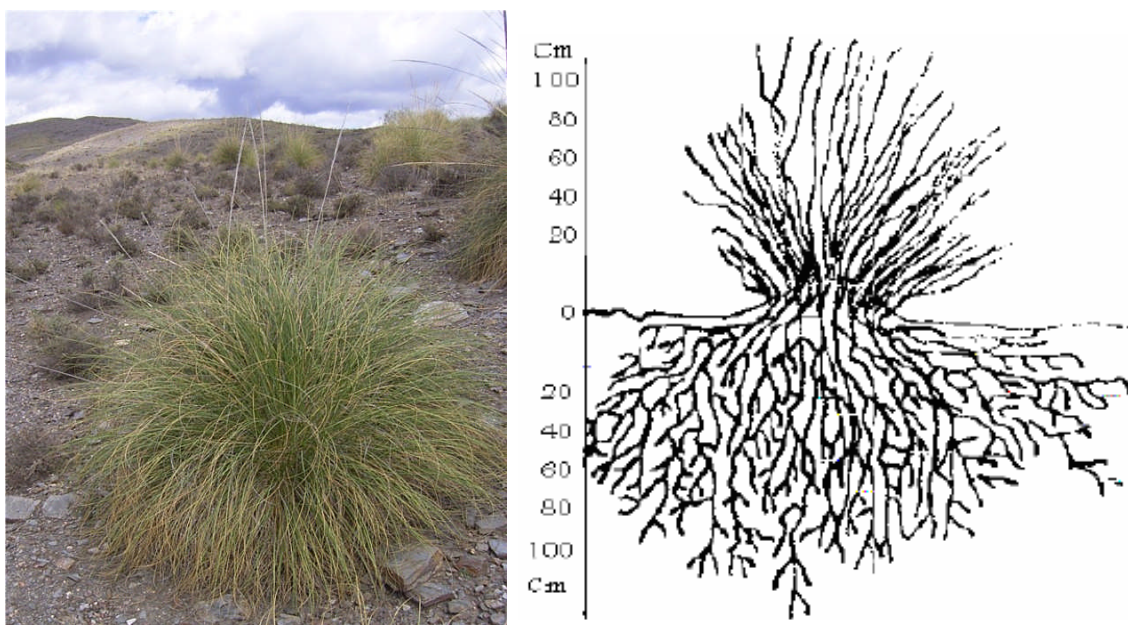


Figure 1-1 : Photo et représentation de la plante alfa.

1.1.3. Constitution des matériaux végétaux

La paroi cellulaire végétale est essentiellement composée de cellulose, d'hémicellulose, de lignines (figure 1-2) avec de petites quantités de pectines, de protéines et d'extractibles (Matériaux solubles et non-structuraux tels que les sucres non-structuraux, des matières azotées, la chlorophylle et les cires) [18].

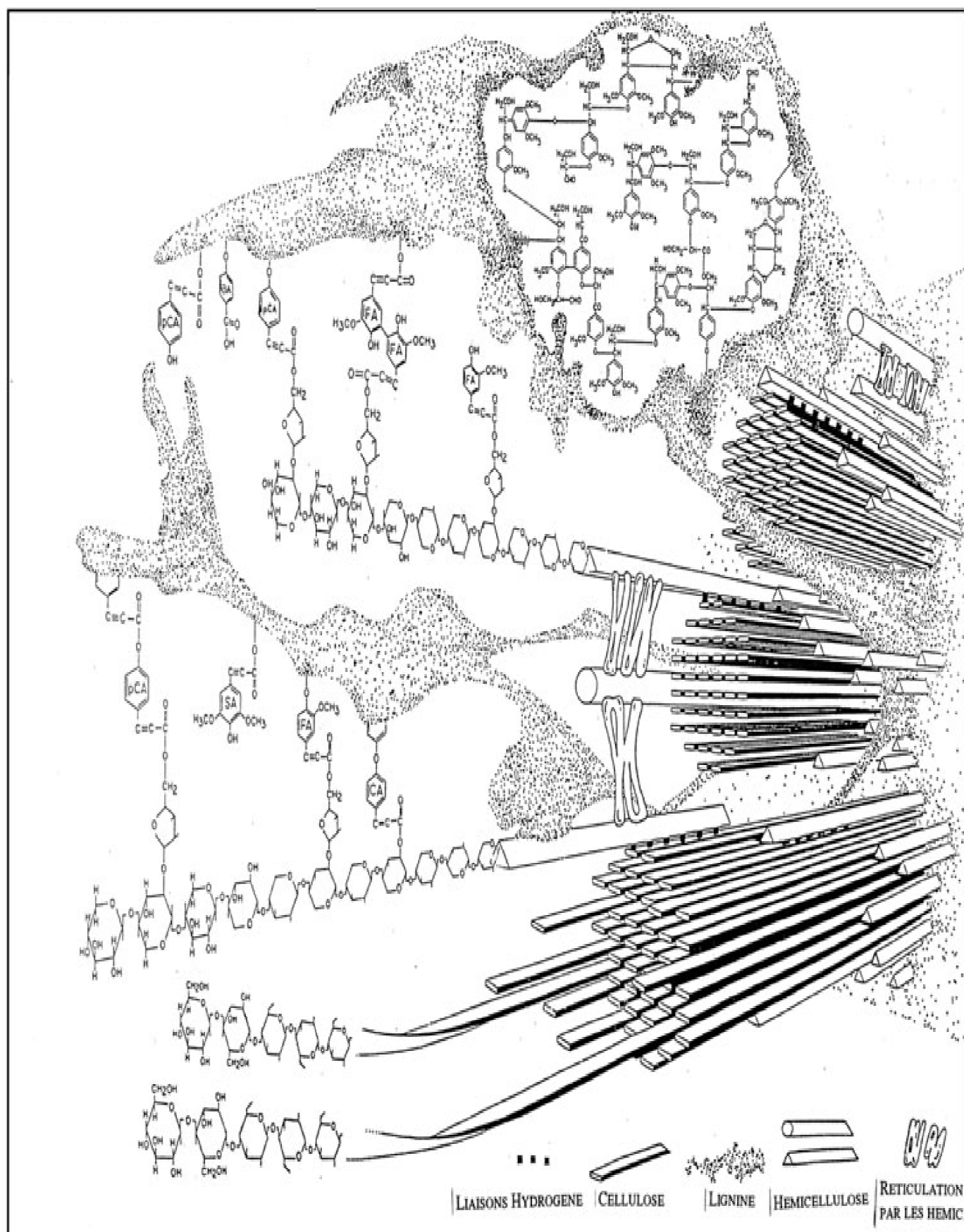


Figure 1-2 : Organisation supramoléculaire de la paroi de graminée montrant les différents polymères constitutifs (cellulose, hémicellulose, lignines) et la réticulation de certains de ces polymères via les acides phénoliques [19]

1.1.1.1. La cellulose

La cellulose est le constituant principal de la structure dans la paroi cellulaire végétale [20]. La cellulose est une structure polymérique linéaire, le monomère de base étant le cellobiose dont le composé élémentaire est un sucre en C6 : β -D glucopyranose ($C_6H_{10}O_5$), Chaque deux unités sont liées par une jonction β -(1-4) [20]. Chaque motif glucose est tourné à 180° par rapport au voisin, comme l'indique la figure 1-3 et des liaisons hydrogènes intramoléculeaires sont ainsi favorisées lui conférant une linéarité et une rigidité exceptionnelle.

Le degré de polymérisation peut atteindre 15 000 unités de glucose par molécule [21].

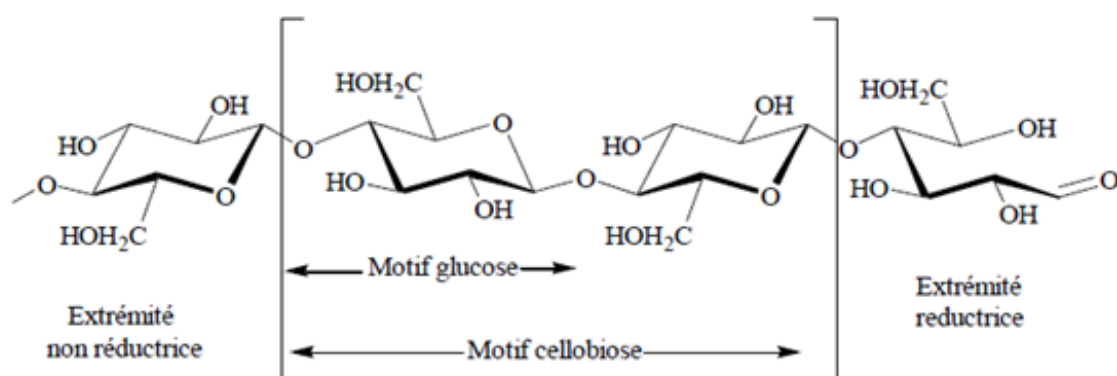


Figure 1-3 : Structure moléculaire de la cellulose avec son unité répétitive, le cellobiose [18]

Les nombreux groupements hydroxyle sont responsables du comportement physico-chimique de la cellulose. Selon leur position dans l'unité glucose, ils sont capables de former des liaisons hydrogène intramoléculeaires à l'intérieur d'une même chaîne de cellulose ou intermoléculeaires entre deux chaînes différentes constituant ainsi des micro-domaines hautement organisés (Figure 1-4).

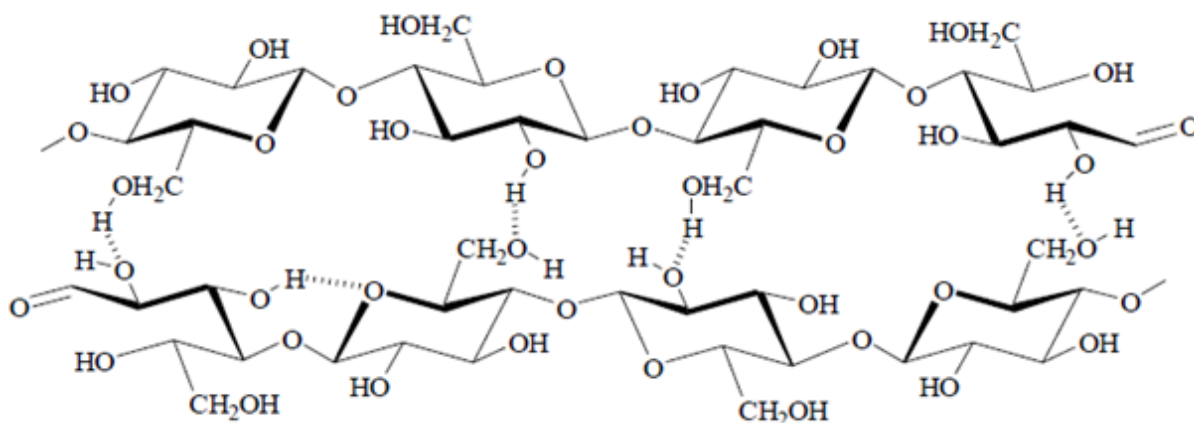


Figure 1-4 : Liaison hydrogène entre deux chaînes de cellulose

Ces liaisons hydrogène sont responsables de la formation des microfibrilles. [21] dans lesquelles certaines régions sont hautement ordonnées (régions cristallines) et d'autres moins (régions amorphes) comme l'illustre la figure 1-5. Les nombreuses liaisons hydrogène de la cellulose sont à l'origine de son caractère infusible, insoluble et peu réactif.

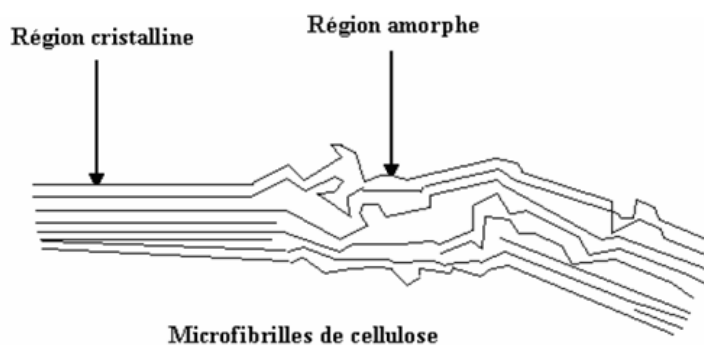


Figure 1-5 : Représentation schématique des zones cristallines et amorphes de la cellulose.

1.1.1.2. L'hémicellulose

L'hémicellulose est le deuxième composant structural majeur [20-22].

Les hémicelluloses sont des macro-polymères ramifiés, de formules très variables. A la différence de la cellulose, elles sont caractérisées par des chaînes moléculaires beaucoup plus courtes, d'un poids moléculaire très bas, de ramifications sur la chaîne principale composée d'un ou plusieurs types d'unités, et de structure amorphe. A cause de ce dernier point, leur réactivité chimique est plus importante, expliquant leur vitesse de dégradation plus élevée au cours de la pyrolyse du bois, par exemple.

Quelques oses simples composant les hémicelluloses sont données sur la figure 1.6

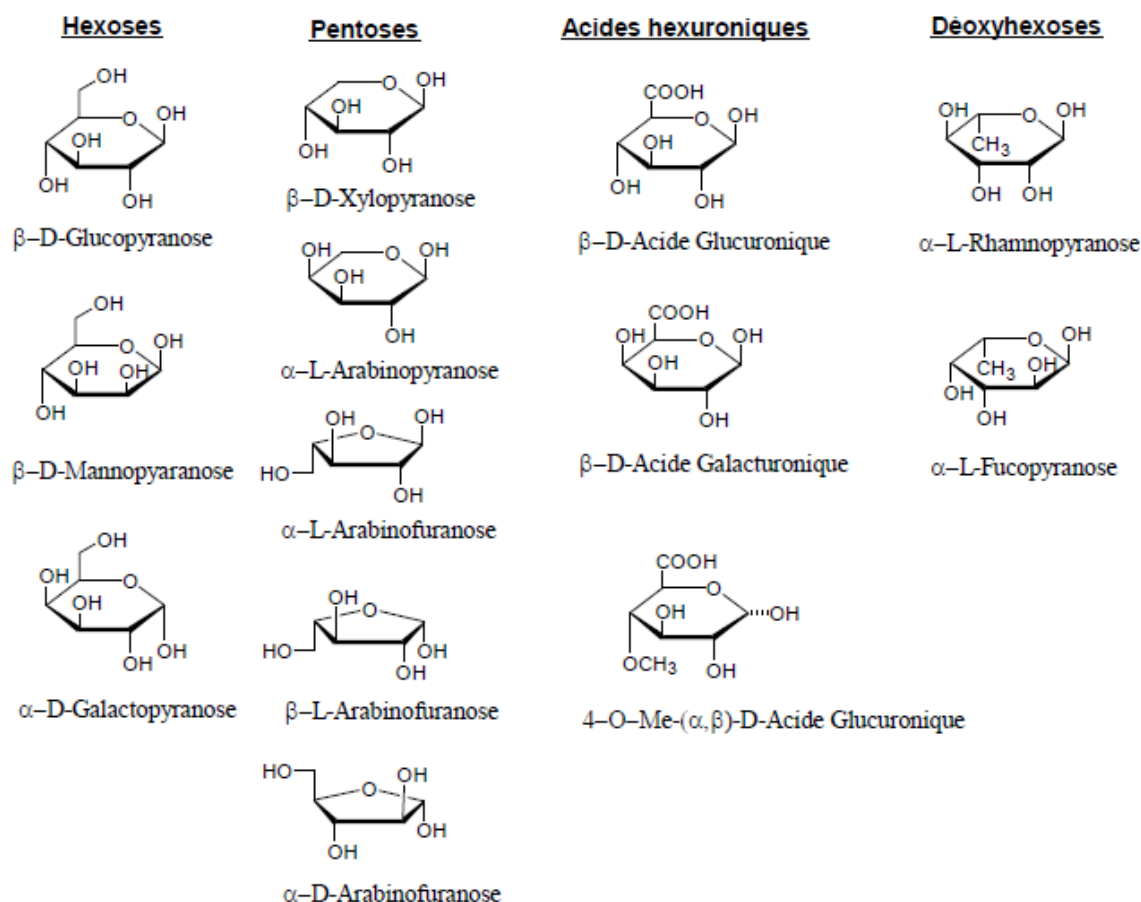


Figure 1-6 : Oses simples composant les hémicelluloses.

La chaîne des hémicelluloses est construite sur la base d'unités osidiques différentes réparties de façon plus ou moins aléatoire.

L'hémicellulose et les pectines sont liées à la cellulose par des liaisons hydrogène de façon perpendiculaires aux microfibrilles et se disposent en formant un réseau.

1.1.1.3. La lignine

La lignine est un terme générique qui désigne un ensemble de substances de haut poids moléculaire, de nature non glucidique et de constitution encore mal connue. Il semble maintenant admis que ce polymère tridimensionnel provient de la copolymérisation de trois alcools phénylpropénoïques (alcools coumaryliques, coniféryliques et synapyliques) [23] rapportés sur la figure 1-7 [20].

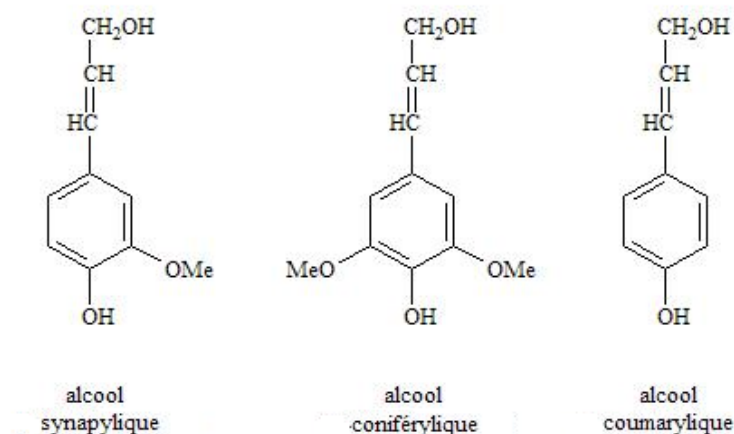


Figure 1-7: Monomères constitutifs de la lignine [22]

Certains auteurs préfèrent utiliser le terme de « lignines » à la place de celui de « lignine » pour bien mettre en évidence l'hétérogénéité des substances que l'on appelle ainsi. On distingue trois grands types d'hétérogénéité : de la composition monomérique, hétérogénéité dans la fréquence des liaisons et hétérogénéité de l'hétéropolymérisation. [24]

Chacun des composants décrits ici se trouve dans les végétaux dans une proportion spécifique. Ainsi, la proportion de cellulose, d'hémicellulose et de

lignine peut déterminer dans une certaine mesure les propriétés d'un charbon activé obtenu à partir d'un matériel végétal donné.

1.1.2. Composition chimique de l'Alfa

La composition de ces constituants peut varier d'une espèce végétale à l'autre. En outre, le rapport des différents constituants au sein d'une seule plante varie selon son âge, le stade de croissance, et d'autres conditions [18].

La répartition des composants de l'Alfa se traduit par une grande hétérogénéité qualitative et quantitative. La composition chimique est fonction de la maturité de la plante, de l'épaisseur des couches externes, de la durée ainsi que des conditions de stockage avant le broyage et des différences dans les méthodes de dosage utilisées.

Les taux des composants de l'alfa relevés dans la littérature sont regroupés dans le tableau 1-2 :

Tableau 1- 2 : Composition de l'alfa

| Composants chimique | O. Akchiche et al. [17] | M.C. Paiva et al. [24] | S. Ben Brahim et al. [25] | B. Bouiri et al. [26] |
|-------------------------------|-------------------------|------------------------|---------------------------|-----------------------|
| Cellulose | 43,81 | 45 | 45 | 47,63 |
| Lignine | 18,76 | 23 | 24 | 17,71 |
| Cendres | 4,66 | 2 | 2 | 5,12 |
| Silica | 1,76 | n.d. | n.d. | n.d. |
| Hémicellulose/pectines | 28,4 | 25 | 24 | 22,15 |
| Cires | n.d. | 5 | 5 | n.d. |
| Extractibles | 2,61 | n.d. | n.d. | 7,39 |

n.d. : non déterminé

1.1.3. Pyrolyse des matériaux végétaux

Par définition, la pyrolyse est la décomposition physique et chimique de matières organiques sous l'action de la chaleur et en absence d'oxygène. Comprendre ce phénomène passe d'abord par l'identification des mécanismes réactionnels et la détermination des paramètres cinétiques mis en jeu lors de la dégradation thermique du matériau végétal et de ses constituants majeurs, c'est-à-dire la cellulose, les hémicelluloses et les lignines. Cette étude se propose de contribuer à mieux comprendre ce phénomène.

Diaz et al. [27] ont étudié la pyrolyse de la *Stipa tenacissima* et ont montré que la cellulose, l'hémicellulose et la lignine subissent une décomposition thermique dans un domaine de températures bien défini accompagnée d'une perte de masse assez importante. Entre 197 et 397 °C, ont lieu une déshydratation et une gazéification du précurseur. Entre 400 et 600°C, il y a développement de la microporosité due à la dégradation de la lignine et de la partie restante de l'hémicellulose, ce qui implique une augmentation de la surface spécifique. La décomposition du matériau provoque, en outre, des effets énergétiques importants.

S. Sinha et al. [28] ont conclu que le processus de pyrolyse du bois se déroule selon les étapes successives suivantes : aux alentours de 160° C, une déshydratation totale a lieu et toute trace d'humidité est éliminée. Entre 200 et 280°C, l'hémicellulose se décompose, produisant principalement des produits volatils tels que le dioxyde de carbone, le monoxyde de carbone et des vapeurs condensables. Quant à la cellulose, elle se dégrade entre 280 et 500°C avec un pic maximum de décomposition aux alentours de 320°C. Les produits sont à nouveau essentiellement volatils. Au-delà de cette température, c'est bien la lignine qui commence à se dégrader provoquant une augmentation relativement rapide de la teneur en carbone de la matière solide résiduelle.

J. M. Encinar et al. [29] ont étudié la pyrolyse des grignons d'olive et des pépins de raisin. Deux paramètres ont été étudiés, à savoir ; la température d'activation (300 - 900°C) et la taille des particules du précurseur (0,4-2 µm). Il a été montré que cette dernière n'a aucune influence sur les propriétés des

charbons actifs obtenus. Tandis que la température a un effet notoire. En effet, l'augmentation de celle-ci conduit à une élévation de produits gazeux, et dans une moindre mesure, en pourcentage de cendre. Les principaux gaz générés sont l'hydrogène, méthane, monoxyde de carbone et dioxyde de carbone, tandis que parmi les composants liquides ils mettent en évidence la présence de méthanol, d'acétone, d'alcool furfurylique, de phénol, de furfural, de naphthalène et d'o-crésol. Ils concluent que la température optimale pour la pyrolyse oscille entre 600 et 700° C.

Le processus de pyrolyse est assez complexe et sa compréhension dépend de plusieurs paramètres :

- ✓ La température ;
- ✓ La complexité de la composition (cellulose, hémicellulose et lignine) et de leurs réactions de décomposition caractéristiques ;
- ✓ La vitesse de chauffe ;
- ✓ Les effets de temps de séjour.

1.2. Le charbon actif

1.2.1. Introduction

Le charbon actif également appelé charbon activé, est un matériau noir principalement sous forme granulaire ou pulvérulente. Il existe plusieurs centaines de variétés de charbon actif, suivant le précurseur et les conditions de traitement.

Depuis deux siècles, les charbons ont été étudiés avec détails dans le but d'une meilleure exploitation. De ce fait, nous héritons d'un grand nombre d'études sur les caractéristiques physico-chimiques.

Les charbons sont composés essentiellement de matière carbonée à structure poreuse. De part cette porosité, la surface développée par le charbon actif est énorme, un gramme de charbon actif présente une surface interne pouvant atteindre plus de 2500 m²/g [30,31] et cette caractéristique unique est responsable de ses propriétés d'adsorption [32]. Ils sont aussi complexes et hétérogènes aussi bien au niveau structural, qu'au niveau de leurs compositions.

1.2.2. Historique

L'adsorption sur des charbons poreux a été décrite pour la première fois en 1550 avant J.C. [33] sur papyrus égyptien puis par Hippocrate, principalement à des fins médicales. Mais ce n'est que plus tard que l'on voit apparaître les précurseurs des matériaux carbonés adsorbants. Ainsi, au 18^{ème} siècle, ces derniers obtenus à partir de bois et d'os sont utilisés pour purifier des liquides par filtration ou sédimentation.

Au début du 19^{ème} siècle, la capacité de décoloration des os calcinés a été découverte et rapidement mise en application dans l'industrie du raffinage du sucre en Angleterre. Cependant, la calcination des os produit principalement du phosphate de calcium et un faible pourcentage de carbone, ce qui limita son utilisation au raffinage du sucre. Mais le terme «adsorption » a pour la première fois été utilisé en 1881 par Kayser pour décrire la capacité des cendres de bois à capter des vapeurs d'ammoniac [33].

Au début du 20^{ème} siècle les méthodes de fabrication s'améliorent et certains procédés sont mis au point pour augmenter les performances de ces matériaux. Cette révolution ayant comme point de départ les travaux d'Ostrejko, qui a découvert les deux méthodes de base de la production de charbon actif à savoir l'activation chimique et l'activation physique. En Europe les premiers produits commerciaux ont été fabriqués en 1909 à partir de bois sous le nom d'Eponite et en 1911 à partir de tourbe pour le Norit [33-35]. Aux Etats-Unis, Westvaco Corp. ont utilisé en 1913 un sous-produit du processus de fabrication du papier pour obtenir un charbon actif sous le nom de Filtchar [35].

De nos jours, les innovations dans la fabrication et l'utilisation du charbon actif sont conduites par la nécessité de réutiliser des ressources naturelles et de réduire la pollution environnementale. Ainsi, de nombreux progrès ont été obtenus sur l'optimisation de ces matériaux carbonés, aussi bien au niveau de leur fabrication (origine, contrôle de la taille des pores, mise en forme) que de leur régénération.

1.2.3. Préparation des charbons actifs

La qualité du charbon actif est considérablement influencée par le précurseur de départ et les différents traitements effectués. Les études et revues portant sur la préparation de charbons actifs montrent ainsi une forte disparité des surfaces spécifiques et volume poreux [36].

1.2.3.1. Matières premières

Le charbon actif peut être fabriqué à partir de tous matériaux contenant un fort pourcentage en carbone et un faible pourcentage en matière inorganique [37] tels que le lignite [38], la tourbe [39], le charbon [4] et les résidus pétroliers [40]. Cependant, l'épuisement de ces ressources incite les chercheurs à utiliser des ressources renouvelables issues de la biomasse [41]. Les matériaux les plus couramment utilisés sont le bois [1], les coques de fruits (noix de coco, arachide, noix, pistache, pacane) [42-44], noyaux de fruits (d'abricots, cerise, d'olives, dattes) [6, 45-53]..., bien que des polymères synthétiques peuvent servir comme

précurseur [54]. On peut également citer d'autres exemples de précurseurs, encore à l'étude, le marc de café [37, 55] ou les boues activées [56].

1.2.3.2. Principales voies de fabrication

Un schéma détaillant le phénomène de carbonisation selon Menéndez-Díaz et Martín- Gullón [57] est présenté sur la figure 1-8. La matière première, basée sur une structure organique macromoléculaire, est décomposée thermiquement par des réactions de déshydratation intramoléculaires au cours desquelles il y a formation principalement de liaisons insaturées (C=C). Cette première étape entraîne l'obtention de produits primaires principalement sous forme gaz et vapeurs. Ces espèces peuvent entraîner la formation du charbon actif (réactions secondaires) mais dépendent fortement de la température et du temps de séjour. Au cours de cette étape différents phénomènes peuvent être observés :

- Pour des températures proches de 500°C, il y a peu de réactions secondaires et les composés obtenus sont principalement composés de produits primaires stabilisés tels que des hydrocarbures aromatiques polycycliques ou des oléfines.
- Pour des températures proches de 1000°C, les réactions secondaires de type condensation Diels-Alder sont favorisées [58]. Ces réactions permettent la formation de charbon actif par enrichissement en carbone et augmentation du caractère aromatique par rapport au précurseur.

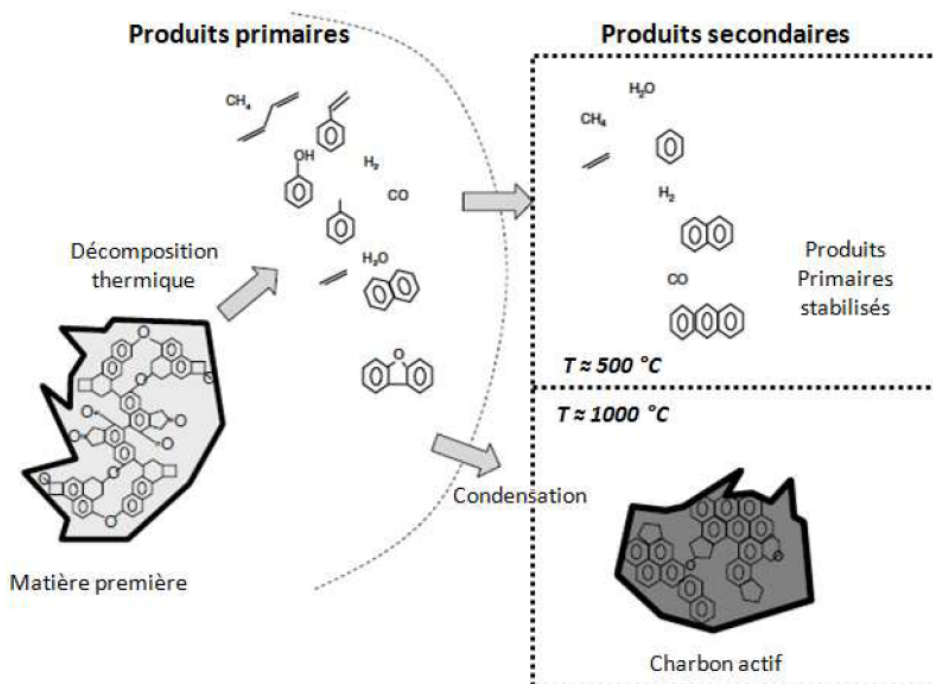


Figure 1-8 : Exemples de réarrangements lors des réactions de carbonisation d'un matériau carboné [57]

Au cours de la carbonisation, les atomes de carbone se réarrangent de façon aléatoire pour former des cycles aromatiques. Cet arrangement entraîne la formation d'interstices (également appelés pores) entre les feuillets. Mais le produit obtenu ne possède qu'une porosité rudimentaire à cause des goudrons et autres matières carbonées désorganisées qui obstruent ces pores. Dans ces conditions, le charbon actif ne peut pas être employé comme adsorbant sans une étape supplémentaire.

L'étape d'activation permet de générer une microstructure poreuse et d'augmenter l'accessibilité à la structure interne, ainsi que de créer de nouveaux pores et d'élargir le diamètre de ceux déjà créés lors de la carbonisation. Pour cela, deux méthodes d'activation sont couramment employées et présentées sur la figure 1-9 : l'activation physique (Voie I) et l'activation chimique (Voie II). L'activation consiste à développer la structure poreuse en éliminant les goudrons qui obstruent les pores, et à créer des fonctions de surface (généralement oxydées) qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées. Elle peut être physique ou chimique

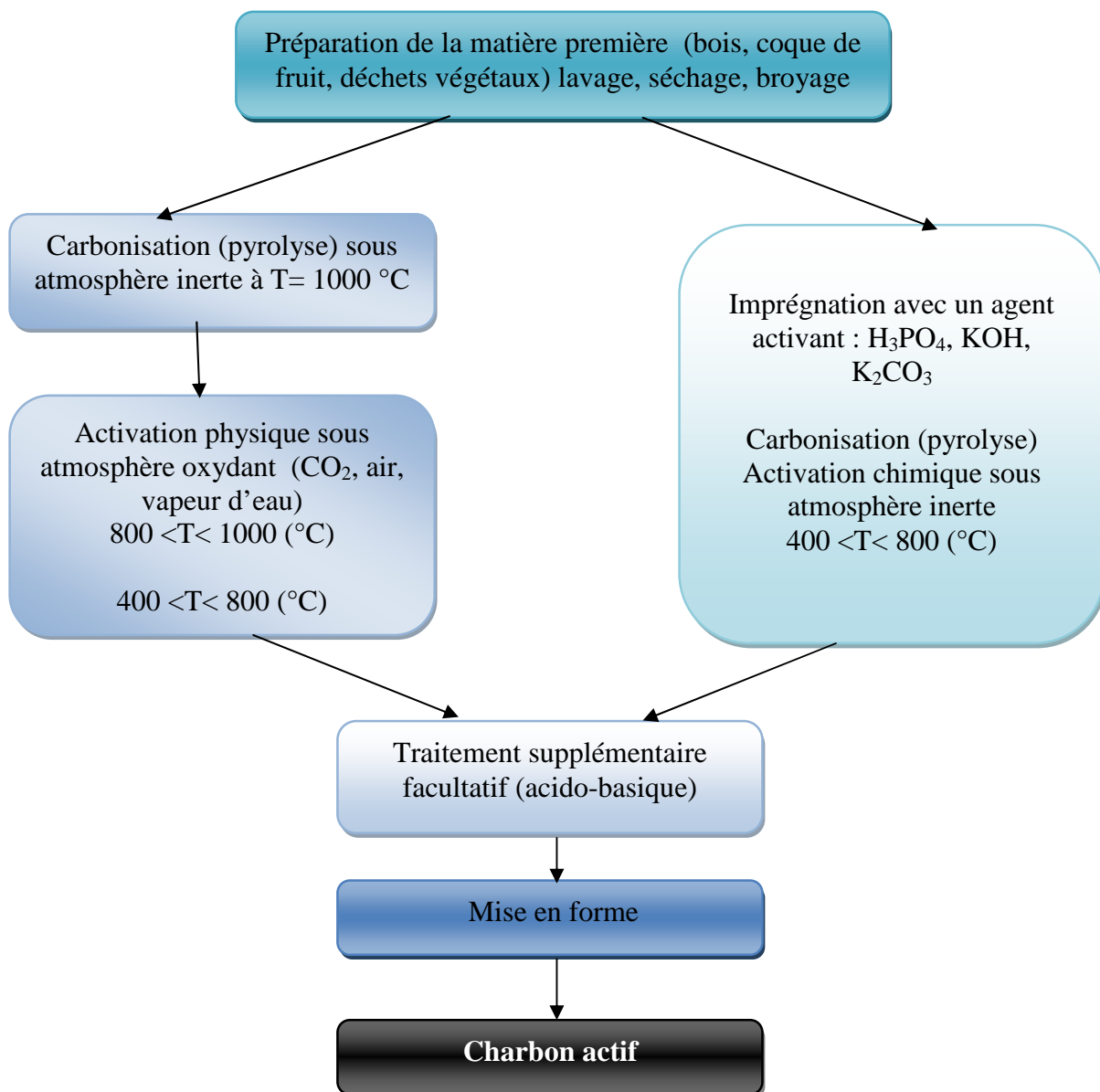


Figure 1-9 : Principes de fabrication des charbons actifs.

L'activation physique

L'activation physique consiste en une oxydation du charbon à haute température (800 à 1000°C) à l'aide d'un agent faiblement oxydant pendant 24 à 72 heures. Les réactifs gazeux principalement utilisés sont l'air, la vapeur d'eau ainsi que le dioxyde de carbone. Tous ces gaz peuvent être employés seuls ou en

mélange. Dans ce processus, les matières désorganisées carbonées obstruant les pores sont éliminées par l'ensemble des réactions illustrées sur la figure 1.10.

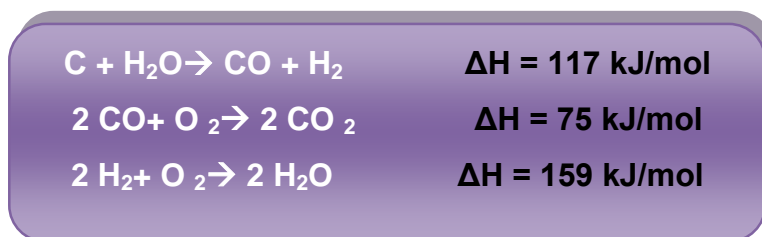


Figure 1-10 : Réactions types rencontrées lors l'activation physique [59].

Le contrôle de la température est un paramètre important car au dessus de 1000°C, la réaction engendre une dégradation du matériau. En revanche, en dessous de 800°C la réaction est trop lente ou incomplète et donc économiquement non recommandée. Généralement, les charbons actifs produits par cette activation physique présentent une structure poreuse fine (pores étroits) [4].

L'activation chimique

L'activation chimique consiste à imprégner le matériau de départ avec une solution concentrée d'agent chimique déshydratant tels que : KOH, H₃PO₄, H₂SO₄, ZnCl₂ [50], K₂CO₃, NaOH, Na₂CO₃, AlCl₃ ou MgCl₂, [60]. Le matériau subit ensuite une pyrolyse entre 400 et 800°C dans un environnement inerte, puis, il est lavé et séché. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape. C'est le degré d'imprégnation du matériau en matière oxydante qui définit la structure poreuse finale.

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

La fabrication des charbons actifs s'achève par un lavage à l'eau pure ou avec des acides minéraux pour éliminer les cendres. Ensuite ont lieu des opérations de granulations, de tamisage et de conditionnement.

1.2.4. Influence des paramètres opératoires de synthèse

Plusieurs travaux ont été réalisés dans la littérature en ce qui concerne la production de charbon actif par imprégnation à l'acide phosphorique de matériaux lignocellulosiques. Nous allons faire une synthèse de ces travaux pour comprendre les paramètres les plus importants qui influencent la fabrication des charbons actifs par activation chimique. Il conviendrait d'abord de poser quelques définitions avant de faire cette synthèse.

La surface spécifique sera calculée à l'aide de l'équation BET (Voir chapitre 3). Nous l'appellerons surface BET. Il s'agit de la somme de la surface microporeuse, de la surface mésoporeuse et de la surface extérieure. Elle s'exprime en m^2/g . C'est la surface totale que peut offrir un gramme de charbon actif.

On définit le taux d'imprégnation par le rapport de masse de l'agent activant sur la masse du matériau lignocellulosique.

$$X = \frac{m_{\text{agent activant}}}{m_{\text{précurseur}}}$$

N. Bouchenafa–Saib al. [50] ont préparé deux charbons actifs par pyrolyse de noyaux de dattes imprégnés par l'acide phosphorique à 85% massique à 500 °C avec un taux d'imprégnation de 2 et par le chlorure de zinc à 600°C avec un rapport d'imprégnation de 1 dans une atmosphère inerte. Ils ont montré que la surface spécifique atteint 720 m^2/g avec un volume poreux de 0,63 cm^3/g pour le premier agent chimique activant et 1322 m^2/g avec un volume poreux de 0,81 cm^3/g pour le second.

Badie S. Girgis et al [6] ont, eux aussi, utilisé les noyaux de dattes pour la préparation des charbons actifs, le précurseur a été imprégné à des

concentrations croissantes d'acide phosphorique de 30 à 70 vol.%, Suivis par différentes températures de pyrolyse. Ils ont montré que la surface spécifique maximale était de 945 m²/g avec un volume poreux total de 0,545 obtenue à 700°C avec une concentration de H₃PO₄ 50% vol

Molina-Sabio et F. Rodriguez-Reinoso [52] ont préparé des charbons actifs à partir de noyaux de pêche par activation à l'acide phosphorique à différentes concentrations, le taux d'imprégnation est compris entre 0,09 et 0,91 Le matériau imprégné est traité thermiquement sous un flux d'azote à 450°C. Ils ont montré qu'à de faibles concentrations, il y'a un développement rapide de la microporosité jusqu'à un rapport d'imprégnation égale à 0,3 avec un volume microporeux allant jusqu'à 0,6 cm³/g. Pour des concentrations plus élevées, le développement de la microporosité est négligeable, la principale évolution correspond à la mésoporosité, qui atteint des valeurs plus élevées que celle des volumes des micropores. Ils concluent que l'acide phosphorique présente également une gamme de concentration dans laquelle le développement de la microporosité est couplé avec un rendement élevé, puis la porosité diminue quand la mésoporosité est développée.

S. M. Yakout et al. [43] ont imprégné les noyaux d'olives d'acide phosphorique en présence d'azote. Ils ont étudié l'effet de la concentration de H₃PO₄ (60, 70, et 80 % massique) tout en maintenant la température de réaction à 500°C, la vitesse de chauffe à 3°C/mn et le taux d'imprégnation à 0,8. Les propriétés texturales optimales des charbons actifs ont été obtenues par activation chimique avec une concentration de 80% en masse de H₃PO₄. La surface et le volume poreux sont de 1218 m²/g et 0,6 cm³/g, respectivement.

H. Gharib, et al. [61] ont produit des charbons actifs à partir de grignons d'olives ; un sous produit de l'industrie d'extraction de l'huile d'olive par activation à l'acide phosphorique en présence d'Azote. Ils ont étudiés l'effet de la concentration massique de H₃PO₄ ainsi que le taux d'imprégnation et ont montré que la température dans l'intervalle 400 – 410 °C constitue un optimum pour le développement de la surface spécifique qui est de 1230 m²/g et que le charbon obtenu est essentiellement microporeux avec un volume spécifique des micropores de $V_{\mu p} = 0,52 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Y. Nakagawa et al. [62] ont préparé deux séries de monolithes de carbone activé par activation chimique de noyaux d'olive à l'acide phosphorique ou au chlorure de zinc. Les résultats expérimentaux indiquent que l'activation par les deux agents activant chimiques produit un grand développement de microporosité mais les différences entre les formes granulaires et monolithiques sont beaucoup plus visibles lors de l'utilisation d'acide phosphorique. Ainsi, il y'a principalement une réduction dans l'espace interparticulaire et macroporosité lors de la formation des disques préparés en utilisant du chlorure de zinc alors qu'il y a une réduction supplémentaire du volume et la dimension de la méso-et microporosité lors de l'utilisation d'acide phosphorique. Le comportement différent des deux produits chimiques a été lié à leur effet sur le précurseur le long de la phase d'imprégnation.

Suat Uçar et al. [63] ont utilisé les graines de grenade, un des sous produits de l'industrie des jus de fruits, en tant que précurseur pour la préparation de charbon actif par activation chimique avec $ZnCl_2$. L'influence des variables de processus tels que la température de carbonisation et le taux d'imprégnation sur les propriétés texturales et chimiques de la surface des charbons actifs a été étudiée. Lors de l'utilisation du rapport d'imprégnation 2.0 à 600 °C, la surface spécifique atteint 978,8 m²/g et un volume poreux de 0,563 cm³/g. Aussi, ils ont montré que la surface et le volume total des pores des charbons actifs avec un rapport d'imprégnation et une température de carbonisation plus faible ont été aussi élevé et atteignent respectivement 709,4 m²/g et 0,329 cm³/g.

Malgré la multiplicité des protocoles utilisés, la donnée la plus importante qui ressort de ces études est la présence d'un optimum en température pour le développement de la surface spécifique. La valeur de celle-ci obtenue en cet optimum dépend cependant de la nature du matériau lignocellulosique de départ et de l'agent chimique activant.

1.2.5. Propriétés et caractérisation physico-chimiques des charbons actifs

De par ses origines variées et ses procédés de fabrication, le charbon actif est connu pour être un matériau de structure et de composition hétérogènes.

1.2.5.1. Texture

L'image largement utilisée pour représenter la structure moléculaire du charbon activé est présenté comme une structure hiérarchique dans la figure 1.11 [64]. La structure interne du composé actif est constituée d'un assemblage aléatoire de plans de feuillets constitués par des polycycles aromatiques. L'espace libre entre ces feuillets constitue la porosité du charbon (encore appelés feuillets de graphène), dénommés Unités Structurales de Base (USB). Par conséquent, la superposition de ces couches aromatiques diffère de la structure du graphite. En général, l'espacement entre couches est supérieur à celui de la structure de graphite.

On parle d'une structure turbostratique que l'on retrouve dans les noirs de carbone, le désordre est observé dans la direction C dans la figure I-11. Les USB sont assemblés pour être la région de l'orientation moléculaire locale (OML). La fin de cette hiérarchie est l'assemblage des OMLs afin de produire la structure complexe qui constituent la porosité comme on le voit dans la même figure.

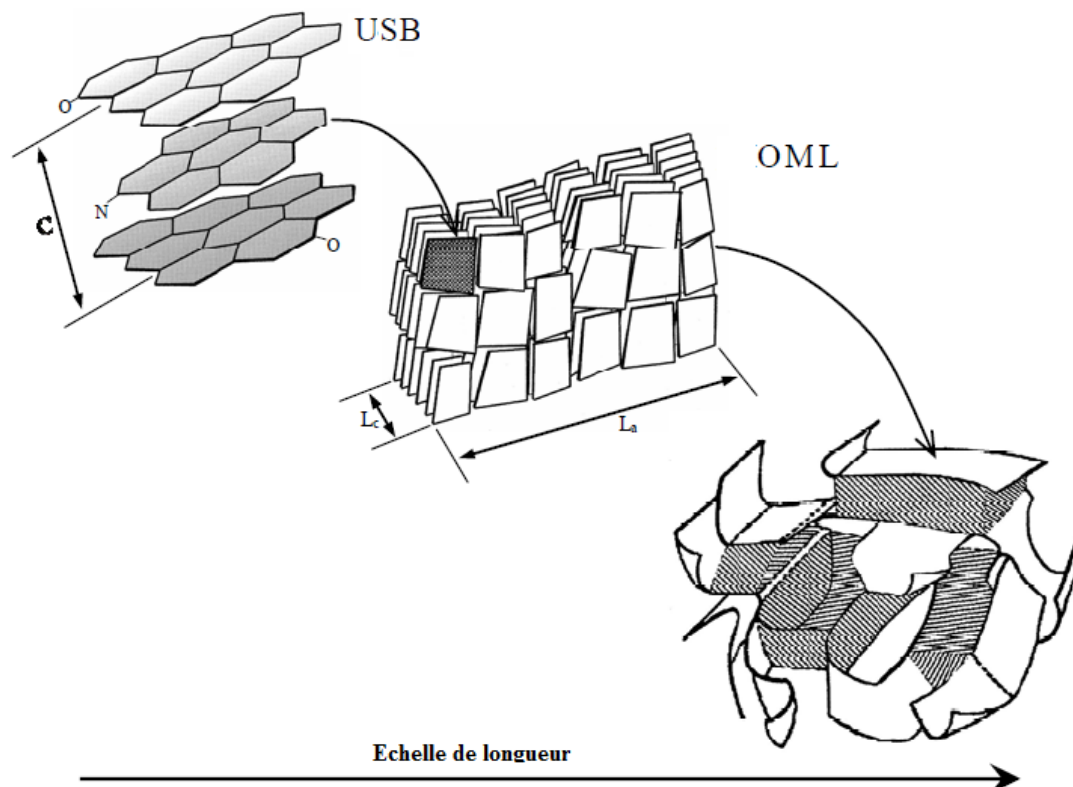


Figure 1-11 : Point de vue hiérarchique de la structure moléculaire d'un charbon actif [64].

La structure d'un charbon est donc caractérisée par son volume poreux, la taille et la forme de ses pores. C'est ce qui est à l'origine de sa surface spécifique, c'est-à-dire de la surface développée accessible aux molécules par unité de masse de charbon. Ces paramètres texturaux peuvent être déterminés à partir des isothermes d'adsorption physique d'un gaz inerte sur ce solide.

Ces propriétés sont principalement développées lors de l'étape d'activation du charbon actif. On détermine le type de pores par rapport à la classification en taille établie par Dubinin [65], ce qui permet de distinguer trois catégories de pores classés selon leur diamètre [66]:

- Les macropores (>50 nm) ;
- Les mésopores (compris entre 2 et 50 nm) ;
- Les micropores (< 2 nm).

Les charbons actifs obtenus par activation chimique possèdent généralement une large gamme de porosité dans laquelle les micropores (appelés pores d'adsorption) sont reliés aux mésopores puis aux macropores (appelés pores de transports) qui débouchent vers l'extérieur comme l'indique la figure 1-12. En revanche, les charbons actifs obtenus par activation physique développent principalement une microporosité directement reliée à la surface extérieure.

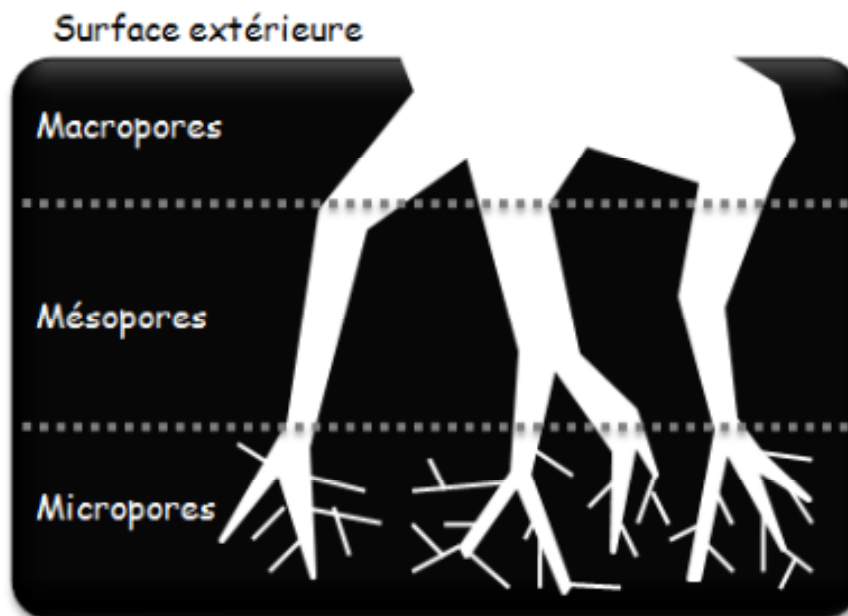


Figure 1-12 : Représentation schématique de la structure des pores d'un charbon actif obtenu par activation chimique [67].

1.2.5.2. Fonctionnalité de surface

La surface très développée fait des charbons actifs des matériaux aux propriétés physiques très intéressantes. Néanmoins, bien que le carbone soit l'élément majoritaire du charbon actif, d'autres composés (oxygène, hydrogène, soufre, azote, minéraux, ...) sont aussi présents et influent fortement sur les propriétés d'adsorption et de catalyse du charbon actif. Ces éléments peuvent provenir du précurseur, du catalyseur d'oxydation ou des traitements postérieurs et deviennent partie intégrante de la structure chimique du matériau.

L'hétérogénéité chimique du charbon actif est donc principalement associée aux différentes fonctions de surface, surtout les groupements oxygénés, qui lui

confèrent son caractère acido-basique et déterminent, selon l'environnement (pH de la solution) sa charge électrique comme l'illustre la figure 1-13.

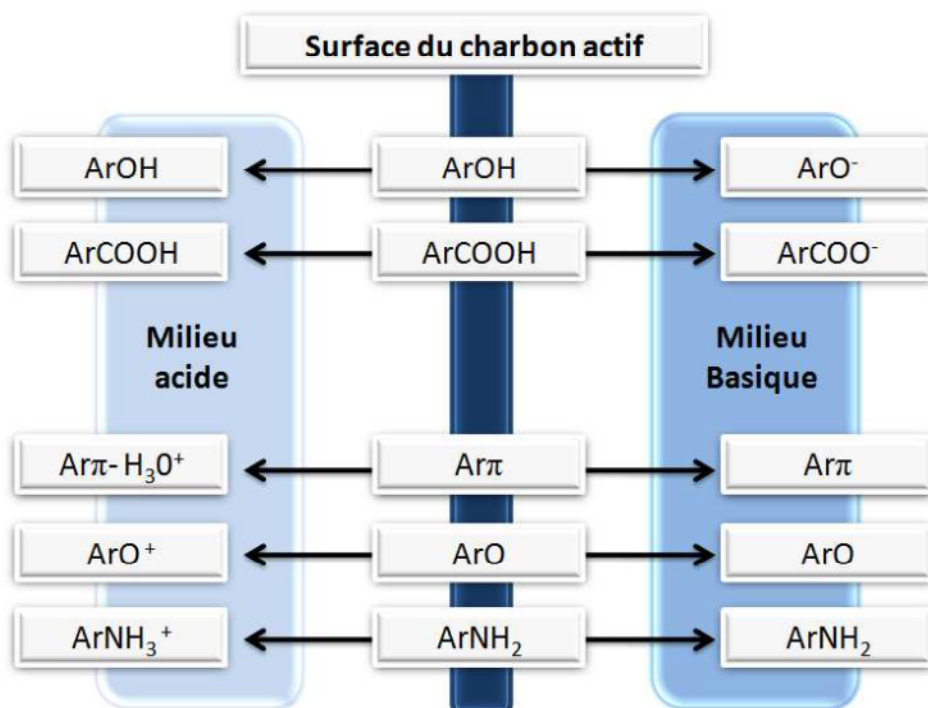


Figure 1-13 : Influence des groupements fonctionnels présents en surface du charbon sur sa charge électrique [67].

Les premiers travaux s'intéressant à l'identification et la quantification des fonctions de surface ont été réalisés par Boehm [68] et Donnet [69] dans les années 1960. Globalement, il y a une majorité de groupements acides qui prédominent à la surface des pores, telles que des fonctions de types carboxyliques, phénoliques, laconiques et anhydrides. Toutefois, on peut retrouver également des groupements basiques de type chromène et pyrone, comme indiqué sur la figure 1-14.

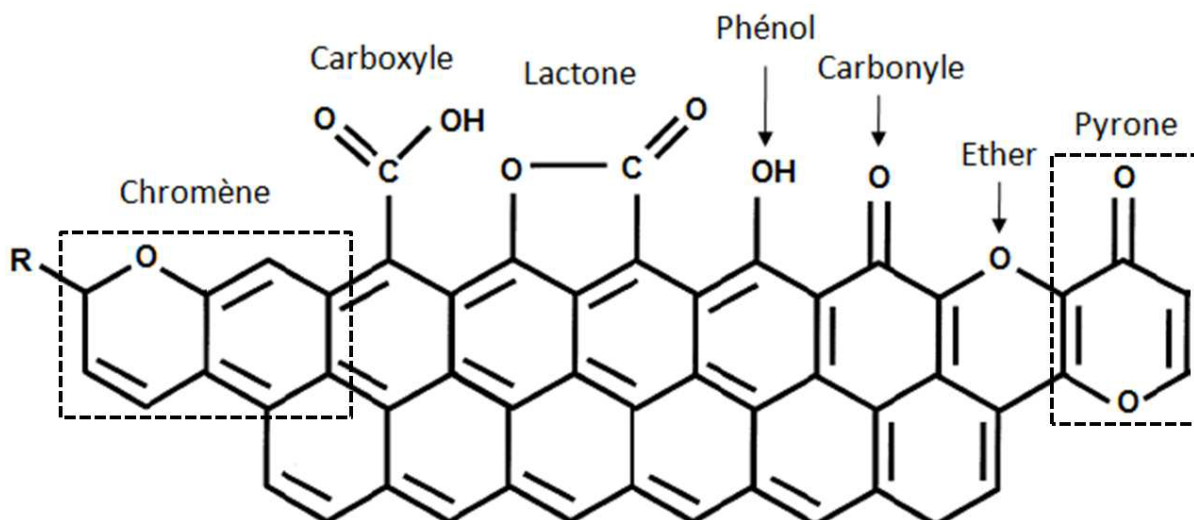


Figure 1-14 : Exemples de fonctions oxygénées présentes sur la surface d'un charbon actif [70].

Les propriétés de surface du charbon peuvent être qualifiées et parfois même quantifiées par différentes analyses : mesure du pH au point de charge nulle, calorimétrie d'immersion, spectroscopie infrarouge, désorption programmée en température, méthode de Boehm, ...etc.

1.2.6. Domaine d'application des charbons actifs

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

1.2.6.1. Adsorption

Grâce à ses propriétés particulières telles que la grande surface spécifique, l'hétérogénéité chimique et structurale, le charbon actif est capable d'adsorber toutes sortes de composés organiques et inorganiques. Cependant, comme le précisent Dabrowski et al. [71], l'adsorption est un phénomène qui dépend non

seulement de la nature physique et chimique de l'adsorbant, mais aussi de la nature de l'adsorbat (pK_a , groupes fonctionnels présents, polarité, poids moléculaire, taille) et de la solution (pH, force ionique, concentration en adsorbat).

A titre d'exemple, l'adsorption du phénol, se fait « à plat » sur les couches de graphène [72-74]. Seuls quelques auteurs proposent un mécanisme différent à forte concentration, avec une orientation verticale des molécules par des interactions latérales entre les molécules de phénol [75]. La nature des interactions mises en jeu au cours de l'adsorption sur charbon actif a été l'objet de nombreuses études [73-75]. Globalement, trois mécanismes ont été proposés pour expliquer l'adsorption du phénol sur charbon actif :

- La formation d'un complexe donneur - accepteur,
- Les interactions dites : π - π ,
- L'effet de solvant.

1.2.6.2. Support catalytique

Le charbon actif dispose de plusieurs avantages permettant de l'utiliser comme support catalytique : surface spécifique élevée, résistance à l'attrition, stabilité chimique à la fois en milieu acide et basique, stabilité thermique relativement importante (même si le charbon actif ne peut être employé en présence de H_2 au dessus de $400^\circ C$, ni en présence d' O_2 au-delà de $200^\circ C$), variété de formes (poudre, granules, extrudés, tissus, fibres, ...) et de propriétés physico-chimiques (distribution de taille de pores, polarité de surface, ...), faible coût de production. De plus, après réaction, le charbon actif peut être brûlé pour récupérer les métaux qui s'accumulent dans les cendres [32, 72].

La grande surface spécifique et la large distribution des pores du charbon actif favorisent une bonne dispersion du métal qui est généralement associée à une activité catalytique élevée. En ce qui concerne ses propriétés chimiques, même si le charbon actif est considéré comme un matériau inerte par rapport aux autres supports catalytiques telles que la silice ou l'alumine [32], sa surface possède des sites actifs qui le rendent moins neutre qu'il n'y paraît. Ils sont situés au niveau des défauts ou des extrémités de la structure graphitique ou sont

constitués par les groupes fonctionnels résultant de la présence d'hétéroatomes constitués principalement d'oxygène et d'azote.

Le charbon actif est utilisé comme supports de métaux nobles (Pd, Pt, Ru, Rh, Ir, Au), d'oxydes métalliques (oxydes de Cu, Fe, Mo, Ni, Ce) ou bimétalliques. Il existe de nombreux exemples d'applications de ces catalyseurs supportés sur charbons [10, 76-79].

1.2.6.3. Catalyseur

Les propriétés catalytiques du charbon actif ont été mises en évidence il y a plusieurs dizaines d'années. Dans sa revue, Coughlin indique [80] que le charbon peut agir comme catalyseur de différentes réactions du fait de ses propriétés électroniques tantôt de conducteur, semi-conducteur ou d'isolant. Ainsi, le charbon actif est utilisé comme catalyseur actif dans des réactions diverses, notamment l'hydrogénation (catalyseur comme conducteur métallique), l'oxydation (catalyseur comme semi-conducteurs) ainsi que la polymérisation et d'halogénéation (catalyseur comme isolant).

En 1998, Fortuny et al. [81] ont proposé d'utiliser le charbon actif en tant que catalyseur direct d'oxydation du phénol en voie humide. Les résultats obtenus en réacteur batch et en lit fixe se sont révélés très prometteurs, en particulier en comparaison avec l'oxyde de cuivre couramment employé. L'oxydation du phénol et des composés phénoliques sur charbon actif a ensuite été largement étudiée [82-86].

CHAPITRE 2

REACTION D'HYDROGENATION DU PARA- CHLORONITROBENZENE

2.1. Introduction

Le terme exact de catalyse n'est introduit qu'en 1836 par Berzelius [87]. De nombreuses observations suggérant cet effet avaient été menées quelques années auparavant. Les premières descriptions convaincantes et poussées peuvent être attribuées à Humphry Davy dès 1815, où il étudie l'oxydation du méthane en présence de platine dans le but de mettre au point une lampe de détection des gaz inflammables pour les mineurs. Les expériences menées successivement par Davy lui-même, son assistant Michaël Faraday et Johann Wolfgang Döbereiner, entre autres, confirment que certaines substances peuvent, par leur simple présence, enclencher des processus chimiques autrement inactifs. Il apparaît dès cette époque que cet effet catalytique peut être subdivisé en deux classes distinctes : on parle de catalyse homogène lorsque le catalyseur est dans la même phase que les réactifs et les produits et de catalyse hétérogène dans le cas contraire. C'est sur cette dernière catégorie que nous allons porter dès à présent notre attention, en nous concentrant plus spécifiquement sur les problèmes concernant un catalyseur solide et des réactifs et produits en phase gazeuse. Habituellement, le catalyseur est alors un métal dispersé sous forme de fines particules sur un support plus-ou-moins inerte.



Figure 2-1 : Deux « pères fondateurs » de la catalyse : J.J. Berzelius (1779-1848) et J.W. Döbereiner (1780-1849).

Berzélius assimile le pouvoir catalytique à une sorte de force effective, alors que Faraday pense plutôt que le secret réside dans une condensation capillaire des réactifs à l'intérieur de la structure très poreuse des catalyseurs. De son côté, et se basant sur des études cinétiques menées en collaboration avec Max Bodenstein, Wilhelm Ostwald propose quant à lui que les catalyseurs accélèrent simplement les réactions sans en déplacer l'équilibre.



Figure 2-2 : Irwin Langmuir (1881-1957) et Cyril Norman Hinshelwood (1897-1967) ont apporté une contribution cruciale à la compréhension de la catalyse hétérogène.

Irwin Langmuir introduit dans les années 1920 [88] l'idée que les molécules environnant le catalyseur peuvent s'y fixer et voir ainsi leur nature chimique et donc leur réactivité changer : c'est le phénomène d'adsorption. Sur cette base, il construit avec Cyril Norman Hinshelwood les fondements de la cinétique chimique sur catalyseurs. Grace aux travaux de Hugh Stott Taylor à partir de 1925, il devient de plus clair que l'adsorption et les réactions qui s'ensuivent sur la surface se déroulent en certains emplacements spécifiques de celle-ci, qu'il nomme sites actifs [89]. Ces idées forment aujourd'hui encore la base de la compréhension des phénomènes catalytiques hétérogènes : dans un mécanisme du type Langmuir-Hinshelwood, les particules réactives s'adsorbent sur des sites actifs, diffusent éventuellement sur le catalyseur avant de se rencontrer pour réagir en donnant naissance à des produits ou à des intermédiaires de réaction (Figures 2-3 (a-b-c)). Notons que d'autres mécanismes réactionnels, tels que celui d'Eley-Rideal (Figures 2-3 (d-e-f)), furent proposés à l'époque et vérifiés pour certains types de réaction bien des années plus tard.

Dans le premier cas, les deux réactifs s'adsorbent, se déplacent éventuellement en surface et réagissent pour donner naissance au produit. Selon la seconde approche, un des réactifs s'adsorbe et réagit directement avec une particule de la phase gazeuse.

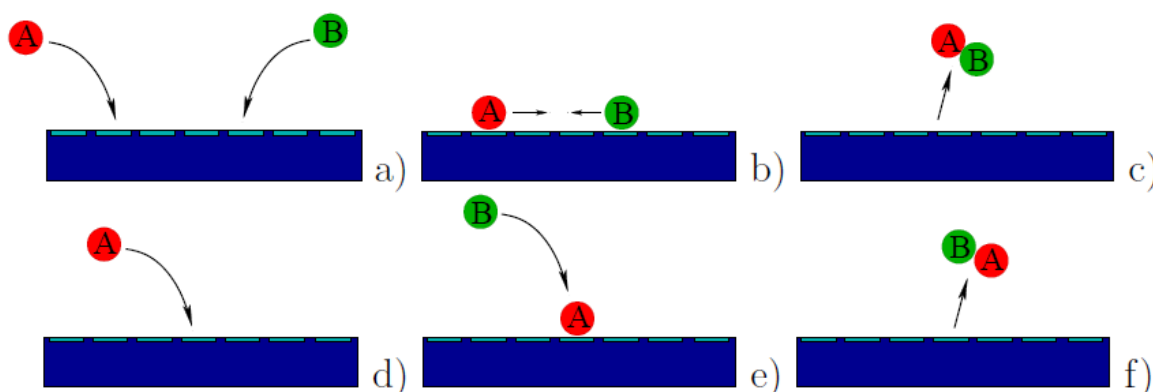


Figure 2-3 ((a-b-c), (d-e-f)) : Représentation schématique (a-b-c) du modèle de Langmuir-Hinshelwood et (d-e-f) du modèle d'Eley-Rideal pour les réactions de surface

Aujourd'hui la catalyse représente une thématique incontournable de la chimie moderne et la pierre angulaire de l'industrie chimique. Elle occupe une place stratégique dans la recherche de procédés de synthèse plus écologiques, plus économiques en atomes et en énergie. Elle justifie donc largement sa place dans les 12 principes de la chimie verte [89,90].

En effet, près de 80 % [91] des procédés que l'industrie chimique mis en œuvre font appel à la catalyse, notamment hétérogène. En augmentant substantiellement la vitesse des transformations chimiques et en améliorant la sélectivité de la réaction vers le produit recherché, la catalyse accroît considérablement la capacité de production des unités industrielles. Cette augmentation de productivité permet de diminuer les dimensions des unités de production, d'où une économie dans l'investissement et de matières premières. Des sources d'énergie alternatives ont vu un développement rapide par des procédés catalytiques, la protection de notre environnement est améliorée par des procédés basés sur la catalyse. Ainsi; les possibilités ouvertes par la catalyse pour améliorer les procédés chimiques sont grandes.

En chimie industrielle de synthèse organique, il ne fait aucun doute que l'hydrogène est l'agent réducteur le plus propre (en termes de sous-produits de réaction) et que l'hydrogénation est la plus importante méthode catalytique [92]. Le champ de ce type de réaction est très large et beaucoup de groupes fonctionnels peuvent être hydrogénés avec une haute sélectivité. De très bonnes conversions peuvent être obtenues dans des conditions relativement douces en phase liquide. De plus, ces réactions étant bien documentées [93] les chances sont excellentes de trouver des solutions à une question donnée et le dimensionnement à plus grande échelle ne pose en général pas de problème.

2.2. Hydrogénation des nitroaromatiques halogénés

Les amines halogénées aromatiques sont largement utilisées comme intermédiaires dans la fabrication de pesticides, d'herbicides, les pigments, les produits pharmaceutiques et les produits cosmétiques [94,95]. Le para-chloroaniline (p-CAN), est un composé chimique organique à grand volume de production [96], peut être synthétisé par la réduction du para-chloronitrobenzène

(p-CNB) en présence de Fer et dans un milieu acide (réaction de Béchamp. Celle-ci n'est plus appropriée en raison de la production de quantités importantes de déchets en métaux toxique qui nécessite une séparation coûteuse et laborieuse. Une alternative plus propre au processus de Béchamp avec des rendements plus élevés des produits [97] est proposée et ce, par hydrogénation sélective en utilisant des métaux de transition comme catalyseurs hétérogène. Toutefois, les avantages économiques sont tributaires des performances du catalyseur car la réaction est souvent affectée par la réaction parasite d'hydrodéhalogénéation consécutive à la réduction de la fonction nitro.

2.2.1. Mécanisme réactionnel de la réaction d'hydrogénation du para-chloronitrobenzène

Le schéma réactionnel proposé généralement pour cette réduction comporte un ensemble d'étapes parallèles et consécutives. La sélectivité de la réaction est essentielle, l'hydrogénation du p-CNB peut générer une gamme de produits intermédiaires comme le montre la figure 2-4 [98,99].

La réduction du p-CNB en p-CAN implique la formation des intermédiaires nitroso- et hydroxylamine (voie I) qui peuvent participer à des réactions secondaires [100].

La condensation des intermédiaires p-CNSB et p-CphHA abouti à la formation de l'intermédiaire dichloroazoxybenzène (voie II) qui, par réduction ultérieure conduit au para-chloroaniline en passant par les composés dichloroazobenzène (voie III) et dichlorohydrazobenzène (voie IV). La formation de l'azoxybenzène/azobenzène, composés hautement toxiques, doit être évitées dans la production propre de p-CAN.

La dismutation de l'intermédiaire hydroxylamine en p-chloronitrosobenzène puis en p-CAN nécessite une formation significative de p-chlorophenylhydroxylamine (voie V).

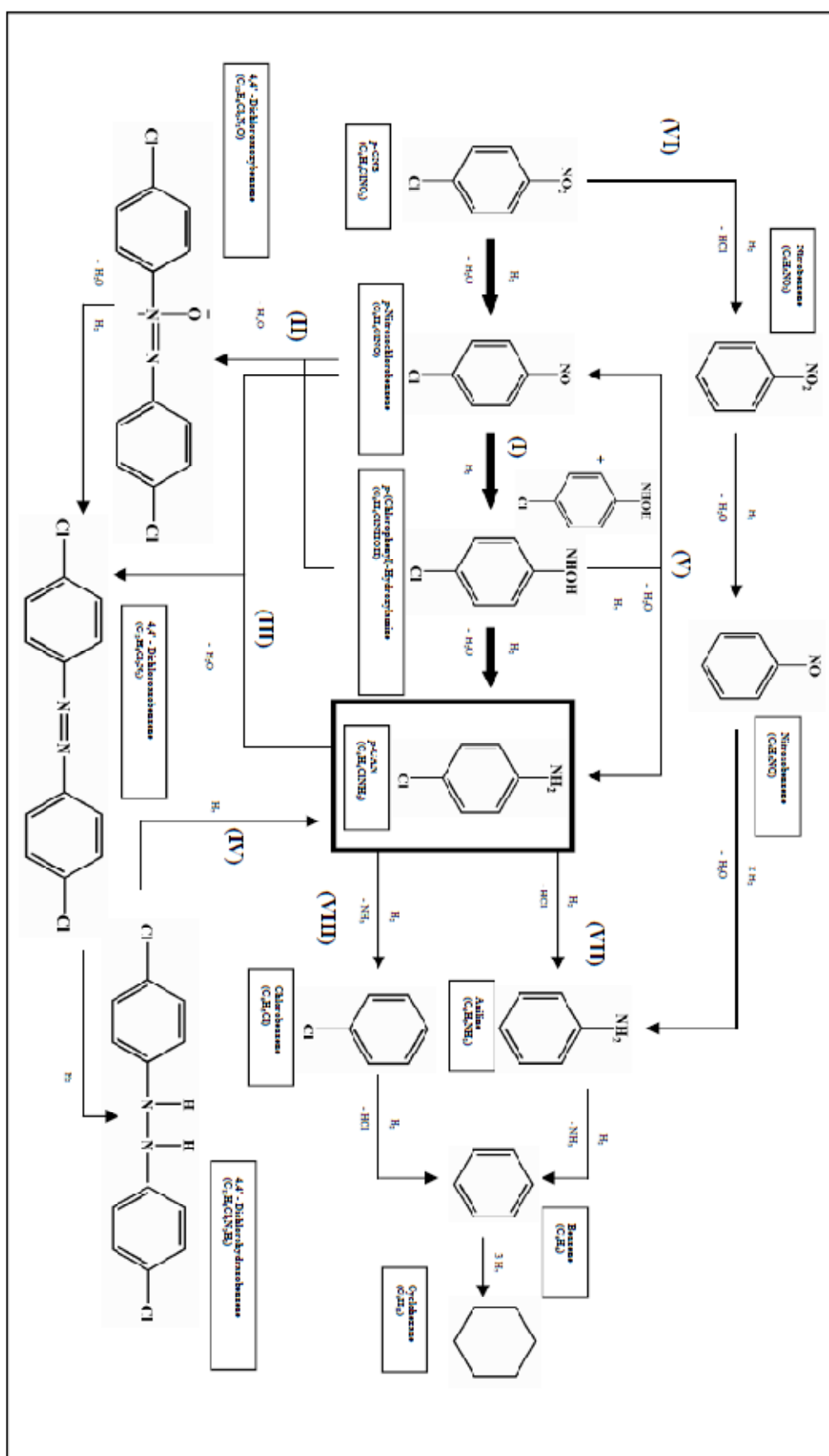


Figure 2-4 : Schéma réactionnel de l'hydrogénation du p-chloronitrobenzène [100]

L'hydrogénolyse du composé halogéné amène à la formation de l'aniline (AN), le benzène (BZ) et / ou le cyclohexane. Cette réaction peut se produire soit par la réduction du nitrobenzène (NB) (voie VI) ou à la suite de la conversion de la p-CAN (voies VII et VIII).

En conclusion, on peut observer que le schéma réactionnel de la réduction des composés nitroaromatiques halogénés semble établi.

Les intermédiaires de réaction identifiés dans le milieu et leur évolution au cours du temps apparaissent comme étant très dépendants des conditions expérimentales utilisées. L'étude de l'influence d'un paramètre donné sur cette réaction implique donc au préalable une étude systématique et une mise au point approfondie de la réaction dans les conditions expérimentales que l'on aura retenues.

2.2.2. Réactivité des isomères

Jixiang Chen et al. [101] ont étudié l'hydrogénation sélective des 3 isomères ortho-, méta- et para- chloronitrobenzènes à 75°C et à 1,0 MPa sur le catalyseur Ni/TiO₂ pour l'obtention des anilines correspondantes. Ils rapportent que l'ordre de réactivité des positions sur le noyau benzénique est le suivant ; ortho- > para- > méta-, avec une sélectivité supérieure à 99% en o-CAN. Ils expliquent que cela pourrait être lié à des facteurs électroniques et stériques du substituant Cl- du noyau benzénique et aux propriétés du catalyseur.

2.3. Influence des paramètres de la réaction d'hydrogénation

De nombreux efforts ont été réalisés afin d'améliorer les performances catalytiques des catalyseurs à base de métaux pour ce genre de réaction d'hydrogénation.

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

2.3.1. Choix du solvant

Dans l'hydrogénation du para-chloronitrobenzène, deux familles principales de solvant peuvent être utilisées :

- Solvants apolaires : hexane, cyclohexane, ...etc.
- Solvants polaires : alcools.

Dans un procédé industriel, le solvant le plus fréquemment employé est un alcool car il ne comporte aucune fonction réductible, ni cycle benzénique. Il est évident et raisonnable de ne pas envisager, à priori, l'utilisation d'un alcool potentiellement donneur d'hydrogène (alcool secondaire).

Le coût et la relative pureté du méthanol d'une part, et sa capacité à dissoudre bon nombre de composés, le rend par conséquent, c'est le solvant de référence. D'autre part, il est aussi reconnu pour ne pas s'adsorber à la surface des métaux nobles.

2.3.2. Choix du catalyseur

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

- ✓ La nature du métal : représente l'un des principaux paramètres ayant une action directe sur l'activité catalytique, la réactivité des intermédiaires et par suite sur la sélectivité en produit désiré.
- ✓ Le type de catalyseur : habituellement les métaux nobles sont supportés ou bien utilisés en poudres fines (Pd, Pt ou PtO₂). Le nickel est sous forme squelettique ou supporté sur silice et le cuivre, supporté sur chromite.
- ✓ La teneur en métal : pour les métaux supportés, une valeur standard est de 5% en masse, mais pour le nickel sur silice, les teneurs varient de 20 à 50%.
- ✓ Le type de support : c'est le charbon actif qui est le plus répandu. Les alumines, silices ainsi que CaCO₃ et BaSO₄ peuvent être utilisés.

- ✓ Les ajouts métalliques et non- métalliques.

2.3.3. Nature du métal

L'hydrogénation des nitrobenzènes halogénés a également été étudiée par H. Liu et al. [102] sur le Pt et le Pd supportés. Il a été observé que le Pd présente une moindre activité catalytique à cause de la réaction parasite de déshalogénéation qui accompagne la réduction. Pour l'utilisation de Pd/C, ils ont obtenu un rendement de 50,7% de la p-CAN et 49,0%, de l'aniline. Alors que, Veena L. Khilnani et S. B. Chandalia [103] ont obtenu une sélectivité de 99% vis-à-vis de la para-chloroaniline avec un taux de conversion de 85%; ce qui montre que l'hydrodéhalogénéation est minimisée, en utilisant 5% de Pt/C comme catalyseur. H. Li et al. [104] ont démontré quant à eux que les catalyseurs à base de Ni, sont appropriés pour l'hydrogénation du p-CNB.

2.3.4. Support catalytique

V. Kratky et al. [99] ont étudié l'effet du support des catalyseurs; Pd/C et Pd/D (D : polysulfone (styrène-co-divinylbenzène)) à 25°C et à une pression de 0,5 MPa. Ils concluent que l'augmentation de la propriété hydrophobe la surface des catalyseurs peut améliorer la sélectivité p-CAN, étant donné que celle-ci est une molécule polaire qui est facilement désorbée de la surface du catalyseur hydrophobe et les réactions secondaires telles que la déchloration sont donc supprimées.

2.3.5. Ajouts métalliques

Il est généralement admis que l'addition d'un ajout métallique à un métal catalytiquement actif peut modifier les caractéristiques électroniques et géométriques du site catalytique et de ce fait avoir un effet sur les propriétés du catalyseur notamment sur la sélectivité.

Coq et al. [105] ont obtenu de bons résultats dans l'hydrogénation du p-chloronitrobenzène (p-CNB) sur PtSn/Al₂O₃ avec 97,5% de p-chloroaniline (p-CAN) sélectivité à 98% de conversion. Des comportements analogues ont été observés antérieurement sur Ni de Raney allié au Cr et sur Pt allié au Cu

J.H. Shen et Y.U. Chen [106] ont rapporté que le catalyseur NiB allié au Co (NiCoB) améliore efficacement l'activité catalytique et la sélectivité en para-chloroaniline, en obtenant une conversion totale du réactif au bout de 170 minutes et une sélectivité de 96,2% vis-à-vis de la p-CAN, lorsque le rapport Co/Ni est de 3.

W. Yu et al. [107] ont étudié l'influence des cations métalliques Fe^{3+} , Ni^{2+} et Co^{2+} sur le catalyseur de platine supporté sur colloïdes. Ils ont constaté que Co^{2+} augmente à la fois l'activité et la sélectivité. Fe^{3+} diminue l'activité du catalyseur Pt / PS (PS = poly (styrène-co-divinylbenzène)). Ni^{2+} augmente la sélectivité, mais diminue l'activité. De toute évidence, ces cations métalliques affichent les différents rôles de modification pour la réaction d'hydrogénation.

Q. Xu et al. [108] ont étudié l'effet des additifs métalliques cationiques sur l'hydrogénation sélective du p-CNB en p-CAN sur PVP-Pd/ γ - Al_2O_3 et sur PVP-Pd- Sn^{4+} / γ - Al_2O_3 . Ils ont constaté que Sn^{4+} joue un rôle à la fois d'un excellent promoteur sur l'activité d'hydrogénation du p-CNB et sur la sélectivité de la formation de la p-CAN.

L'activité d'hydrogénation du p-CNB et la sélectivité pour former p-CAN sur PVP-Pd/ γ - Al_2O_3 est évidemment favorisée par l'addition de Sn^{4+} . La réaction d'hydrogénolyse de la liaison C-Cl a été complètement bloquée lorsque le rapport molaire de Sn^{4+} /Pd est de 5. Le mécanisme de modification de Sn^{4+} , illustré dans la figure 2-5, pourrait être l'interaction entre Sn^{4+} et le groupement nitro (-NO₂) du substrat, qui augmente la polarité de N=O et par conséquent accélère l'hydrogénation du groupement nitro. À cause de la même raison, la polarité de C-Cl diminue et la force de liaison C-Cl augmente, de sorte que la réaction de déshalogénéation a été fortement inhibée.

2.3.6. Ajouts non-métallique

H. Liu et al. [102] utilisent le Pd / γ -Fe₂O₃-PR (Pd / γ -Fe₂O₃ réduit) comme catalyseur dans l'hydrogénation du p-chloronitrobenzène, à 30°C et à 4 MPa. Ils rapportent que celui-ci manifeste une grande activité catalytique où la conversion

du p-CNB est complète et la sélectivité atteint les 99,2% en p-CAN. L'hydrodéchloration de la p-CAN a été entièrement inhibée.

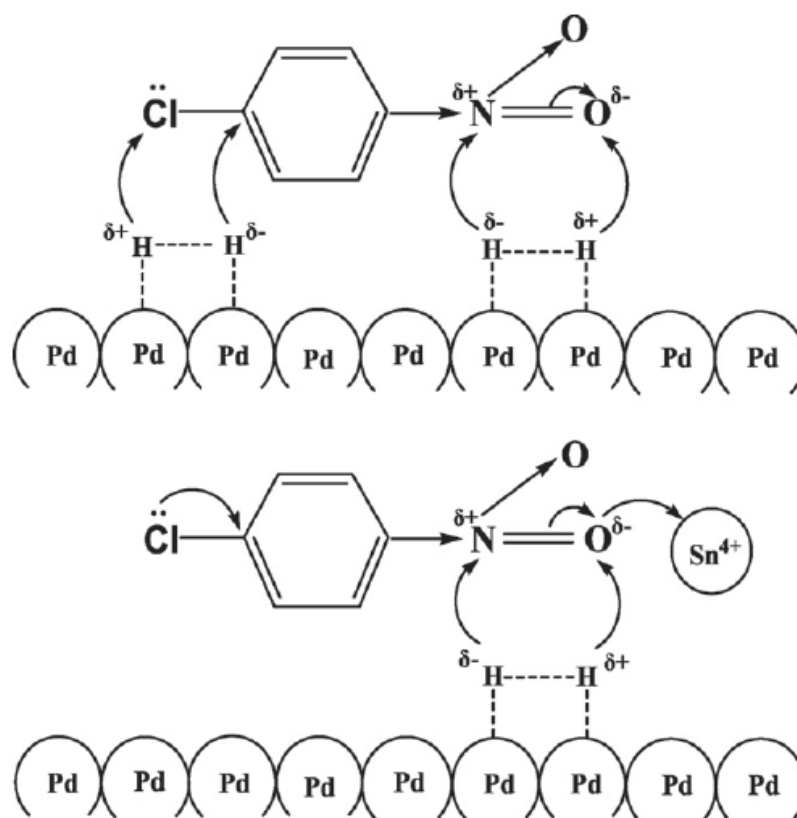


Figure 2-5 : Modification du mécanisme d'hydrogénation du p-CNB par ajout de Sn⁴⁺ [109]

2.4. Influence de la température

Plusieurs auteurs ont étudié l'effet de température sur la réduction du para-chloronitrobenzène et ses dérivés. Il a été montré que l'augmentation de la température de réaction élève la vitesse de réaction [103]. Cependant au-delà d'une température limite une chute de cette vitesse est observée. Ceci suggère, que l'élévation de la température conduit à une modification importante des conditions d'adsorption des différents composés dans le milieu. De plus, la température modifie l'ordre par rapport à la pression d'hydrogène. La température peut aussi jouer un rôle important dans la désactivation des catalyseurs.

CHAPITRE 3

METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

3.1. Préparation des supports catalytiques et des catalyseurs

3.1.1. Préparation du précurseur du charbon actif

Le précurseur utilisé, l'alfa ou la *Stipa tenacissima L.* Elle a été collectée sur les hauts plateaux algériens au mois de mai 2010.

3.1.1.1. Echantillonnage

Les branches d'alfa sont découpées manuellement puis mises dans un broyeur, et les particules récupérées sont tamisées. Seule la fraction inférieure à 100 µm est retenue.

3.1.1.2. Lavage

L'alfa a d'abord été lavée abondamment à l'eau dans le but d'éliminer toutes les impuretés hydrosolubles selon le protocole suivant : i) mise en suspension dans l'eau distillée à raison de 1g/100ml, ii) agitation durant 2h, iii) filtration, iv) répétition de l'opération 4 fois et enfin séchage à l'étuve à 110°C pendant 24 heures [37].

Deux types de charbons actifs sont préparés par activation chimique moyennant différents agents chimiques à savoir l'acide phosphorique et la potasse.

3.1.2. Préparation des charbons actifs par activation chimique

3.1.2.1. Activation à l'acide phosphorique

La poudre d'alfa est imprégnée à l'acide phosphorique à 85% massique avec un rapport de 2ml /g [50,110] de précurseur, le mélange est portée à reflux [111,112] pendant 3h, temps estimé suffisant pour que l'agent chimique activant puisse occuper toute la surface du substrat et amorcer la digestion du matériau

lignocellulosique. Celui-ci est ensuite placé à une température variant entre 500 et 600° C dans un four tubulaire programmable, avec une montée de température de 10°C/mn [113,114], sous flux d'azote. L'activation est maintenue pendant 1h [115]. Les charbons obtenus sont lavés jusqu'à pH constant [37]. L'échantillon obtenu sera noté CP(T°) ; où T° représente la température d'activation.

3.1.2.2. Activation à l'hydroxyde de potassium

L'imprégnation est réalisée à raison de 1g/g [116]. Le mélange est trituré pendant 10 minutes afin de permettre son homogénéisation, puis porté à une température variant entre 600 et 750°C, avec une vitesse de chauffage de 10°C/min sous flux d'azote, dans un four tubulaire programmable. Une fois la température désirée atteinte, elle sera maintenue pendant 1 heure [116,117]. Le charbon actif obtenu est rincé à l'eau distillée jusqu'à pH constant [37]. L'échantillon obtenu sera noté CK(T°) ; où T° représente la température d'activation.

Sur la base de ces protocoles, sera variée la température d'activation afin de mettre en évidence l'influence de la température d'activation sur les propriétés physico-chimiques des matériaux carbonés obtenus.

3.1.3. Préparation des catalyseurs par précipitation

Une quantité donnée de PdCl₂ est dissoute dans 5 ml d'acide chlorhydrique à 10 % de telle sorte à préparer un catalyseur à 5 % de palladium. La solution est ensuite ajoutée à un volume de 15 ml d'eau distillée contenant la quantité correspondante de charbon en suspension [118]. Le pH de la solution est compris entre 0 et 3. Après une agitation de 15 min, on ajoute le NaOH goutte à goutte, le pH doit être supérieur à 10 pour que le palladium ionique précipite sous forme d'hydroxyde Pd(OH)₂ [119]. Les particules précipitantes se déposent alors sur le charbon actif. On ajoute 2 ml de formaldéhyde en maintenant l'agitation pendant 1 h. Afin de réduire l'hydroxyde sous sa forme métallique. Enfin, on chauffe à 90 °C pendant 25 min afin d'éliminer le chlore restant [120], la suspension est rapidement refroidie. Le pH est ajusté à 5 par de l'acide chlorhydrique pour neutraliser les ions de sodium. Enfin, on filtre le précipité et on le lave avec de l'eau distillée sous air.

Le catalyseur préparé à partir de l'échantillon CP(T°); où T° représente la température d'activation optimale obtenue avec le précurseur imprégné au H₃PO₄; sera noté Pd/CP et celui préparé à partir de l'échantillon CK(T°) ; où T° représente la température d'activation optimale obtenue avec le précurseur imprégné au KOH, sera noté Pd/CK.

Quant au catalyseur commercial, il sera noté CC. Alors que le catalyseur obtenu par imprégnation du charbon actif commercial, il sera noté Pd/Cc.

3.2. Caractérisation physico-chimique

3.2.1. Caractérisation physico-chimique de l'alfa

3.2.1.1. Détermination du taux d'humidité

C'est la quantité d'eau que perd un échantillon d'alfa de masse donnée après étuvage à 105°C jusqu'à obtention d'une masse constante [17].

$$\text{*Taux d'humidité* (\%)} = \frac{m_0 - m_f}{m_0} * 100$$

Avec

m_0 : Masse initiale de la prise d'essai;

m_f : Masse constante après étuvage.

3.2.1.2. Le taux de matière minérale (TMM)

La matière minérale existante dans les fibres d'alfa est obtenue par incinération d'une quantité d'alfa dans un four à moufle à 575 °C pendant 4 heures. La masse du résidu obtenu sous forme de cendres représente la teneur de la matière minérale [17].

Le taux de matière minérale (TMM) est exprimé par la relation suivante :

$$\text{*TMM* (\%)} = \frac{m_1}{m_0} * 100$$

m_0 : Masse initiale de l'échantillon ;

m_f : Masse du résidu après calcination à 575°C/ 4h.

3.2.1.3. Le taux d'extractibles

Les plantes contiennent une certaine quantité de molécules dites extractibles. Leur nom vient du fait que ces molécules ne sont pas liées à la structure même des cellules, mais sont plutôt libres ou déposées dans les différents canaux de transport de la plante. Ces caractéristiques en font des molécules plutôt faciles à arracher à la plante par l'utilisation de différents solvants chimiques agencés à diverses méthodes d'extraction.

Un mélange éthanol - toluène (1V-1V) est utilisé pour l'extraction des composés les lipides solubles, les tanins et autres constituants cytoplasmiques par Soxhlet pendant 14 heures, l'opération est répétée deux fois. Le contenu de la cartouche poreuse est lavé avec de l'éthanol durant deux heures afin d'éliminer toutes traces de toluène, il est ensuite rincé quatre fois à l'eau distillée, et une dernière fois à l'acétone, puis séché à l'étuve à 60° pendant 24h [121].

Le taux d'extractibles est donné par la relation suivante :

$$\mathbf{extractible} (\%) = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100$$

m_0 : Masse initiale de la prise d'essai ;

m_1 : Masse constante après étuvage.

3.2.1.4. Le taux de lignine

Une quantité de poudre d'alfa m_0 est mise sous agitation dans de l'acide sulfurique à 72% pendant 24h [122]. Après filtration, le résidu est lavé à l'eau distillée jusqu'à pH neutre. Enfin, le filtrat obtenu est séché à l'étuve à 105°C jusqu'à une masse constante m_1 .

Le taux de la lignine est exprimé par la relation suivante :

$$\mathbf{lignine} (\%) = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100$$

3.2.1.5. Le taux de cellulose

L'obtention de cellulose s'effectue en deux étapes :

➤ **Elimination de la lignine**

Une quantité m_0 de la poudre d'alfa sans extractibles est mélangée à 150ml d'eau, 1ml d'acide acétique et 5g de chlorite de sodium, le mélange est mis à reflux à 80°C pendant 14h sous hotte. Puis, 5g de chlorite de sodium et 1ml d'acide acétique sont, ensuite, ajoutés au mélange. Et le tout est laissé en agitation pendant 13h [123]. Après filtration, le résidu est lavé à l'eau distillée jusqu'à pH neutre, puis séché à l'étuve à 105°C jusqu'à une masse constante m_1 . Celui-ci est conservé dans des boites hermétiquement fermés à l'intérieur d'un dessiccateur.

➤ **Elimination de l'hémicellulose**

La masse m_1 , récupérée dans la première étape, est mélangée à l'hydroxyde de sodium 4% avec une légère agitation toutes les 10 mn, pendant 24h. Cette opération est suivie par une filtration sous vide et un lavage à l'eau distillée jusqu'à pH neutre. Enfin, on effectue un séchage à l'étuve pendant à 105°C jusqu'à masse constante m_2 .

Ainsi, le taux de cellulose est déduit par la relation suivante:

$$\text{cellulose } (\%) = \frac{m_2}{m_0} \times 100$$

m_0 : Masse pesée de l'échantillon ;

m_2 : Masse du résidu en cellulose.

3.2.1.6. Le taux d'hémicellulose

Le taux d'hémicellulose est évalué directement par calcul:

$$\text{Taux d'hémicellulose}(\%) = 100 - (\% \text{ TMM} + \% \text{ extractible} + \% \text{ lignine} + \% \text{ cellulose})$$

3.2.2. Caractérisation physico-chimique des charbons actifs préparés

3.2.2.1. Surface spécifique :

Définition et principe :

Afin de caractériser un solide dans l'absolu, on définit la quantité spécifique de gaz adsorbée, rapportée à la masse du solide. La surface spécifique (exprimé en m^2/g) d'un support catalytique est l'une des caractéristiques essentielles. Elle varie d'un support à un autre. Ainsi pour des solides poreux, tel que le charbon actif, cette grandeur peut atteindre $2500 \text{ m}^2/\text{g}$ [36]. Ceci suggère, que l'essentiel de l'aire développée par le solide est dans ses pores. On parle alors de surface poreuse, par opposition à la surface externe ou géométrique, comme l'indique la figure 3-1.

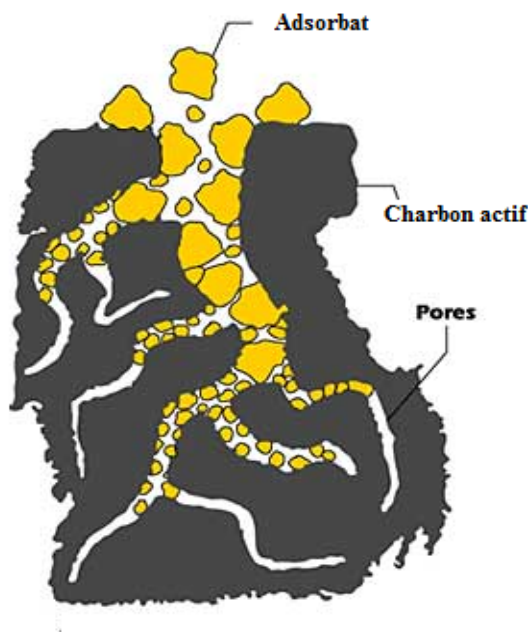


Figure 3-1 : Adsorption au sein d'un pore de charbon actif

La technique la plus couramment utilisée pour mesurer la surface spécifique d'un solide fait appel à la physisorption d'un gaz à la surface du solide considéré (figure 3-2). Par ailleurs, rappelons qu'une isotherme d'adsorption est la variation de la quantité de gaz adsorbé sur un solide, en fonction de sa pression

partielle P , à une température T constante donnée ; soit $Q = f(P)$. L'expérience est tenue jusqu'à une pression limite de vapeur saturante P_0 à laquelle la condensation apparaît. Il est donc usuel de porter en abscisse la pression relative P/P_0 . Ces isothermes sont de différentes formes, la plus simple est celle de Langmuir et elle se limite à la monocouche.

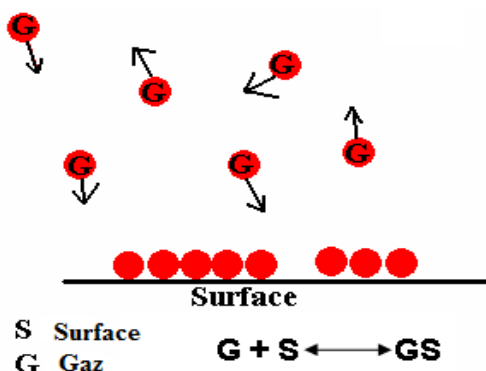


Figure 3-2 : Adsorption des gaz sur un solide.

Les isothermes d'adsorption ont fait l'objet d'une classification proposée initialement par Brauner [124] et reprise par l'IUPAC [66], dont la nature est liée à la porosité des solides (Voir figure 3-3). La quantité Q de gaz adsorbé peut s'exprimer en moles ; en masse ou en volume dans les conditions normales de température et de pression.

- ✓ **L'isotherme de type I** est observée pour des solides présentant des micropores (taille de pore $< 2\text{nm}$) tels que les charbons activés ou les zéolithes [125] ;
- ✓ **L'isotherme de type II** est associé à des solides non poreux ou macroporeux (taille de pore $> 50\text{nm}$). Cette isotherme est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire : épaissement progressif de la couche adsorbée ;
- ✓ **L'isotherme de type III** correspond à un cas où l'adsorption des molécules sous forme d'agrégat est très peu énergétique (sites d'adsorption hétérogènes);

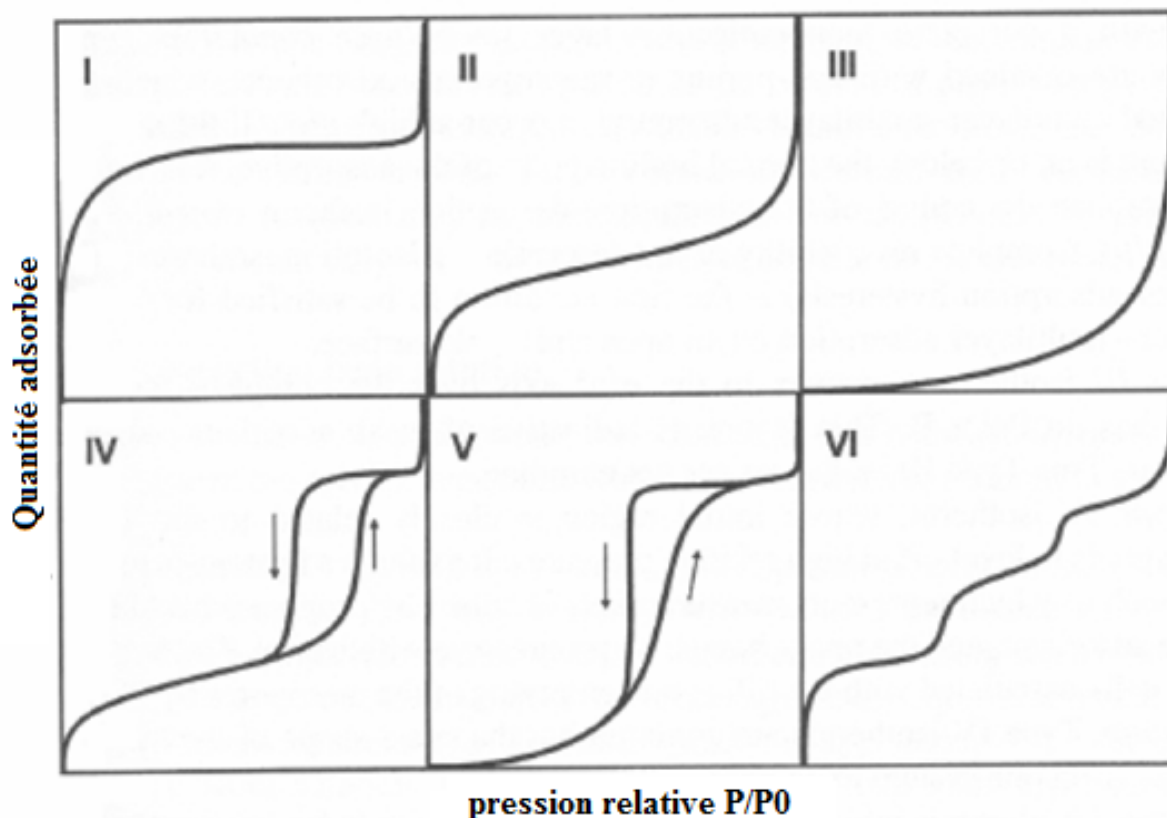


Figure 3-3 : Différents types d'isothermes selon la classification de Bruauer et al. et l'UIPAC [124,66].

L'isotherme de type IV est identique à celle de type II, caractéristiques à un milieu mésoporeux ($2\text{nm} < \text{taille des pores} < 50\text{nm}$) dans lequel se produit une condensation capillaire [125]. Celle-ci s'accompagne d'une hystérésis entre les courbes d'adsorption et de désorption : le phénomène n'est pas réversible et se produit généralement hors équilibre, lorsque le système est dans un état métastable (ceci est plus vrai pour l'adsorption que pour la désorption). L'état d'équilibre serait un état entre les deux. De plus l'hystérèse peut être directement liée à la forme des pores (« bouteilles ») ou à la structuration des pores (interconnexions). A des pressions relatives au-delà de 0,3 (pression à laquelle la monocouche est souvent complète), de Boer a identifié quatre types d'hystérésis qu'il a corrélées à différentes formes de pores. Elles sont représentées sur la figure 3-4.

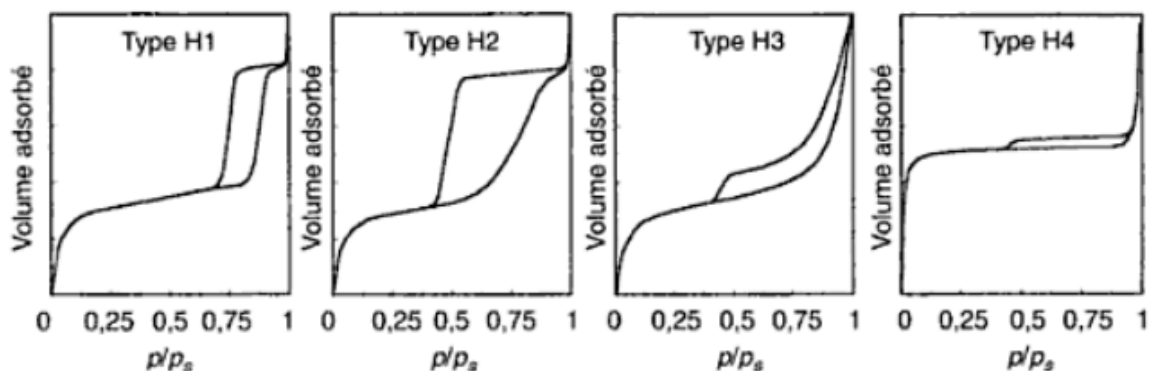


Figure 3-4 : Classification de l'IUPAC des boucles hystérésis [56]

L'hystérésis de type H1 est souvent associée à des solides constitués d'agglomérats (particules fortement liées les unes aux autres) conduisant à des distributions étroites de tailles de pores [125].

L'hystérésis de type H2 correspond à des solides poreux dont la distribution en taille et la forme des pores ne sont pas uniformes et pour lesquels les effets de réseaux (blocage des pores) jouent un rôle important (cas des agrégats où les particules sont peu liées entre elles) [125].

L'hystérésis de type H3 est observée pour des agrégats ; des particules en forme de plaquettes ou de feuillets gonflant sous l'effet de la condensation capillaire [125].

L'hystérésis de type H4 ne présente pas non plus de palier et peut être obtenu pour des particules sous forme de feuillets. Dans ce cas, il y a coexistence d'une forte microporosité [125].

- ✓ **L'isotherme de type V** présente une altération de la forme typique du type III et l'adsorbant est du même type que pour les isothermes de type IV mais les interactions milieu poreux / gaz adsorbé sont faibles. Ce type d'isotherme est rarement rencontré [125].
- ✓ **L'isotherme de type VI** est présente une ou plusieurs marches correspondant à des familles de sites d'adsorption homogènes en terme d'énergie [125].

La connaissance de la quantité nécessaire à la formation d'une monocouche saturée (Q_m), et celle de la section d'encombrement d'une molécule d'adsorbat sous forme adsorbée (δ) permettent la détermination de la surface spécifique du solide considéré. Les gaz les plus couramment utilisés sont l'azote, le krypton, l'argon, le dioxyde et le monoxyde de carbone [126], mais la préférence va généralement aux gaz inertes (azote, krypton, argon).

➤ Isotherme de Langmuir

La première théorie fondamentale de l'adsorption des gaz sur des solides fut proposée par Langmuir [127] en 1918. Le modèle (figure 3-5) repose sur trois hypothèses:

1. l'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche;
2. tous les sites sont équivalents et la surface est uniforme ;
3. il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

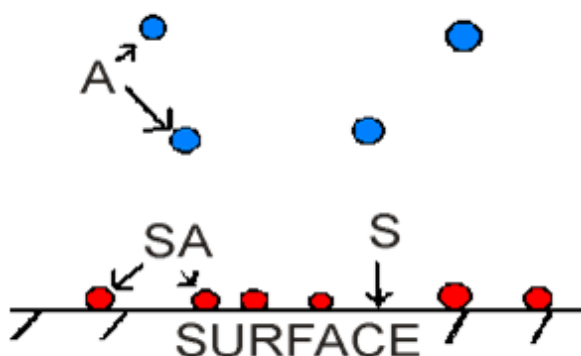


Figure 3-5 : Modèle d'adsorption en monocouche

On considère une surface du solide, d'aire unité et la fraction θ ($0 < \theta < 1$) recouverte par adsorption. A l'équilibre sous une pression P , l'adsorption et la désorption de molécules ont lieu constamment mais le recouvrement moyen ne change pas. Les vitesses superficielles d'adsorption r_a et désorption r_d sont donc

égales. Ces vitesses superficielles peuvent s'écrire formellement en fonction de la pression pour un processus d'adsorption moléculaire non dissociatif :

$$r_a = k_a(1 - \theta)P \quad \text{mol s}^{-1}\text{m}^2$$

$$r_d = k_d \theta \quad \text{mol s}^{-1}\text{m}^2$$

Où les constantes de vitesse k_a et k_d sont relatives à l'unité d'aire. L'égalité de ces deux vitesses à l'équilibre conduit à l'expression analytique du taux de recouvrement :

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP}$$

Avec :

$$b = \frac{k_a}{k_d} : \text{coefficient d'adsorption}$$

Si Q_{max} est la quantité maximale correspondant à un recouvrement totale de la monocouche, on peut remplacer θ par $\frac{Q}{Q_{max}}$ dans l'expression précédente de $\theta(P)$ qui devient :

$$\frac{Q}{Q_{max}} = \frac{bP}{1 + bP}$$

La représentation de $\frac{1}{Q}$ en fonction de $\frac{1}{P}$ est linéaire et permet de vérifier le modèle :

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_{max}} + \frac{1}{Q_{max} bP}$$

Les paramètres Q_{max} et b sont déduits de la pente et de l'ordonnée à l'origine.

Ce modèle n'est applicable qu'aux très faibles pressions, car dans le cas échéant, la condensation en multicouches prend place. Pour rendre compte de ce phénomène, un autre modèle théorique a alors été établi par Brunauer, Emmett et Teller [128].

➤ Le modèle de Brunauer, Emmett et Teller

Brunauer, Emmett et Teller [128] ont décrit l'isotherme de type II par une théorie qui porte leurs noms (BET). Aux faibles pressions, l'isotherme du type II ressemble à l'isotherme de Langmuir, mais au lieu d'une évolution vers l'adsorption limite, un excès d'adsorption apparaît et se développe jusqu'à l'apparition de la condensation. Ce modèle repose sur plusieurs hypothèses :

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

La forme mathématique du modèle de BET s'écrit :

$$\frac{Q}{Q_M} = \frac{C P}{1 + (C - 1) \cdot \frac{P}{P_0}} \times \frac{1}{(P_0 - P)}$$

Où $C = \exp \frac{\Delta H_{ads} - \Delta H_1}{RT}$

Cette expression représente généralement de façon satisfaisante, l'isotherme classique du type II, du moins pour des pressions relatives (P/P_0) comprises entre **0,05 à 0,35**. C dépend du couple adsorbant-adsorbé et définit la forme exacte de l'isotherme. En effet, le « coude » étant d'autant plus marqué que C est grand.

Si C est très grand, l'adsorption prend place à des pressions largement inférieures à P_0 . La condensation est donc négligeable et l'isotherme s'apparente alors au modèle de Langmuir. La littérature de l'isotherme de BET permet la détermination de C et Q_{ads} selon l'équation suivante :

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

Dans le cas des valeurs grandes de C, l'ordonnée à l'origine devient négligeable et l'expression devient :

$$\frac{Q_M}{Q} = \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)$$

Méthodes et procédures envisagées

1. Méthode volumétrique automatique :

La physisorption d'azote sur les charbons actifs est mesurée à l'aide d'un analyseur de surface de type Quantachrome Nova 3200. Celui-ci permet d'accéder à la surface spécifique par la méthode de BET (P/P_0 variant de 0,05 à 0,35), la méthode de Langmuir (P/P_0 de 0.01 à 0.05) et le tracé des isothermes complètes d'adsorption-désorption.

Les solides (d'environ 200 mg) sont soumis à un dégazage à 200 °C sous vide pendant près de 2h avant le lancement de l'analyse est lancée. L'adsorption et la désorption de l'azote à -196°C sont réalisées et le temps complet nécessaire à un cycle d'analyse est estimé entre 11 et 15 heures.

2. Volume poreux des solides

Les volumes poreux proviennent de l'exploitation des isothermes d'adsorption et de désorption. La forme de la boucle d'hystérésis apparaissant lors de la désorption, peut renseigner sur la forme des pores. Dans le cas des charbons actifs, cette boucle est souvent très plate et témoigne de la présence de pores en forme de fentes.

3.2.2.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Principe des mesures

La Microscopie Electronique à Balayage est une technique d'imagerie qui permet également diverses analyses physiques et chimiques. L'échantillon à observer est placé sous vide sous un faisceau d'électrons qui balaye l'échantillon (voir figure 3-6).

Sous l'impact des électrons, l'échantillon émet en réponse plusieurs types de rayonnements correspondants à plusieurs phénomènes :

Les électrons secondaires sont les électrons du faisceau incident qui ont une pénétration très faible, et quasiment rebondissent à la surface de l'échantillon. Ils sont transformés en signal électrique servant à moduler le faisceau d'un tube d'oscilloscope (ou de télévision) dont le balayage est synchrone avec le faisceau incident. L'image est retransmise point par point et ne devient complète qu'après une période de balayage. L'image obtenue est celle de la surface en relief de l'échantillon, jusqu'à des échelles très petites. Des grossissements sont possibles jusqu'à 100 000 fois.

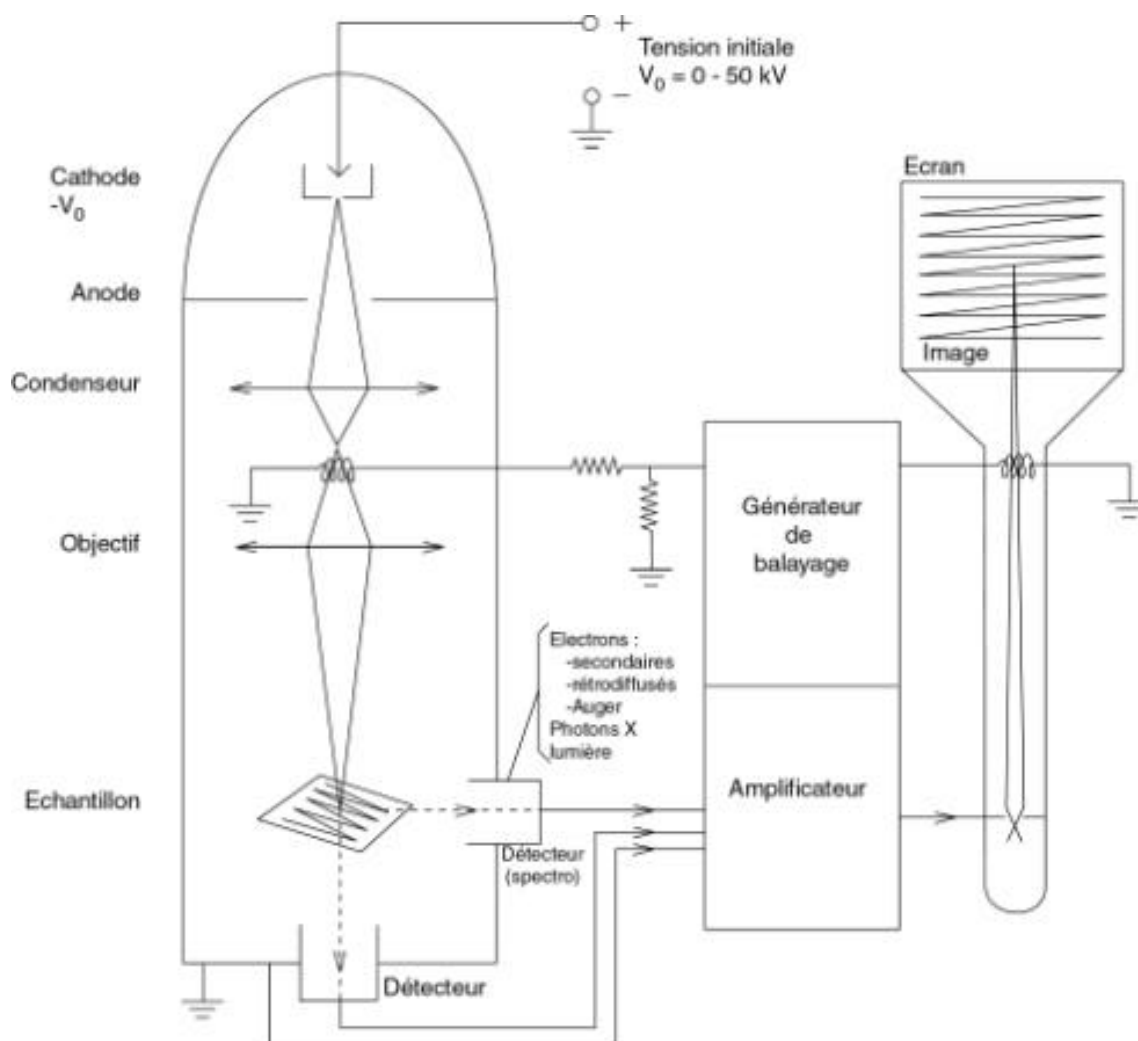


Figure 3-6 : Schéma de principe du Microscope Electronique à Balayage.

Les électrons rétrodiffusés sont les électrons du faisceau incident qui ressortent après un court parcours dans l'échantillon. Leur énergie est fonction de la densité atomique de l'échantillon : l'image reconstituée comme pour les électrons secondaires donne alors une idée de la répartition des masses atomiques dans l'échantillon (voir figure 3-7).

Les photons X sont des radiations caractéristiques émises par les atomes constituant l'échantillon. Les photons X présentent un spectre énergétique composé d'un spectre continu et d'un spectre de raies caractéristiques des éléments de l'échantillon placé sous le faisceau. L'épaisseur de la zone d'émission de photons X sous l'impact du faisceau est d'environ $1 \mu\text{m}$. Le système de détection, placé près de la zone d'impact, donne un signal proportionnel à

l'énergie du photon X détecté. Ce signal, amplifié et digitalisé, est appliqué à l'entrée d'un analyseur multicanal.

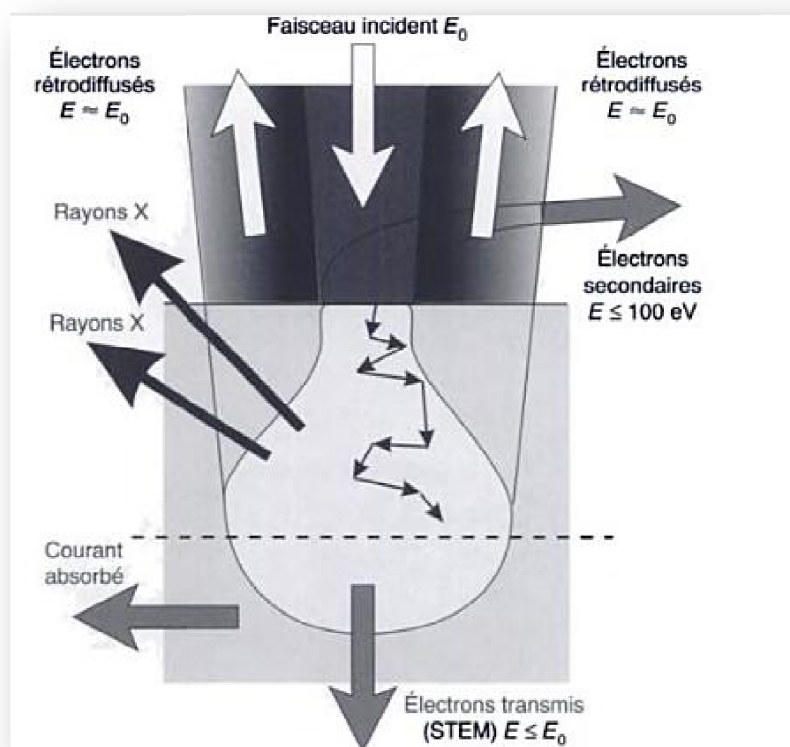


Figure 3-7 : Interaction électron-matière en MEB [129]

3.2.2.3. Spectroscopie Raman

Principe

En spectroscopie Raman, l'échantillon est soumis à une lumière excitatrice de fréquence ν_0 . En général, il s'agit d'un faisceau monochromatique issu d'un laser. La majeure partie de la lumière est alors réfléchiée ou transmise par l'échantillon alors qu'une petite fraction est diffusée soit environ 10^{-3} de la lumière incidente. Cette partie est majoritairement diffusée de manière élastique, ce qui correspond à la diffusion Rayleigh. Une infime partie, de l'ordre de 10^{-6} de la lumière incidente, interagit de manière non élastique avec l'échantillon et induit alors une interaction vibrationnelle avec l'échantillon. Il s'agit de la diffusion Raman. La lumière diffusée à la fréquence $(\nu_0 + \nu_{vib})$ est connue sous le nom de **diffusion Raman Anti-Stokes**, alors que celle diffusée à $(\nu_0 - \nu_{vib})$ est connue

sous le nom de **diffusion Raman Stokes** (Figure 3-8). L'intensité de la diffusion Raman est directement reliée à la population de l'état initial de la molécule. Ainsi l'intensité des raies Stokes est reliée à la population de l'état fondamental de la molécule ($v = 0$), elle est donc généralement plus intense que l'intensité des raies Anti-Stokes. En général, seules les bandes Stokes de la diffusion Raman sont ainsi enregistrées.

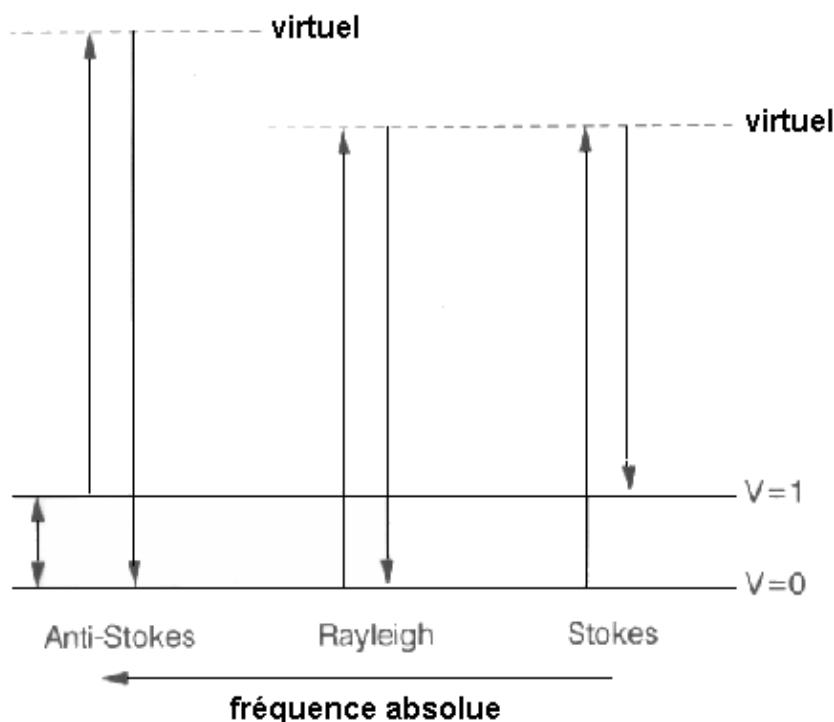


Figure 3- 8 : Diagramme d'énergie montrant l'origine des raies Stokes et Anti-Stokes du spectre Raman.

➤ Bandes Raman du premier ordre d'un matériau carboné

Les propriétés de symétrie des modes du graphite monocristallin ont été étudiées dès le début des années 1970 par Tuinstra and Koenig [130] et peuvent être formalisées comme suit:

$$\Gamma = 2B_{2g} + 2E_{2g} + A_{2u} + E_{1u}$$

Seuls les modes de symétrie E_{2g} sont actifs en Raman : E_{2g1} à 42 cm^{-1} et E_{2g2} à 1580 cm^{-1} . E_{2g1} correspond à la vibration relative des atomes perpendiculaire aux couches et donc parallèle à l'axe du cristal. Etant de basse énergie, ce mode est très proche de la bande Rayleigh et donc difficilement observable dans la pratique. Le second mode E_{2g2} correspond à la vibration d'étirement **C-C** des atomes de carbone dans la structure (Figure 3-9). C'est ce mode qui est répertorié sous le nom de « **bande G** » : bande étroite à 1580 cm^{-1} [130,131] et qui est l'unique bande du premier ordre caractérisant un graphite parfait. Il est à noter que la bande G est relative au mouvement des atomes de carbone de type sp^2 . Au sein des matériaux carbonés amorphes, sa présence n'implique donc pas nécessairement la présence de domaines aromatiques.

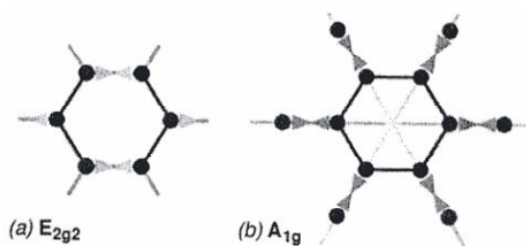


Figure 3-9 : Modes impliqués dans les bandes Raman du 1er ordre

La structure parfaite du graphite peut être facilement altérée. Le désordre structural par rapport au graphite monocristallin induit alors des changements marqués dans un spectre Raman. Le profil de la bande G est modifié : elle est élargie et se déplace vers de plus hautes énergies jusqu'à 1600 cm^{-1} [130]. De nouvelles bandes apparaissent dans la région du premier ordre à 1200 cm^{-1} , 1350 cm^{-1} , 1620 cm^{-1} [131,132]. Parmi celles-ci, la bande à 1350 cm^{-1} est de loin la plus importante en intensité et est nommée en général « **bande de défauts** » ou encore « **bande D** ». Cela fait maintenant plus de 30 ans que la bande D a été observée pour la première fois [130] et son intensité est communément utilisée dans la cadre d'applications pratiques pour évaluer le degré de désordre de matériaux carbonés [131]. Mais les mécanismes physiques d'activation des

bandes de défauts, et en particulier de la bande D, ne sont pas totalement déterminés (figure 3-10).

Le niveau de graphitisation a été étudié par spectroscopie Raman, réalisée sur un spectromètre Raman Renishaw Imaging Microscopy Wire™ avec un laser argon délivrant un faisceau de longueur d'onde 514,5 nm dont le diamètre de spot est d'environ 1 µm.

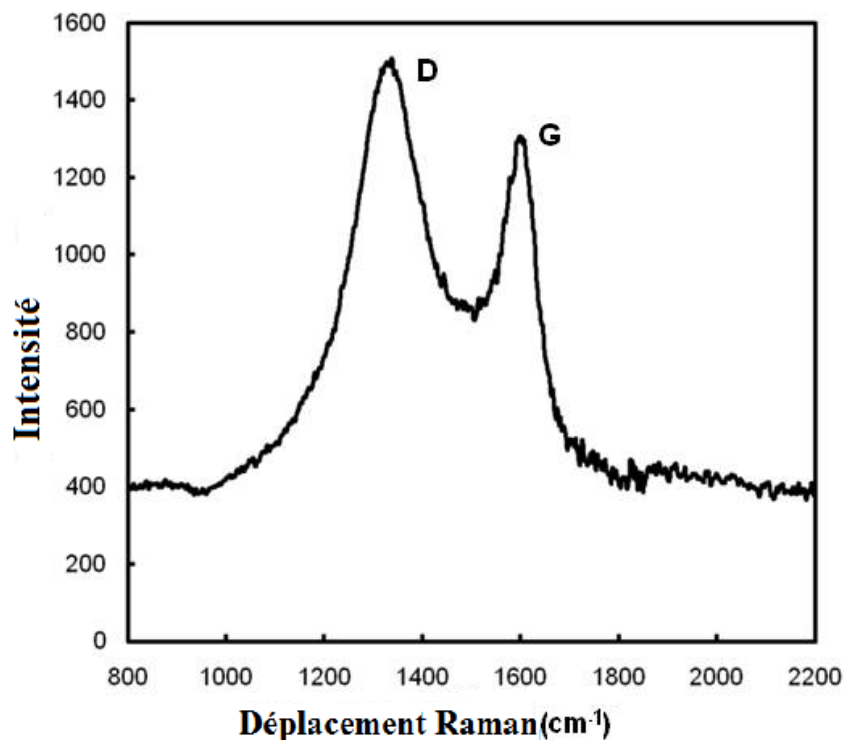


Figure 3-10 : Spectre Raman d'un matériau carboné.

3.2.2.4. Titration de Boehm

Principe

Les groupements fonctionnels de surface du charbon actif peuvent présenter un caractère acide ou basique, voir amphotère, ces sites acides ou basiques de surface sont neutralisables une fois le charbon mis en suspension dans une solution basique ou acide. Dans ce sens et afin d'estimer les propriétés acides de surface, Boehm [133] a proposé une méthode de neutralisation sélective des charbons, en présence d'excès de trois solutions basiques de forces différentes; il s'agit de la soude (NaOH), du carbonate de sodium (NaCO₃) et du

bicarbonate de sodium (NaHCO_3). En effet d'après Boehm, la base forte (soude) neutralise toutes les fonctions acides de la surface: les sites carboxyliques (acides forts), les sites lactoniques (acides moyennement forts) et les sites phénoliques (acides faibles). Le carbonate de sodium neutralise les sites acides moyennement forts et forts (carboxyliques et lactoniques), tandis que le bicarbonate de sodium neutralise uniquement les fonctions acides fortes (carboxyliques).

Par titrage du filtrat, et par différence entre les résultats obtenus, on peut déduire le nombre de fonctions acides de surface de chaque type. On pourrait procéder de la même manière pour les fonctions basiques de surface en utilisant trois acides de forces différentes comme l'acide chlorhydrique et fluorhydrique.

Mise en œuvre

Seule l'acidité totale est considérée dans notre étude. Les différentes suspensions sont constituées de 0,3 g de charbon dans 30 ml de solution basique NaOH à 0,05 N. L'agitation de la suspension est maintenue pendant 24 heures. On envisage ensuite un titrage en retour de 5 ml du filtrat par HCl à 0,025 N. Le point équivalent du titrage est déterminé au moyen d'un indicateur coloré acide-base telle que la phénolphthaléine. Cette procédure permet de donner le nombre total de sites acides de surface du charbon actif estimé en milliéquivalents par 100g de charbon actif.

3.3. Cinétique de réaction d'hydrogénation du para-chloronitrobenzène

3.3.1. Définition

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

$$V = -\frac{1}{\nu} \times \frac{dC}{dt}$$

Toutefois, il convient de noter que les équations mathématiques auxquelles répondra la vitesse seront différentes selon le système réactionnel considéré. Dans le cas des réactions en phase homogène par exemple et sans l'intervention de catalyseur, l'expression de vitesse à stœchiométrie unique [134] :

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

Où :

k : Constante cinétique ;

R_1 et R_2 : Réactifs ;

α, β : Ordre partiels de chacun des réactifs.

Par contre lorsqu'il s'agit d'une réaction catalysée par un solide, ceci implique la chimisorption d'au moins un des réactifs sur la surface du catalyseur sur laquelle a lieu la réaction proprement dite, l'essentiel des produits étant dans la phase liquide.

3.3.2. Méthodes envisagées et matériels utilisés

3.3.2.1. Description de l'appareillage

Les tests impliquant la réaction d'hydrogénation du para-chloronitrobenzène sont réalisés en phase liquide dans un réacteur parfaitement agité à double parois, à 30° C et à pression atmosphérique, avec un volume réactionnel de 400 ml. La figure 3-11 schématise le réacteur et l'ensemble des accessoires.

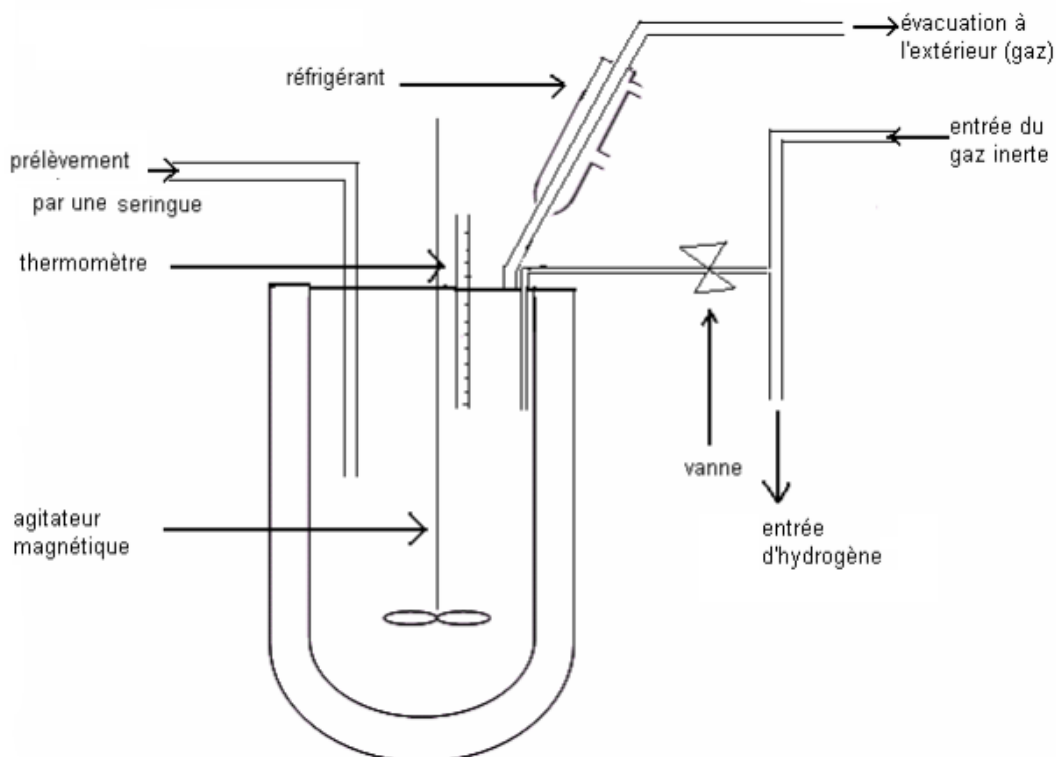


Figure 3-11 : Installation du test catalytique

3.3.2.2. Mode opératoire

La réaction catalytique est conduite à pression atmosphérique. Pour cela ; le réacteur est d'abord rempli avec le mélange constitué de solvant (méthanol), réactif (p-chloronitrobenzène), étalon interne (toluène) et de catalyseur de type 5Pd/C. Après fermeture, un courant gazeux inerte (Argon) est barboté pendant 15 min pour évacuer l'oxygène présent à l'intérieur. Le temps correspondant à $t = 0$, correspond à l'instant où l'hydrogène (H_2) est introduit avec un débit de 30 m l/mn.

Les conditions opératoires sont résumées sur le tableau 3-1 :

Tableau 3-1 : Condition opératoires du test catalytique

| | |
|-----------------------------------|-------------------------|
| Température de réaction | 30 - 50 °C |
| Volume total | 400 ml |
| Masse du catalyseur | 50 -150 mg |
| Concentration en réactif | 0,1-0,5 mol/l |
| Concentration du standard interne | $2 \cdot 10^{-3}$ mol/l |

A intervalles de temps réguliers, des échantillons du mélange réactionnel sont prélevés par la canule de prélèvement et analysés par chromatographie en phase gazeuse.

3.3.2.3. Analyse chromatographique

Les analyses ont été réalisées sur colonne capillaire du type FS-CW 20M-CB-0.25, à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse Shimadzu type GC 17 A. Les caractéristiques ainsi que les conditions d'analyses sont présentées sur le tableau 3-2.

Les chromatogrammes montrent les pics des constituants du mélange réactionnel correspondant à des temps de rétention différents. Les facteurs de réponse du réactif et du produit se déterminent par des courbes d'étalonnage sur des concentrations allant de 0,002 à 0,5M.

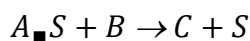
Tableau 3-2 : Caractéristiques du chromatographe et conditions opératoires

| | |
|---------------------------------|---|
| Colonne | FS-CW 20M-CB-0.25 Longueur 25 m ID 0,25 mm OD 0,38 mm |
| Détecteur | FID |
| Gaz vecteur | Hélium |
| Débit du gaz vecteur | 15 ml/mn |
| Volume de l'injecteur | 1µl |
| Programme de température | la température de la colonne est programmée à 40°C pendant une minute, puis elle est augmentée à raison de 10°C /mn, jusqu'à atteindre 200°C. |
| Programme de pression | la pression est augmentée de 40 mPa à 80 mPa avec une montée de 3 mPa/s puis maintenue pendant 6 mn |

3.3.3. Exploitation des résultats

3.3.3.1. Cinétique hétérogène

Si l'on suppose que la réaction se fait entre une espèce adsorbée à la surface du catalyseur et une espèce non adsorbée, l'équation générale de vitesse de l'hydrogénation d'un réactif à la surface d'un catalyseur s'écrit :



$$V = k\theta_A C_B$$

$$\text{Où : } \theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_C p_C}$$

Si le coefficient d'adsorption (K_A) est suffisamment important pour que $K_A p_A$ soit nettement supérieur à l'unité et à la somme $1 + K_C p_C$, alors la surface est totalement recouverte ($\theta_A = 1$).

Par contre le cas contraire ($K_A p_A$ suffisamment petit devant 1) le taux de recouvrement est quasi nul, et l'expression de vitesse devient :

$$V = k C_B K_A p_A$$

Et C_B est la concentration de B en phase fluide

3.3.3.2. Détermination de l'énergie d'activation apparente et l'ordre de la réaction

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

La constante k de la réaction de transformation de l'hydrocarbure dépend de la température selon l'équation d'Arrhenius [136] :

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

Avec

R : constante des gaz parfait ;

T : température absolue ;

E_A : Energie apparente d'activation de la réaction de transformation de l'hydrocarbure.

Les énergies apparentes d'activation des réactions sont déterminées graphiquement sur les tests catalytiques réalisés à différentes températures.

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

La pente de la droite obtenue est alors $\frac{-E_A}{R}$; on accède ainsi à l'énergie apparente d'activation.

CHAPITRE 4

RESULTATS ET DISCUSSION

4.1. Caractéristiques physico-chimique du précurseur

La détermination quantitative des constituants majoritaires de la matière végétale brute constitue l'étape préliminaire indispensable à notre étude. En effet, la détermination du potentiel théorique en chacun des constituants est nécessaire à la préparation du charbon actif.

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 4-1.

Tableau 4-1: Composition chimique de l'alfa

| Composants chimiques | Pourcentage |
|----------------------|-------------|
| Humidité | 6,08 |
| Cendres | 1,19 |
| extractibles | 4,23 |
| Cellulose | 45,05 |
| lignine | 24,45 |
| hémicellulose | 25,08 |

Les résultats obtenus sont en accord avec la littérature [17, 24-26] permettant de mettre en évidence la composition chimique de l'alfa.

En effet, comme tout dérivé lignocellulosique, la teneur principale est attribuée à la cellulose qui constitue environ 45 % de la composition totale. En revanche le taux de cendres est faible et ne dépasse pas les 1,5 %. Celui-ci constitue une caractéristique importante dans la fabrication des charbons actifs. En effet, plus cette valeur est faible, plus le charbon actif obtenu est intéressant du point de vue propriétés texturales.

4.2. Caractérisation du charbon actif et des catalyseurs préparés

4.2.1. Préparation des charbons actifs

Comme présenté dans le chapitre 1, le charbon actif peut jouir de différentes propriétés physico-chimiques influençant ses performances en tant qu'adsorbant et/ou catalyseur. Ces propriétés sont liées aussi bien à sa structure qu'à sa composition chimique.

➤ **Rendement**

D'une manière générale, l'augmentation de la température d'activation provoque une diminution du rendement du charbon actif obtenu et par analogie une augmentation de la perte de masse comme l'illustre la figure 4-1. Ceci est dû à la libération des produits volatiles et à la déshydratation que subit le précurseur lors de la pyrolyse sous l'effet de l'agent chimique activant. En effet, l'activation ou la carbonisation à haute température, des structures polymères, décompose et libère la plupart des éléments inorganiques, principalement de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote sous forme de liquide (appelé aussi goudrons) et de gaz, laissant un squelette carboné rigide, sous la forme de feuilles et de bandes aromatiques [27].

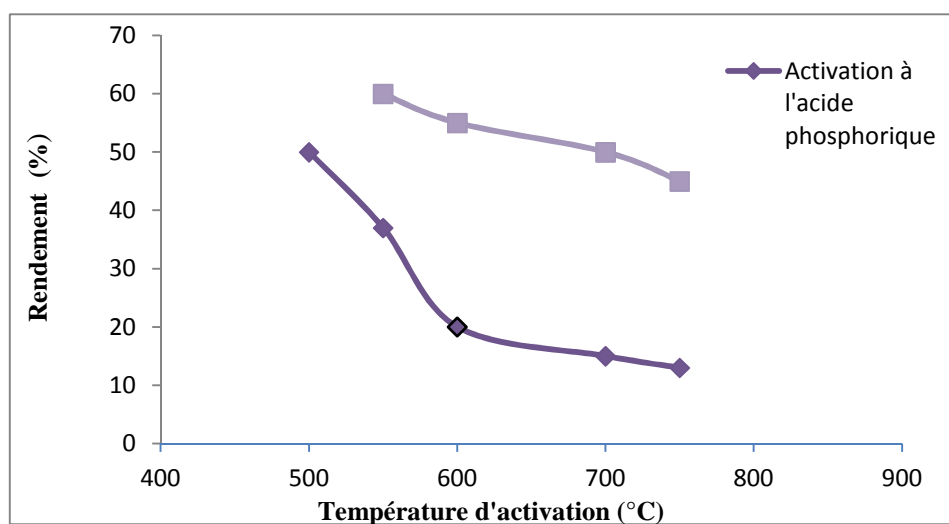


Figure 4-1: Effet de la température d'activation sur les rendements des charbons actifs

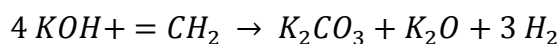
Toutefois, il est à noter que les charbons activés au H_3PO_4 s'obtiennent avec les rendements les plus faibles que ceux obtenus par activation au KOH.

Au cours de la pyrolyse des matériaux lignocellulosiques, trois phases peuvent être distinguées: (a) la perte d'eau dans la gamme 300°C, (b) la pyrolyse primaire dans la plage 300-500°C avec évolution de la plupart des gaz et des goudrons avec la formation de la structure de base du charbon, et (c) la consolidation de la structure sur la plage 500-850°C avec une petite perte de poids. En dépit de l'influence de la composition chimique intrinsèque (teneur relative des constituants: cellulose, hémicellulose et lignine), le facteur extrinsèque de l'imprégnation chimique serait tout aussi efficace pour diriger le cours de la pyrolyse [137].

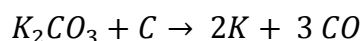
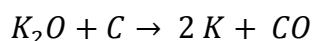
L'hydroxyde de potassium employé en tant qu'agent activant, dans l'activation chimique de l'alfa, permet d'obtenir des matériaux carbonés avec des rendements entre 40 et 55% dans le domaine de température étudié.

Plusieurs auteurs [27,138] suggèrent que l'imprégnation du matériau lignocellulosique avec le KOH, provoque la formation de carbonate de potassium (K_2CO_3) avec une évolution simultanée des émissions de dioxyde de carbone (CO_2) et de monoxyde de carbone (CO), selon les réactions qui ont lieu au cours du processus d'activation :

1. Formation de K_2CO_3



2. Évolution du CO_2 due à la réaction de K_2CO_3 avec le charbon [139] près de 450°C. Cela donne lieu à la formation de sels complexes (C-O-K) à la surface du carbone.
3. Dégagement de CO au dessus de 650°C en raison de la réaction de K_2CO_3 et K_2O avec du carbone:



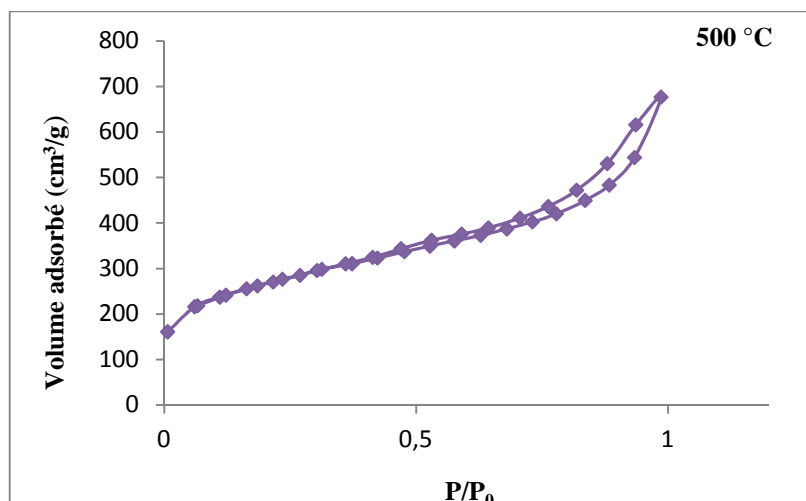
Quant à l'acide phosphorique employé en tant qu'agent activant, il montre une diminution importante du rendement en charbon actif particulièrement dans le domaine [550-650] °C. Au-delà, la chute est ralentie et le rendement ne descend pas au dessus de 13 % et ce, à la température d'activation de 750°.

La présence de cet agent chimique activant favorise la dépolymérisation, la déshydratation et la redistribution des biopolymères constitutifs du matériau lignocellulosique. Aussi, il favorise la conversion des composés aromatiques [29]. Dans ce cas, la conversion du précurseur en charbon est plus importante que celle obtenue avec l'activation au KOH.

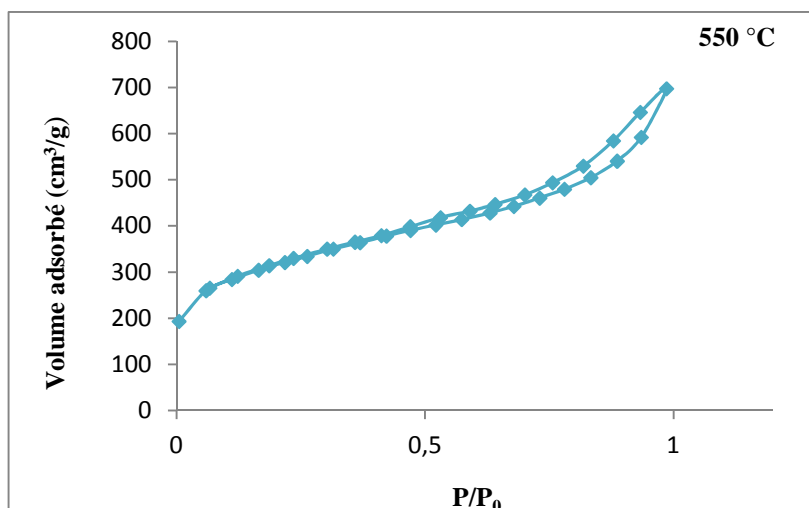
Il a été établi [6] que le H_3PO_4 limite, en établissant une barrière, la formation de goudron et d'autres matières liquide comme l'acide acétique et le méthanol. Cette barrière est formée par les espèces polyphosphatés, elle conduit à une matrice bien rigide. Le fait que le rendement diminue d'une manière importante et brusque entre 500 et 600°C montre que cette substance a atteint sa limite de résistance et la division des liens est accéléré sous l'effet de la température en diminuant davantage le rendement.

4.2.2. Surface spécifique et volume poreux

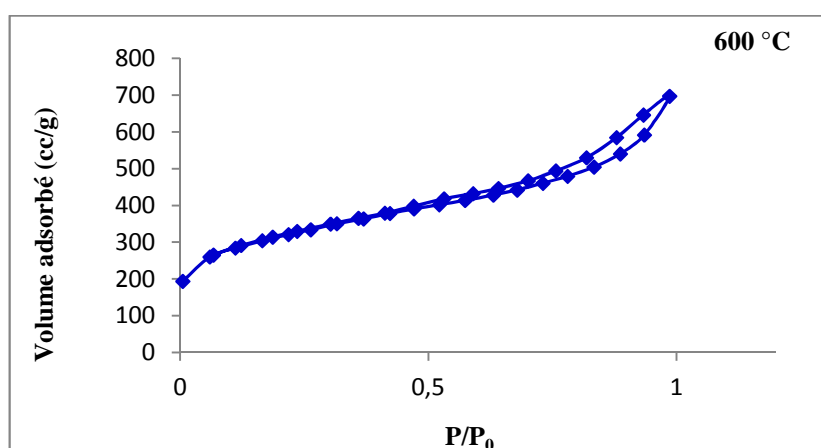
Les isothermes d'adsorption-désorption des charbons actifs préparés à différentes température par activation au H_3PO_4 et à l'hydroxyde de potassium sont présentés respectivement, dans les figures 4-2 (a, b, c) et 4-3 (a, b).



(a)

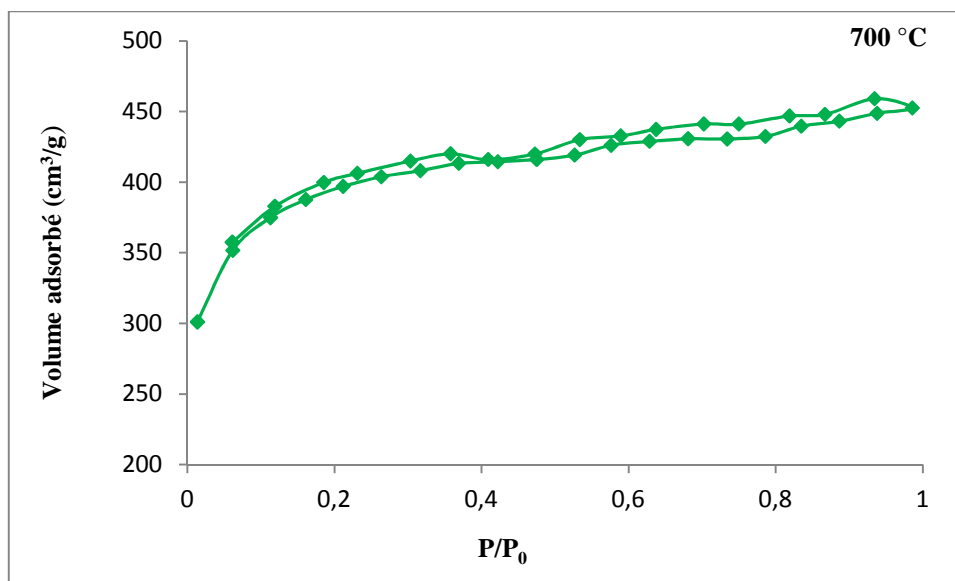


(b)

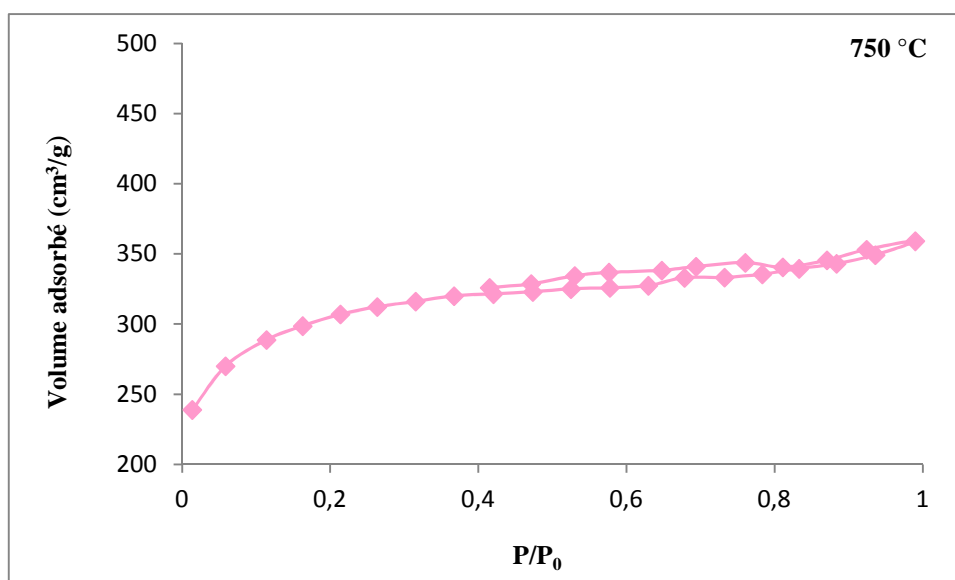


(c)

Figure 4-2 (a, b, c) : Isothermes d'adsorption-désorption des charbons actifs préparés par activation au H_3PO_4 avec un rapport de 2ml/g à (a) 500°C (b) 550°C (c) 600°C



(a)



(b)

Figure 4-3 (a, b) : Isothermes d'adsorption-désorption des charbons actifs préparés par activation au KOH avec un rapport 1g/g à (a) 700°C (b) 750°C

Les isothermes obtenues sont du type II+IV, selon la classification de l'IUPAC [66]. Elles sont caractéristiques des solides présentant des mésopores. Elles présentent des boucles d'hystérésis significatives d'un phénomène de condensation capillaire. Celles-ci sont différentes pour chaque agent chimique activant.

En effet, les charbons actifs obtenus par activation à l'acide phosphorique, présentent une hystérésis de type H1, souvent associés à des adsorbants ayant une distribution étroite de taille des pores.

Par ailleurs, les charbons actifs obtenus par activation à l'hydroxyde de potassium présentent une hystérésis de type H4, celle-ci dépend des conditions expérimentales et pourrait être due à un artefact* et non pas à une mésoporosité.

L'analyse complète des isothermes permet d'obtenir les différents paramètres structuraux, résumés dans le tableau 4-2. Les surfaces spécifiques des solides ont été calculées à l'aide de la méthode de Bruauer, Emmet et Teller (B.E.T) [128]. Le volume total des pores (V_{ptot}) a été déterminé à $P/P_0=0,995$.

Tableau 4- 2 : Effet de la température d'activation sur les caractéristiques texturales.

| Agent chimique activant | Température d'activation (°C) | Echantillon | Rendement (%) | Surface spécifique (m ² /g) | V_{ptot} (cm ³ /g) |
|------------------------------------|-------------------------------|-------------|---------------|--|--|
| H₃PO₄ | 500 | CP500 | 50 | 954 | 0.85 |
| | 550 | CP550 | 37 | 914 | 0.63 |
| | 600 | CP600 | 20 | 1080 | 0.6 |
| | 700 | CP700 | 15 | n.d. | n.d. |
| | 750 | CP750 | 13 | n.d. | n.d. |
| KOH | 550 | CK550 | 60 | n.d. | n.d. |
| | 600 | CK600 | 55 | n.d. | n.d. |
| | 700 | CK700 | 50 | 935 | 0,70 |
| | 750 | CK750 | 45 | 1460 | 0,56 |

* Le terme désigne à l'origine un phénomène créé de toute pièce par les conditions expérimentales, un effet indésirable

L'effet de chaque agent chimique activant influe sur les propriétés des charbons actifs, en l'occurrence, sur le développement de la porosité et de la surface spécifique comme l'indique le tableau 4-2. En raison du mécanisme complexe dans l'activation chimique.

D'une part, l'activation chimique avec l'hydroxyde de potassium produit des charbons actifs avec une distribution de taille des pores exceptionnellement étroite. La surface spécifique développée est très importante et atteint 1460 m²/g à 750°C. Cette aire spécifique est essentiellement due à microporosité qui représente plus de 80% ; comme l'indique le tableau 4-3 ; par rapport au volume poreux total. Il est toutefois à signaler que cette microporosité augmente avec la température d'activation lorsque l'agent chimique utilisé est le KOH.

D'autre part, l'utilisation de l'acide phosphorique, développe une texture des charbons actifs à caractère essentiellement mésoporeux avec une surface maximale, à la température d'activation de 600°C, de 1080 m²/g avec un volume poreux total de 0,6 cm³/g.

Tableau 4-3 : Effet de la température sur la porosité du charbon actif préparé

| Echantillon | $V_{\mu p}$ (cm ³ /g) | $V_{\mu p}/V_{ptot}$ (%) | $V_{mésop}/V_{ptot}$ (%) |
|-------------|----------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| CP500 | 0,13 | 15,67 | 84,33 |
| CP550 | 0,17 | 26,47 | 73,53 |
| CP600 | 0,22 | 37,80 | 62,2 |
| CP700 | n.d. | n.d. | n.d. |
| CP750 | n.d. | n.d. | n.d. |
| CK550 | n.d. | n.d. | n.d. |
| CK600 | n.d. | n.d. | n.d. |
| CK700 | 0,43 | 78,24 | 21,76 |
| CK750 | 0.56 | 80,69 | 19,31 |

En effet, l'agent chimique activant s'incorpore entre les chaînes qui forment la cellulose et permet par conséquent la digestion de l'échantillon et donc la création de porosité. Dans la littérature [140], il a été démontré que l'activation

chimique, implique deux mécanismes différents : le premier est la formation de micropores et le second est l'élargissement des pores qui est le résultat de l'effet chimique à l'intérieur des pores ouverts. L'élargissement des pores commence en principe, quand il y a un certain nombre de pores ouverts dans la structure.

L'acide phosphorique se transforme en composé phosphatés et des esters polyphosphatés de grande taille sous l'effet de la température. On peut citer les espèces prédominantes telles que le $H_4P_2O_7$ ou $H_5P_3O_{10}$ et quelques autres en plus faible proportion comme $H_n P_{2n} O_{3n+1}$ [73]. Ces espèces forment une couche agissant comme une barrière qui protège la structure poreuse d'une éventuelle oxydation excessive. A plus haute température la barrière se rompt en conduisant à un abaissement du volume poreux [140].

Après lavage du charbon, le produit activant ainsi que la matière dégradée quittent le matériau carboné sous l'effet du flux gazeux en phase d'activation ensuite en phase de lavage et laisse la matrice dans son état poreux.

Bien que la caractérisation du catalyseur commercial (CC) de type 5Pd/C et son application dans la réaction d'hydrogénation ne constitue pas l'axe principal du mémoire, elles sont un point d'appui pour élaborer un raisonnement cohérent lorsque nous envisageons l'aspect cinétique de la réaction d'hydrogénation du para-chloronitrobenzène.

L'isotherme d'adsorption-désorption du catalyseur commercial, rapportée dans la figure 4-4, est de type II+IV, selon la classification de l'IUPAC [66]. Il présente une boucle d'hystérésis de type H4, souvent observée avec des adsorbants microporeux ayant des feuillets liés entre eux de façon plus ou moins rigide et entre lesquels peut se produire une condensation capillaire.

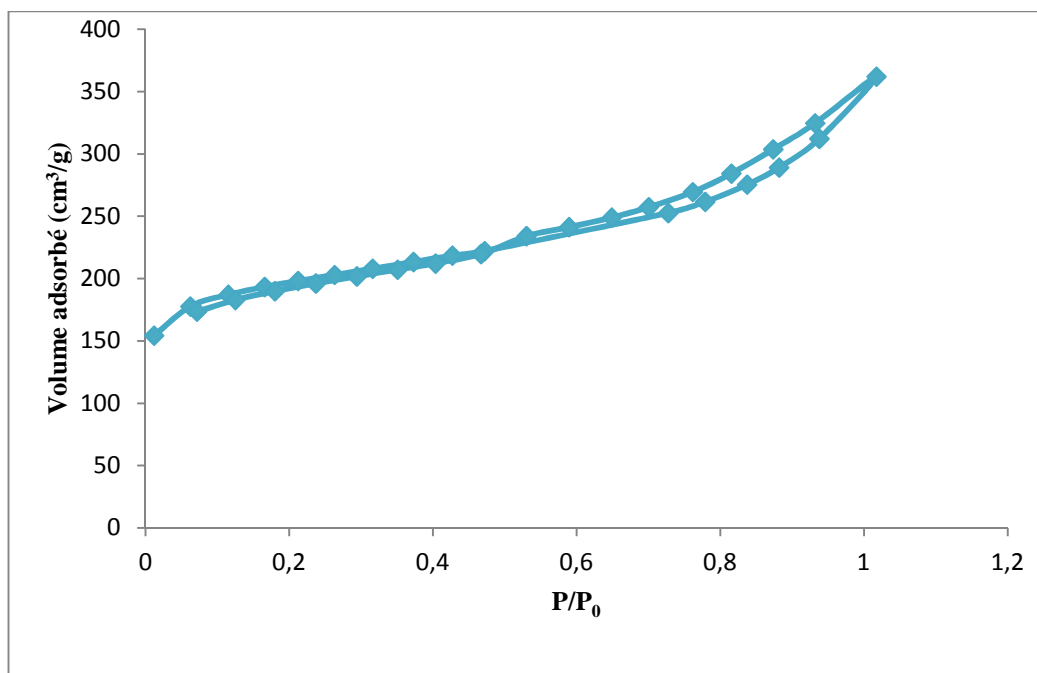


Figure 4-4 : Isotherme d'adsorption du catalyseur commercial.

L'exploitation de cette isotherme, nous permet d'obtenir les caractéristiques texturales du catalyseur commercial résumés dans le tableau 4-4.

Tableau 4-4 : Caractéristiques texturales du catalyseur commercial

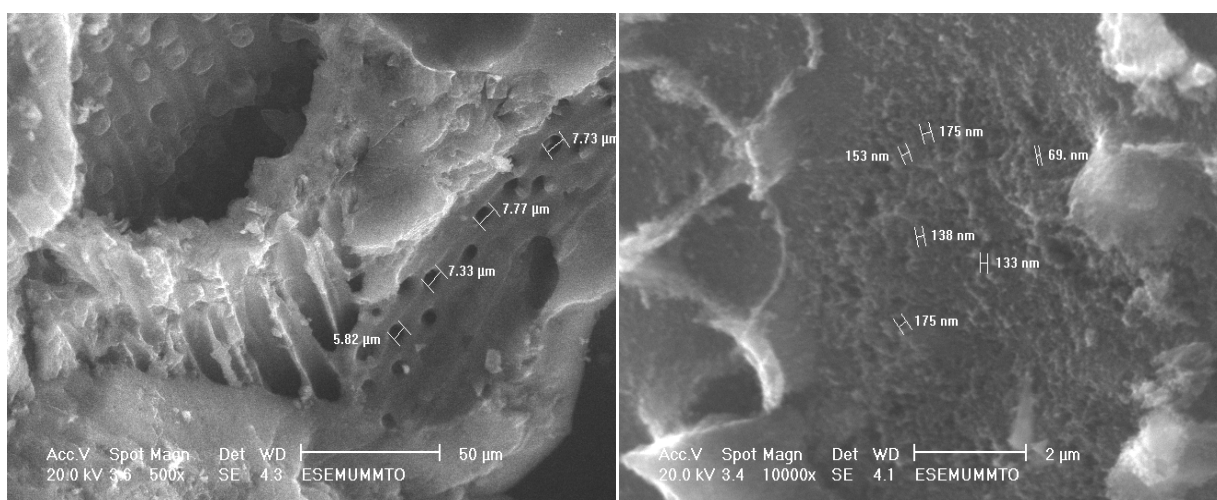
| Echantillon | S B.E.T(m ² /g) | V poreux total (cc/g) | V _{μp} (cc/g) | V _{μp} /V _{ptot} (%) | V _{mésop} /V _{ptot} (%) |
|-------------|-------------------------------|--------------------------|------------------------|---|--|
| CC | 636 | 0,54 | 0,21 | 84,52 | 15,48 |

La surface spécifique du charbon actif est non négligeable mais reste inférieure à celle des charbons préparés par nos soins. Ceci suggère que probablement, une partie de la porosité du charbon commerciale a été recouverte par le palladium qui a contribué à abaisser la porosité. Celle-ci demeure essentiellement microporeuse. On suppose que le charbon actif sur lequel a été préparé ce type de catalyseur commercial est issu d'une activation physique sous CO₂ ou sous vapeur d'eau, ou encore, d'une activation chimique moyennant un agent chimique activant provoquant la microporosité tel que le KOH.

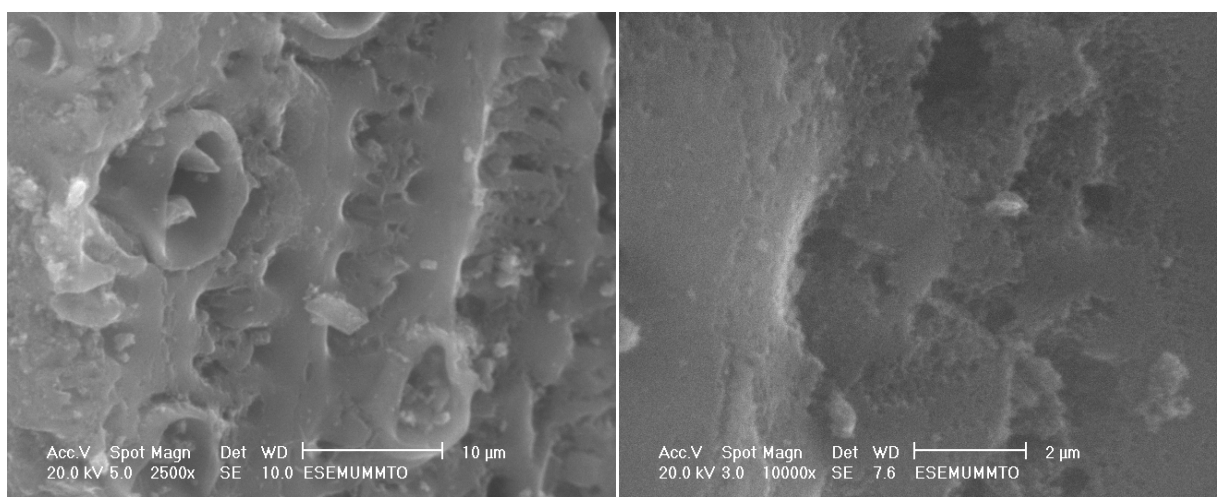
4.2.3. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les photos de microscopie électronique des charbons préparés à différentes températures sont présentées dans les figures 4-5 (a, b, c, d, e) et 4-6 (a, b, c).

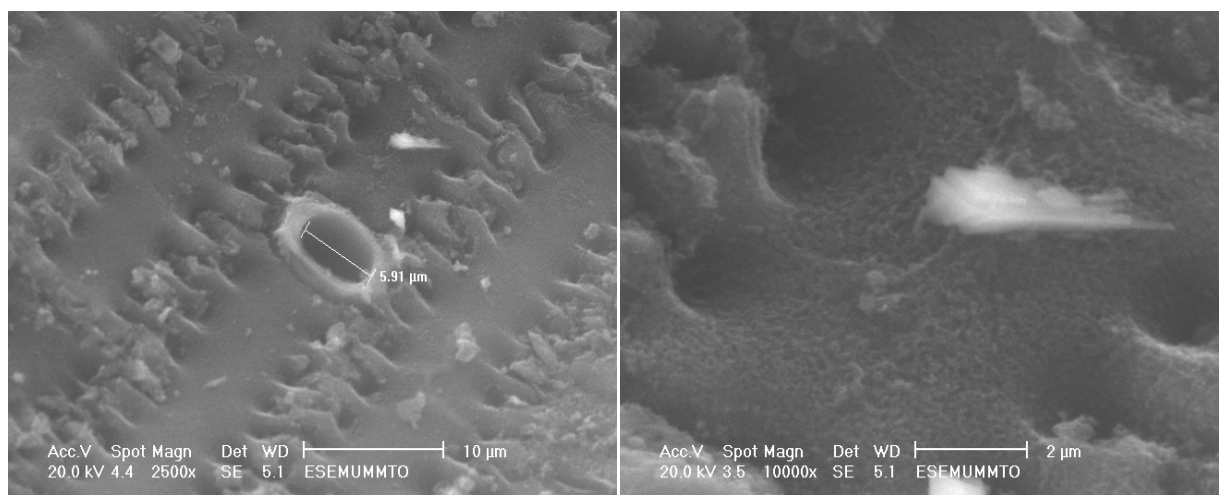
Les images obtenues à partir des électrons secondaires, émis par interaction entre le faisceau incident et la zone observée, donnent des informations sur la topographie des charbons actifs [141].



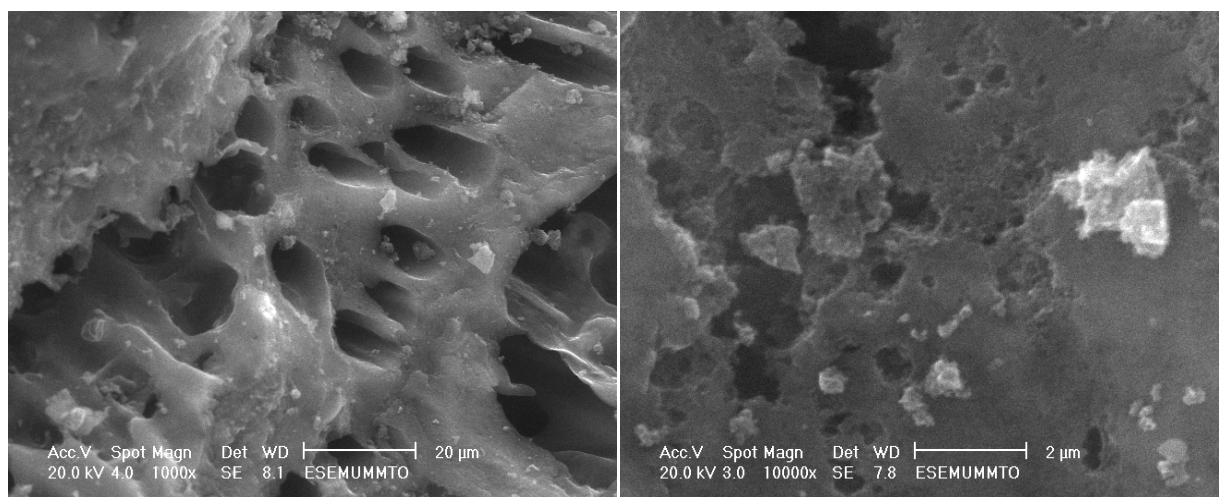
(a)



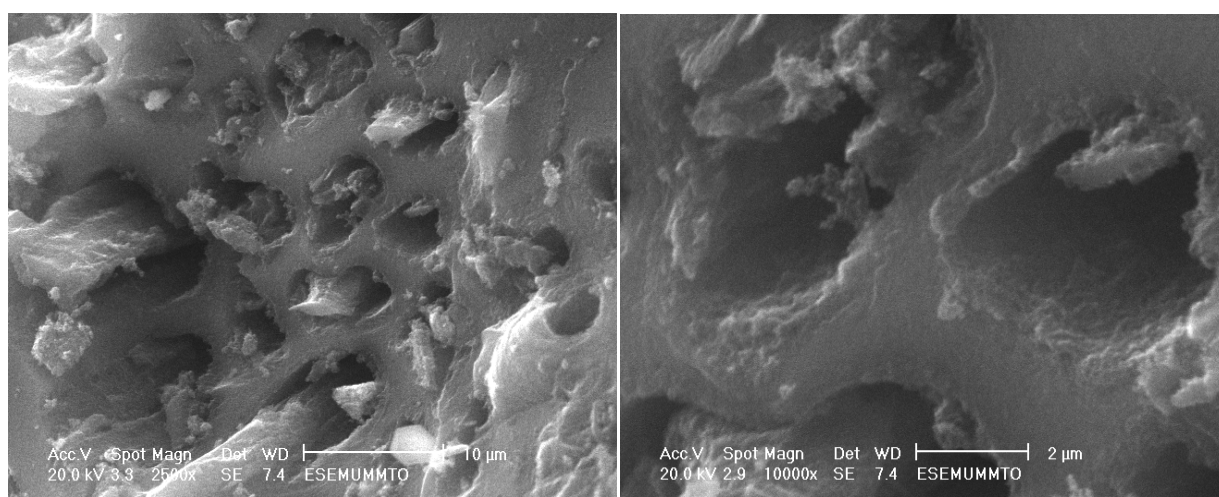
(b)



(c)

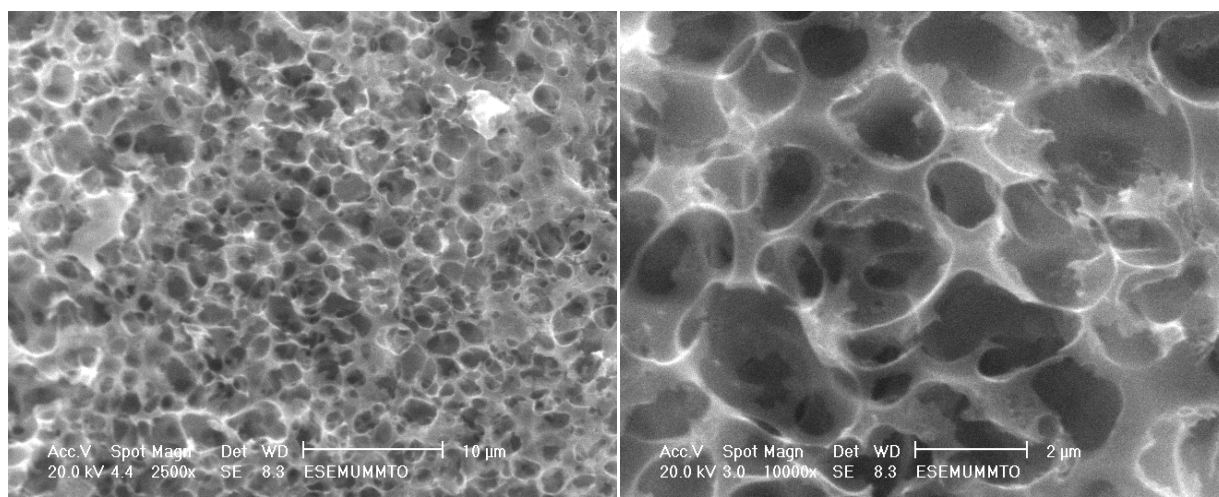


(d)

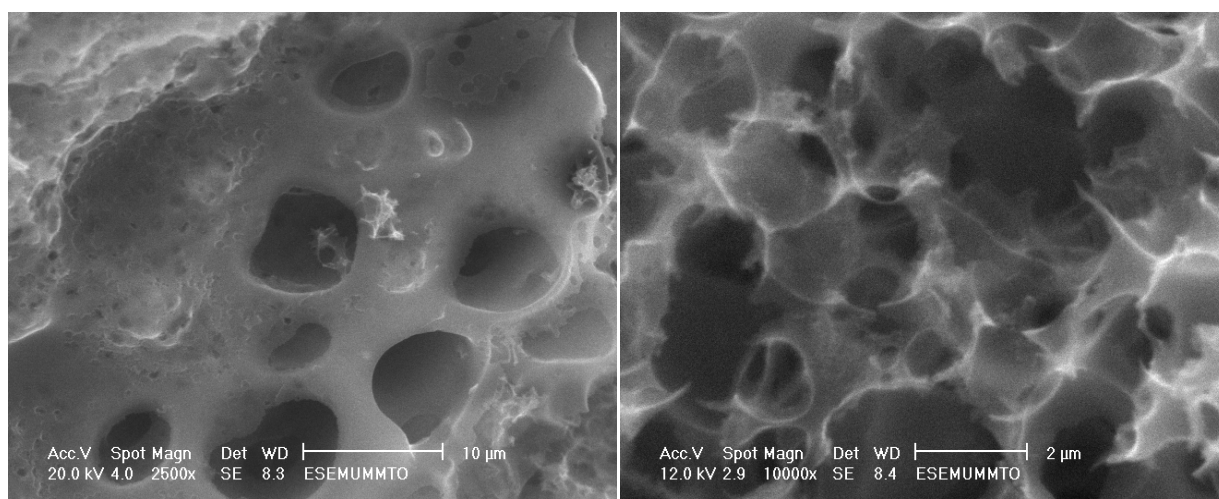


(e)

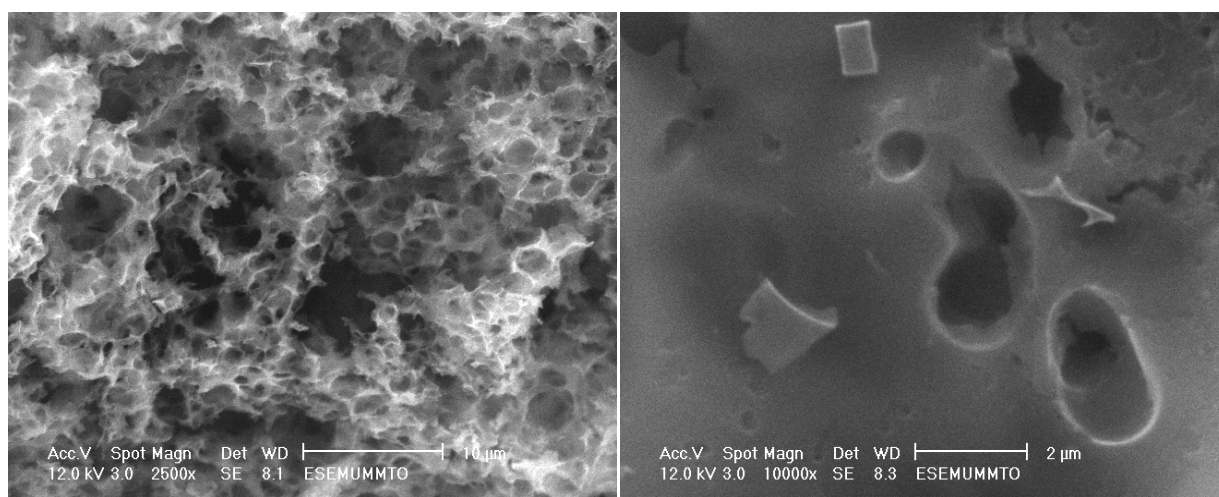
Figure 4-5 (a, b, c, d, e) : Photographies de microscopie des charbons préparés par H_3PO_4 à (a) 500°C, (b) 550°C, (c) 600°C, (d) 700°C et (e) 750°C.



(a)



(b)



(c)

Figure 4-6 (a, b, c) : Photographies de microscopie des charbons préparés par KOH à (a) 600°C, (b) 700°C et (c) 750°C.

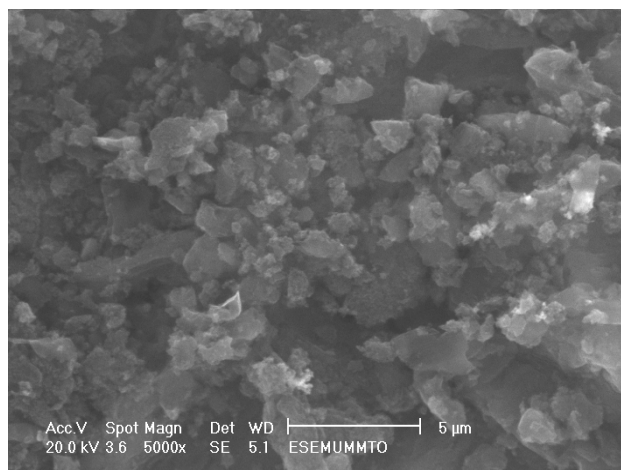
La microscopie électronique à balayage a montré que la texture des charbons actifs préparés et le développement de la porosité a été fortement influencé par la nature de l'agent chimique activant utilisé, laissant l'espace qu'il a préalablement occupé.

La morphologie externe des charbons obtenus à partir de KOH semble plutôt uniforme et montre des cavités plus au moins homogènes, ce qui est en accord avec les résultats de la physisorption d'azote obtenus.

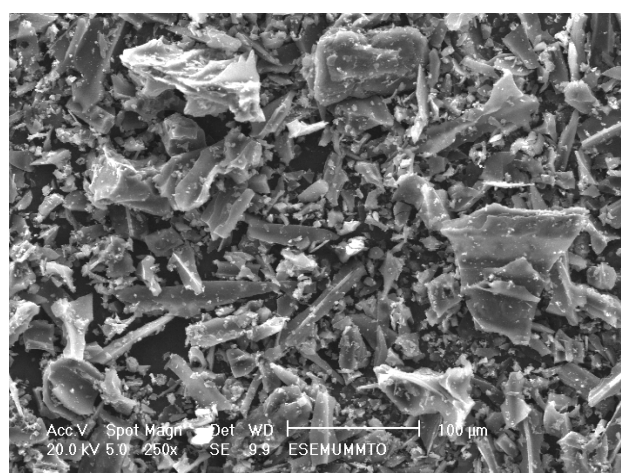
Les charbons obtenus à partir de H_3PO_4 ont une texture rugueuse avec des surfaces hétérogènes et une plus grande variété de taille des pores répartis de façon aléatoire, ce qui est en accord avec la littérature d'une part [6], et d'autre part avec les résultats expérimentaux où nous avons 37,8% de microporosité et 62,2 % de mésoporosité pour le charbon activé à 600°C.

De plus, la détection d'électrons rétrodiffusés permet d'obtenir un contraste chimique, grâce auquel on pourra observer la brillance typique due à la présence de métaux [142], en l'occurrence la dispersion du palladium sur le charbon actif, comme l'indique la figure 4-7 (a, b). Le métal semble assez bien réparti sur le charbon actif, aussi bien pour le catalyseur commercial que pour les deux charbons actifs préparés.

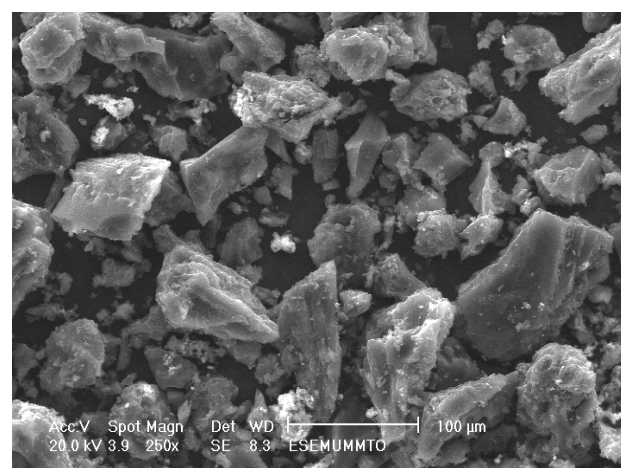
On obtient ainsi des images avec deux contrastes le premier topographique ; lié au taux d'électrons mesurés et à leur accès au détecteur, dans lequel les pointes apparaissent plus brillantes que les pores. Le deuxième chimique ; lié au facteur de diffusion de l'atome et donc à son numéro atomique. Dans ce mode d'image, plus un atome est lourd, plus le nombre d'électrons rétrodiffusés est grand et plus la zone de l'image est brillante.



(a)



(b)



(c)

Figure 4-7 (a, b, c) : Photographies de microscopie électronique à balayage des catalyseurs (a) CC, (b) préparé à partir de charbon commercial et (c) préparé à partir de CP 600

4.2.4. Caractérisation par spectroscopie Raman

L'acquisition des spectres Raman des charbons activés au H_3PO_4 à différentes températures est illustrée dans la figure 4-8.

L'analyse du spectre obtenu avec le charbon actif préparé à partir de H_3PO_4 montre deux bandes d'absorption larges et intenses vers 1350 et 1580 cm^{-1} appelées respectivement, bande D et bande G. La bande D est caractéristique du carbone amorphe désordonné (défauts et fonctions de surface), alors que la bande G est attribuée au mode normal de vibration E_{2g} des couches de graphite (carbone sp^2) [143].

Le rapport des intensités des pics G et D (I_G/I_D) est varié en fonction de la température de préparation des différents charbons actifs obtenus par activation chimique au H_3PO_4 . Comme illustré dans la figure 4-9. Ceci nous permettra de déterminer l'effet de la température d'activation sur le taux de graphitisation des matériaux carbonés obtenus par H_3PO_4 .

L'analyse des spectres révèle, dans tous les cas, une diminution du rapport des intensités des deux bandes caractéristiques (I_G/I_D) lorsque la température d'activation augmente. A titre d'exemple, lorsque la température d'activation s'élève de 550°C à 600°C le rapport (I_G/I_D) passe de 1,55 à 1,31 soit un gain en désordre de 15,48% ; étant donné, que la diminution du rapport I_G/I_D est assimilée dans la littérature à une augmentation relative du pourcentage de carbone désorganisé [130]. Néanmoins dans le domaine de température d'activation [500-550] $^\circ\text{C}$, le taux de carbone désorganisé est faiblement altéré.

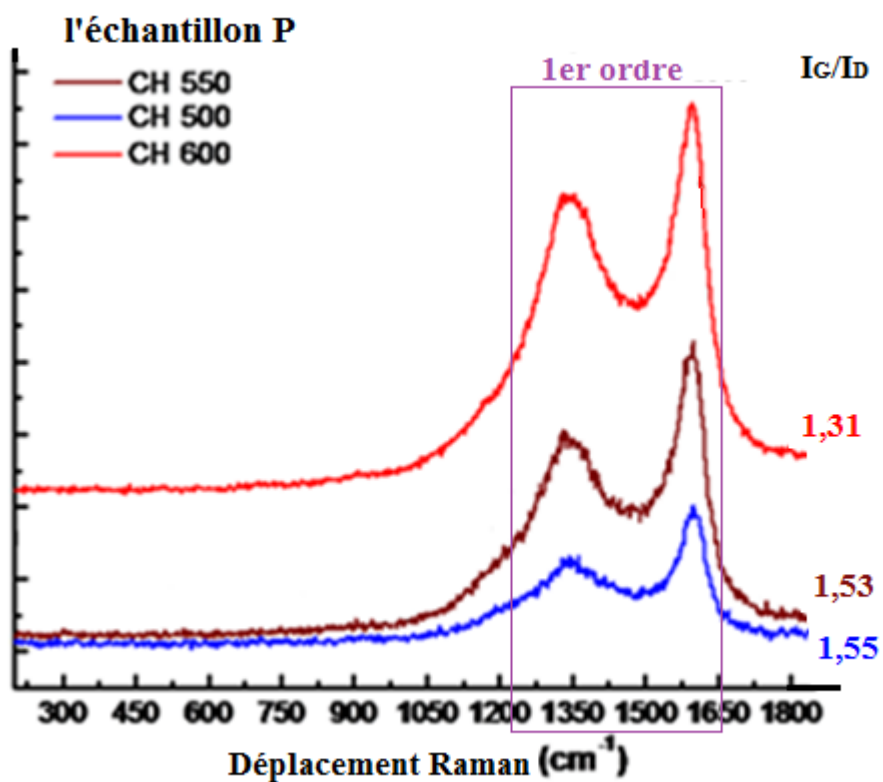


Figure 4-8 : Spectre Raman des charbons préparés à partir de H_3PO_4

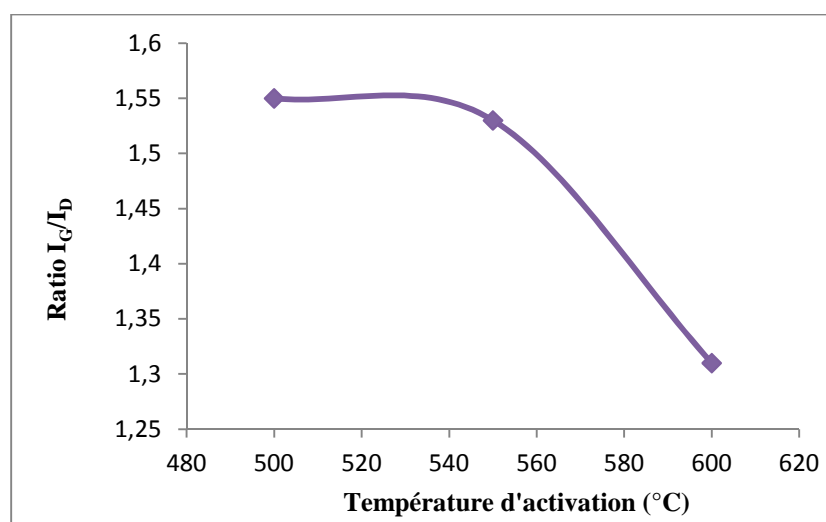


Figure 4-9 : Rapport $I_G/I_D = f(T)$

4.2.5. Dosage de Boehm

La figure 4-10 montre les résultats de la quantification des fonctions de surface acides des charbons actifs préparés en fonction de la température. Le dosage de Boehm [133,144] a été réalisé trois fois pour chaque matériau afin de valider les résultats obtenus.

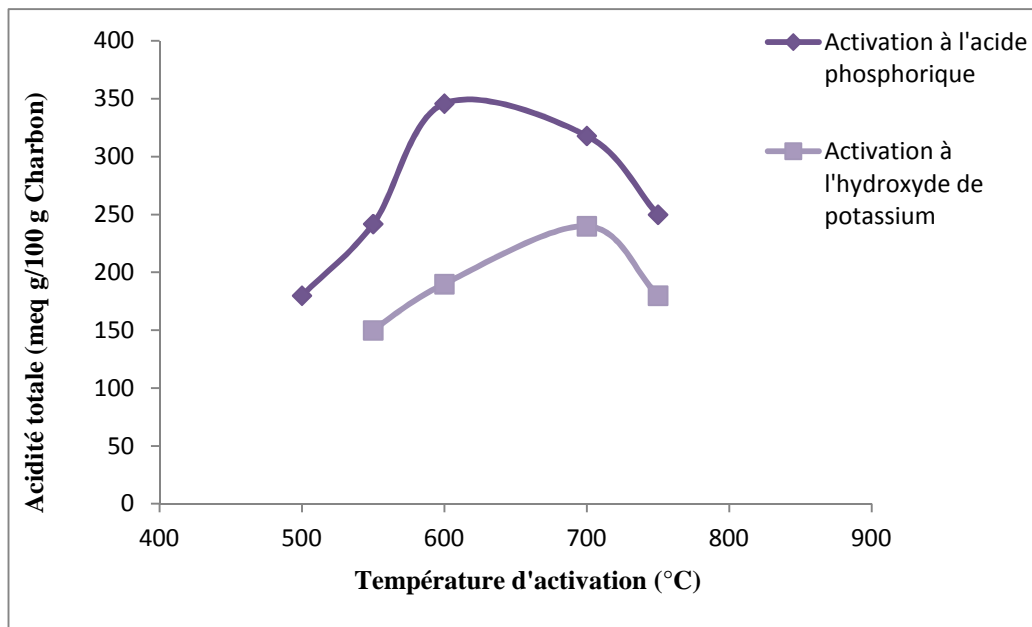


Figure 4-10 : Acidité totale des charbons actifs préparés par H_3PO_4 en fonction de la température.

Les charbons actifs présentent un nombre de fonctions de surface élevé dépassant 150 meq g/ 100 g de charbon. Par ailleurs, l'effet produit par l'imprégnation de l'alfa par différents agents chimiques activant lors de l'activation est cohérent. Etant donné que l'activation par un agent activant acide donne lieu à plus de sites acides au sein du charbon actif.

L'acidité de surface augmente avec la température d'activation, et atteint près de 350 meq g/100 g de charbon, lorsque l'agent chimique activant est l' H_3PO_4 et la température d'activation est de 600°C. En ce qui concerne l'activation au KOH, l'acidité totale atteint 240 meq g/100 g de charbon. Ceci pourrait être expliqué par l'implantation de nouveaux groupements oxygénés formant des

fonctions phénoliques, carboxyliques et lactoniques et qui, en fait, constituent l'acidité totale de la surface [145].

Au-delà de cette température, l'acidité de surface baisse. Ce changement de profil peut être attribué à un éventuel arrachement des fonctions oxygénées de surface sous l'effet d'une température limite (supérieure à 600° C pour l'activation au H₃PO₄ et 700° C pour l'activation au KOH). En effet, L'augmentation de la température d'activation décompose plusieurs groupes fonctionnels pour former du CO et du CO₂. Ce phénomène est dû à l'instabilité des groupes acides à des températures élevées [139].

Le tableau 4-5 reprend les résultats acquis via les titrages de Boehm, des catalyseurs commercial **CC** et préparés **Pd/Cc** (Pd/Cc: 5% de Pd sont déposé sur charbon actif commercial), **Pd/CP** (Pd/CP : 5% de Pd sont déposé sur charbon actif préparé à partir de l'alfa en présence de H₃PO₄ à la température d'activation optimale, qui dans ce cas est 600°C) et **Pd/CK** (Pd/CK : 5% de Pd sont déposé sur charbon actif préparé à partir de l'alfa en présence de KOH à la température d'activation optimale, qui dans ce cas est 750°C)

Tableau 4-5 : Quantification du nombre de sites acides sur les catalyseurs

| Catalyseurs | <i>Pd/CK</i> | <i>CC</i> | <i>Pd/Cc</i> | <i>Pd/CP</i> |
|------------------------------------|--------------|-----------|--------------|--------------|
| Nombre de Sites acides meq/100g ch | 150 | 181 | 200 | 310 |

L'acidité de surface semble subir une baisse, lorsque le charbon actif est imprégné de palladium. Ceci pourrait être dû à la liaison des sites acides et du métal actif.

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

4.3.1. Avant propos

Tout d'abord et afin de démontrer l'intervention du palladium dans l'acte réactionnel, la réaction d'hydrogénation du p-chloronitrobenzène a été menée en

absence de palladium, et seulement en présence de charbon actif commercial. Il ne s'est formé aucun produit dans les conditions habituelles employées pour cette réaction. Ceci justifie bien que la réduction se produit par hydrogénation catalytique engageant l'activation d'hydrogène à la surface du métal et que le charbon joue uniquement le rôle de support.

4.3.2. Absence de limitations diffusionnelles

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 intra et extragranulaire. Pour cela, seul le catalyseur préparé à partir du charbon commercial Pd/Cc est utilisé comme catalyseur à 30°C.

L'absence d'influence de la vitesse d'agitation (entre 150 et 500 tr/mn) sur la cinétique de réaction indique que la diffusion extra granulaire n'est pas limitante [146,147].

L'étude de la taille des particules n'a pas été réalisée. Il convient cependant de noter, que le palladium a été imprégné sur les charbons préalablement broyés et tamisés. Seule, la fraction inférieure à 100 μm a été retenue. Ainsi, et enfin d'exclure le phénomène de diffusion intragranulaire, nous nous sommes appuyés sur les valeurs des énergies d'activation préalablement calculés avec le palladium déposé sur le charbon commercial (Pd/Cc). Le diagramme d'Arrhenius est une droite parfaite fournissant la valeur de l'énergie d'activation de la transformation (voir § 4.3.6). Cette valeur nous permet de confirmer que la réaction est sous contrôle cinétique [148]. De plus, la réaction a été menée avec des masses de catalyseur variant entre 50 à 200 mg. La figure 4-11 montre l'effet de cette masse du catalyseur sur la conversion du p- chloronitrobenzène à un instant t.

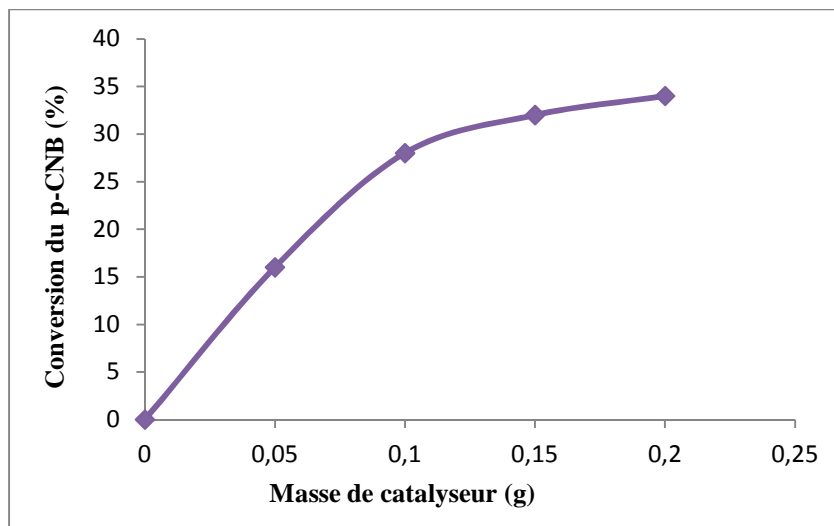


Figure 4-11 : conversion du p-CNB en fonction des masses de catalyseurs
(condition : catalyseur CC, T= 30°C, Méthanol)

Le graphe présente deux parties. La première est linéaire, entre une masse de catalyseur de 0 et 100 mg où le régime est cinétique. Quant à la deuxième partie, c'est une courbe qui se situe entre 100 et 200 mg, dans ce cas, le régime est dominé par la diffusion intragranulaire.

4.3.3. Identification des produits de la réaction d'hydrogénation

La réaction d'hydrogénation du p- chloronitrobenzène menée en présence des catalyseurs ; commercial **CC** et préparés **Pd/Cc** (Pd/Cc: 5% de Pd sont déposé sur charbon actif commercial), **Pd/CP** (Pd/CP : 5% de Pd sont déposé sur charbon actif préparé à partir de l'alfa en présence de H_3PO_4 à la température d'activation optimale, qui dans ce cas est 600°C) et **Pd/CK** (Pd/CK : 5% de Pd sont déposé sur charbon actif préparé à partir de l'alfa en présence de KOH à la température d'activation optimale, qui dans ce cas est 750°C) conduit à l'apparition du p-chloroaniline et de l'aniline. Un exemple de chromatogramme est présenté dans la figure 4-12. Celui-ci met en évidence les différents constituants du mélange réactionnel à un moment quelconque de la réaction. Sur cette figure, apparaissent le solvant (méthanol), le réactif (para-chloronitrobenzène), le standard interne (toluène), le produit 1 (para-chloroaniline) et le produit 2 (aniline).

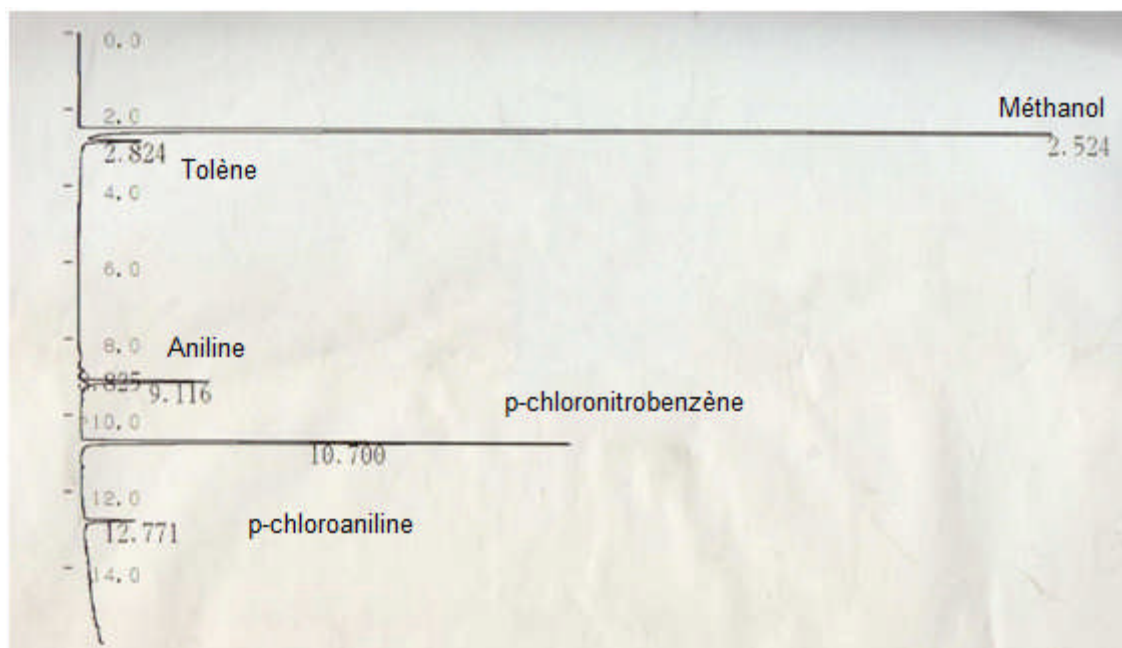


Figure 4-12 : chromatographe de la réaction d'hydrogénation du p-chloronitrobenzène sur Pd/Cc.

Il est à signaler, que sur notre chromatographe, on ne détecte pas la présence du nitroso- et de l'hydroxylamine ; intermédiaire du mécanisme réactionnel comme indiqué sur la figure 4-4 ; probablement parce qu'ils sont instantanés et instables, et ce, sur les quatre catalyseurs utilisés.

Les constituants du mélange réactionnel apparaissent à des temps de rétention différents. Et répertoriés sur le tableau 4-6 :

Tableau 4-6 : temps de rétention des différents constituants du mélange réactionnel

| Constituants | Temps de rétention (mn) |
|----------------------|-------------------------|
| Méthanol | 2,524 |
| Toluène | 2,824 |
| Aniline | 9,116 |
| p-chloronitrobenzène | 10,700 |
| p-chloroaniline | 12,771 |

Les facteurs de réponse ont été déterminés par des courbes d'étalonnage sur des concentrations allant de 0,05 à 0,5 M. ce qui correspond bien au domaine de travail envisagé. Ils se calculent selon l'équation :

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

Où :

C_i : Concentration du constituant à doser ;

C_{S_i} : Concentration du standard interne ;

S_i : Surface du pic du constituant à doser ;

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

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

4.3.4. Evolution de la cinétique de réaction d'hydrogénation

Nous avons d'abord suivi l'évolution de la transformation du p-chloronitrobenzène, en présence d'un catalyseur Pd/Cc avant d'étudier l'activité de nos catalyseurs. L'activité catalytique du catalyseur commercial est illustrée dans la figure 4-13 où sont représentées les concentrations du p-chloronitrobenzène, de la p-chloroaniline et de l'aniline en fonction du temps.

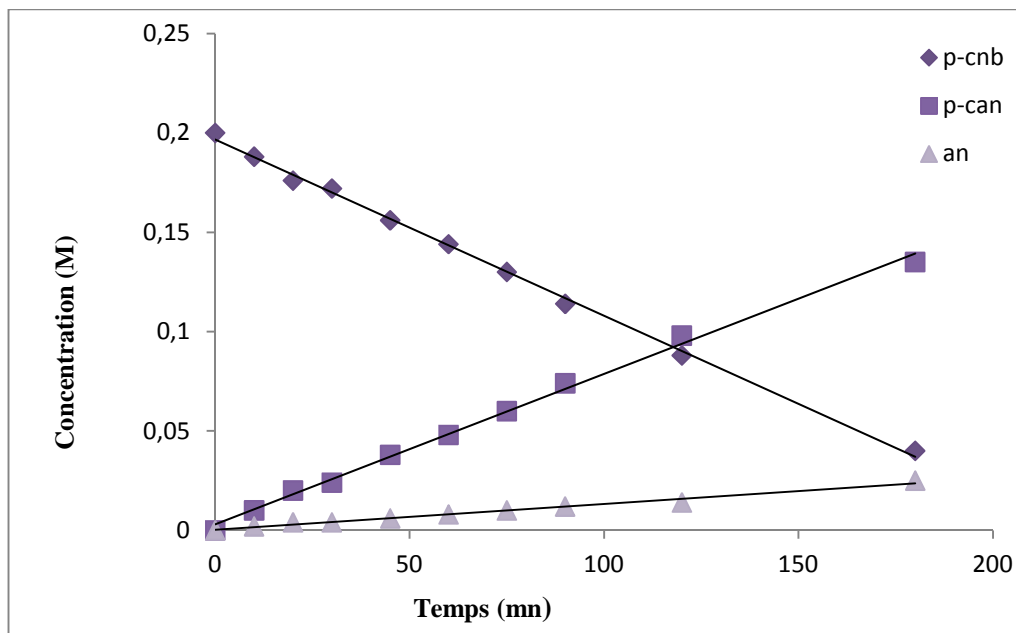


Figure 4-13 : Cinétique de réaction d'hydrogénation du p-chloronitrobenzène (condition : catalyseur Pd/Cc , $m_{\text{cata}}= 10$ mg, $T= 30^{\circ}\text{C}$, Méthanol)

La variation de la concentration du p-chloronitrobenzène en fonction du temps est linéaire sur le catalyseur Pd/Cc, montrant ainsi un ordre zéro par rapport au réactif, en effet la réaction est d'ordre un par rapport à l'hydrogène et d'ordre zéro par rapport au p-chloronitrobenzène, ce qui conduit à émettre l'expression suivante :

$$V = K$$

Où :

V : Vitesse de disparition du p-chloronitrobenzène ;

K : Constante cinétique ;

La vitesse de réaction se confond alors avec la constante de vitesse, certifiant que l'ordre par rapport au p-chloronitrobenzène est bien zéro [50].

4.3.5. Effet du support

La réaction est réalisée sur le palladium déposé sur les deux supports carbonés préparés Pd/CK et Pd/CP ainsi que sur le palladium déposé sur charbon

actif commercial Pd/Cc et le catalyseur commercial CC. Les constantes et en l'occurrence, les vitesses spécifiques sont présentées à la figure 4-14. Les catalyseurs préparés semblent avoir une activité comparable à la référence. Du point de vue de la vitesse de réaction, le catalyseur Pd/CK est 1,5 fois plus actif que Pd/CP. Les catalyseurs Pd/Cc et CC conduisent quand à eux, à des vitesses intermédiaires. Ce qui mène au classement des activités comme suit :

$$Pd/CK > CC > Pd/Cc > Pd/CP$$

Avec une charge métallique constante, la variation de l'activité du catalyseur montre bien, que le support carboné ne se limite pas seulement à supporter le métal mais aussi, il contribue à la réaction avec ses caractéristiques propres à savoir, sa fonctionnalité et sa structure. En effet, le charbon préparé à partir de l'alfa avec KOH ; présente la plus faible acidité et le taux le plus élevé en microporosité. Celle-ci étant comparable à celle du catalyseur commercial (CC) et son activité catalytique étant légèrement supérieure à celui-ci, cela ne pourrait être dû qu'aux nombre de sites acides présent dans le support catalytique.

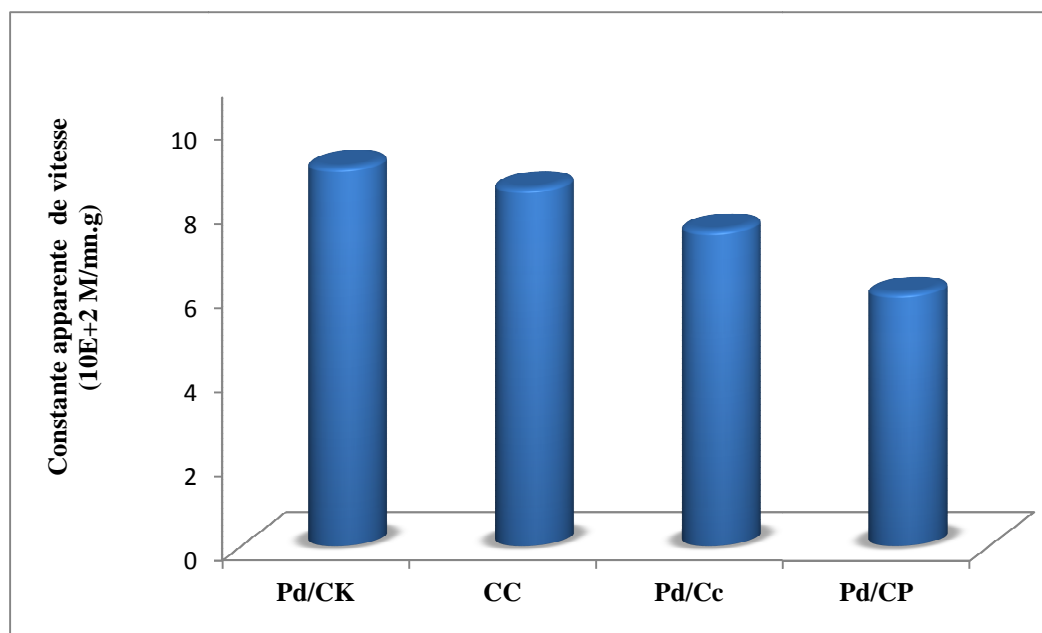


Figure 4-14 : Effet du support des catalyseurs sur la constante de vitesse de réaction (condition : $m_{\text{cata}}=10$ mg, $T= 30^{\circ}\text{C}$, Méthanol)

Le charbon actif semble s'imposer comme support, tant par sa diversité que par l'activité qu'il semble conférer au Pd qu'il supporte. Pour mieux renforcer ce constat, nous nous sommes proposés de calculer la sélectivité en produit de la réaction d'hydrogénation du para-chloronitrobenzène pour chaque catalyseur, les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 4-7.

Tableau 4-7 : Sélectivité en produit de réduction et conversion du p-chloronitrobenzène sur des catalyseurs CC, 5Pd/C; 5Pd/CP et 5Pd/CK à t=180mn.

| catalyseur | Sélectivité en produit (%) | | Conversion du réactif (%) |
|------------|----------------------------|-------|---------------------------|
| | Aniline | p-CAN | p-CNB |
| Pd/CP | 27,20 | 72,80 | 81,75 |
| Pd/Cc | 15,7 | 84,3 | 80,30 |
| CC | 14,22 | 85,78 | 79,05 |
| Pd/CK | 9.62 | 90.40 | 78,00 |

La réduction du para-chloronitrobenzène sur le palladium supporté sur charbon actif est affectée par la réaction parasite d'hydrodéhalogénéation. Cette dernière débute plus ou moins tôt avant la conversion totale du réactif. Ceci affecte en conséquence le rendement en para-chloroaniline.

Dans nos conditions expérimentales, l'identification et le dosage de l'ensemble des produits formés au cours de l'hydrogénation du para-chloronitrobenzène sur nos catalyseurs, nous permet de confirmer que la réduction suit principalement la voie I, selon le mécanisme réactionnel proposé dans le chapitre 2 (figure 2-4), le schéma de réaction est illustré dans la figure 4-15.

Le nitroso- et de l'hydroxylamine sont probablement des intermédiaires instantanés, c'est pour ce la, ils n'apparaissent pas sur notre chromatographe et ce, sur les quatre catalyseurs utilisés.

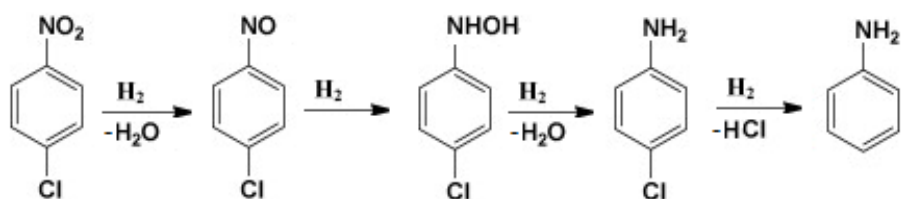


Figure 4-15 : schéma réactionnel de l'hydrogénation du p-chloronitrobenzène

Il a été signalé que l'étape de vitesse déterminante pour l'hydrogénation du p-chloronitrobenzène est l'attaque nucléophile de l'atome d'hydrogène sur l'atome d'azote du groupement nitro [149]. Les molécules d'hydrogène sont d'abord adsorbées sur la surface du catalyseur et ensuite activées.

La molécule du para-chloronitrobenzène comporte deux sites susceptibles d'être attaqués par des atomes d'hydrogène. Le premier; est l'atome d'azote du groupement $-NO_2$ qui possède une charge positive. Ainsi, la charge de valence de l'atome d'azote est de (+3). Le produit d'hydrogénation de cet atome est le para-chloroaniline. Le deuxième est l'atome de carbone dans le cycle benzène qui est relié à un atome $-Cl$. La densité d'électrons de cet atome de carbone est relativement plus faible par rapport aux autres atomes de carbone du noyau benzénique. Le produit d'hydrogénation de cet atome est le nitrobenzène.

Il est clair que l'atome d'azote est plus favorable d'être attaqués, en raison de la charge positive. Les molécules du réactif doivent être adsorbées sur la surface du catalyseur avant que l'attaque nucléophile ait lieu. Le mode d'adsorption du substrat décide de la façon dont la réaction se déroule. En d'autres termes, la concurrence de l'adsorption des groupements $-Cl$ et $-NO_2$ sur la surface du catalyseur est responsable de l'hydrogénation sélective du p-CNB. Comme le montre la Figure 4-16, l'électronégativité du groupement $-Cl$ est inférieure à celle du $-NO_2$, de sorte que le transfert des électrons du groupement $-Cl$ et du benzène au $-NO_2$ est due à l'effet inductif et l'effet conjugué de [149]. En conséquence, la densité électronique de l'atome d'oxygène dans un groupe NO_2 augmenté.

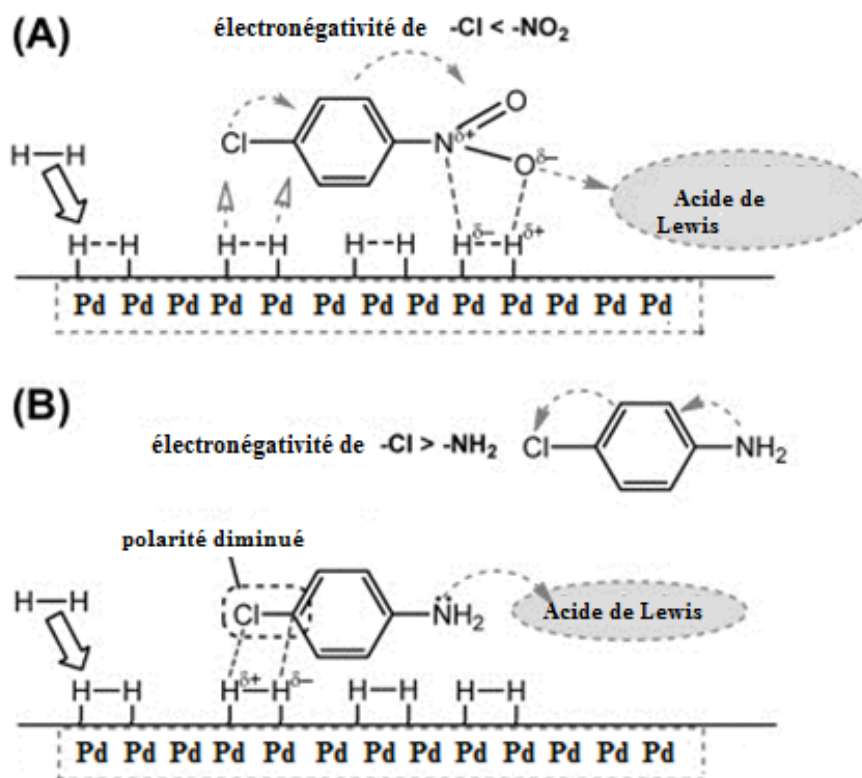


Figure 4-16 : Mécanisme proposé pour l'hydrogénation (A) du p-chloronitrobenzène et (B) p-chloroaniline.

4.3.6. Effet de la température

L'effet de la température sur la vitesse de réaction d'hydrogénation du p-chloronitrobenzène sur les catalyseurs Pd/CK, Pd/Cc et Pd/CP dans l'intervalle de température [30-50] °C, a été étudié.

Dans le diagramme d'Arrhenius [150] repris à la figure 4-17, trois régressions linéaires sont effectuées sur les points relatifs aux constantes cinétiques apparentes. Les valeurs des énergies d'activation apparentes pour cette réaction cinétiquement contrôlée ont été calculées et valent respectivement 2,2 Kcal/mol, 2,46 Kcal/mol et 2,64 Kcal/mol lorsque les catalyseurs sont Pd/CK, Pd/Cc et Pd/CP.

Les énergies d'activation calculées montrent bien que le catalyseur élaboré à partir de charbon actif préparé à partir de l'alfa en présence de KOH présente la

plus faible énergie d'activation et par conséquent une activité catalytique meilleure par rapport au catalyseur conçu à partir du charbon actif préparé à partir de l'alfa en présence de H_3PO_4

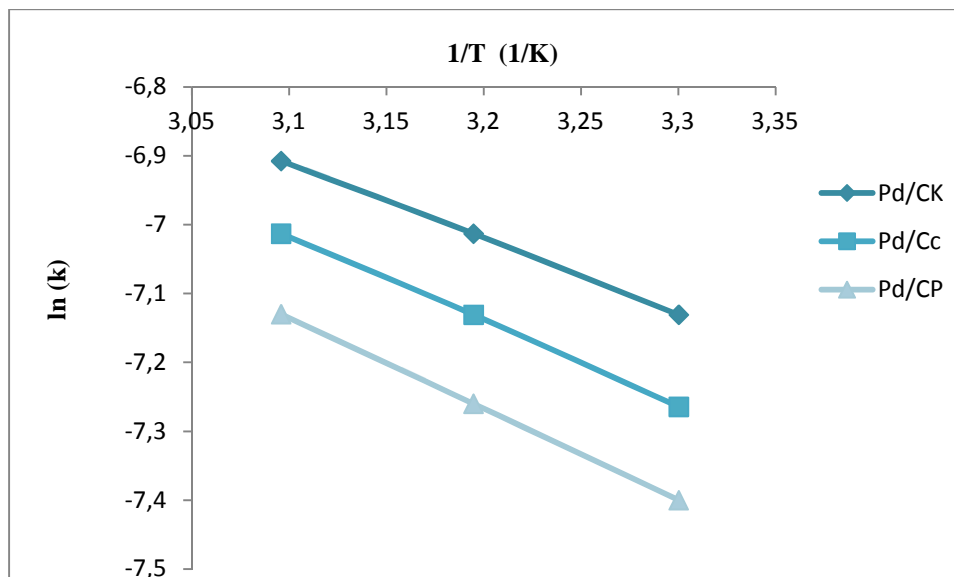


Figure 4-17 : Diagramme d'Arrhenius et détermination de l'énergie d'activation de l'hydrogénation du p- chloronitrobenzène.

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire avait pour objet l'hydrogénation sélective du p-chloronitrobenzène sur des métaux nobles déposés sur des matériaux carbonés poreux à base de *Stipa tenacissima*.

Au terme de ce travail, il a été montré que l'alfa présente un excellent potentiel comme précurseur, pour la préparation de charbons actifs. Ces derniers ont été employés comme support catalytique au palladium dans la réaction d'hydrogénation du para chloronitrobenzène en p-chloroaniline.

Les propriétés physico-chimiques des charbons actifs dépendent de l'activation et de la nature des matières premières. En outre, la connaissance des différentes variables lors de l'activation est très importante dans le développement de la porosité du charbon actif. En raison du mécanisme complexe dans l'activation chimique. Pour cela, différents paramètres ont été étudiés, en particulier la température d'activation avec une vitesse de chauffe de 10°C/mn et l'agent activant utilisé, à savoir l'acide phosphorique et l'hydroxyde de potassium.

Avec des conditions optimales à l'échelle de laboratoire nous avons pu obtenir des surfaces spécifiques assez importantes, et atteignent 1080 m²/g et 1460m²/g avec l'H₃PO₄ et KOH, respectivement. C'est ce qui confère aux charbons actifs obtenus et au support catalytique de très bonnes propriétés texturales.

D'une part, l'activation au KOH conduit à des charbons actifs microporeux avec un rapport $V_{\mu p}/V_{tot}$ supérieur à 80 %, lorsque la température d'activation est de 750°C. D'autre part, l'activation à l'H₃PO₄ conduit plutôt à un réseau mésoporeux. On souligne que l'utilisation de cet acide permet de travailler à basse température avec un temps d'activation de 60 mn seulement.

L'étude par la microscopie électronique à balayage montre la présence de cavités, sur la surface des charbons actifs préparés. Ces cavités résultent de l'évaporation des matières volatiles tels que le CO, le CO₂, le méthanol...

L'exploitation des spectres Raman, met en évidence la diminution du rapport des intensités des deux bandes caractéristiques (I_G/I_D) lorsque la température d'activation augmente. La diminution du rapport I_G/I_D est assimilée à une augmentation du pourcentage de carbone désorganisé

Des catalyseurs à base de palladium ont été préparés par précipitation, et testés dans la réaction d'hydrogénation du p-chloronitrobenzène. D'un point de vue mécanisme réactionnel, cette étude a confirmé les différentes hypothèses concernant le schéma réactionnel probable pour la formation de la p-chloroaniline. Selon le schéma proposé dans la figure 2-4, la réduction du p-chloronitrobenzène sur palladium supporté sur charbon actif suit principalement la voie I. A ce titre, le support catalytique est un paramètre important de la réaction ; il intervient sur le rendement et la sélectivité. Ainsi, à 30°C et sous pression atmosphérique, le support carboné préparé à partir de H₃PO₄ représente la meilleure conversion qui est de 82% alors que la réaction n'est sélective envers le para-chloroaniline qu'à 72%. Tandis que, pour le support préparé à partir de KOH la conversion atteint près de 78 % avec une sélectivité de 90%, ce qui suggère que le caractère basique du support catalytique est en faveur de la formation du p-chloroaniline.

Parallèlement, nous avons mené une étude cinétique. La loi de vitesse obéit à un mécanisme d'Eley-Rideal avec adsorption de l'hydrogène sur la surface du catalyseur.

En perspective, et concernant la partie relative à la préparation des supports carbonés, il semblerait intéressant, de faire varier le rapport d'imprégnation ainsi que le temps de séjour. Aussi, de se pencher sur la caractérisation de surface de ces derniers par l'XPS et l'analyse élémentaire au CHNO, et enfin analyser la dispersion des espèces actives par chimisorption par pulse de CO.

Pour la réaction d'hydrogénation, il serait enrichissant de poursuivre ce travail par étude comparative de l'activité catalytique, sur d'autres métaux nobles déposés sur les mêmes charbons actifs afin d'améliorer la sélectivité envers le p-chloroaniline et d'étudier l'effet des ajouts, comme l'eau, dans le mélange réactionnel.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1) S. Yorgun, N. Vural, H. Demiral Preparation of high-surface area activated carbons from Paulownia wood by $ZnCl_2$ activation; *Microporous and Mesoporous Materials* 122 (2009) 189–194.
- 2) J.M. Rosas, J. Bedia, J. Rodríguez-Miraso, T. Cordero; On the preparation and characterization of chars and activated carbons from orange skin; *Fuel Processing Technology* 91 (2010) 1345–1354.
- 3) Narges Bagheri, Jalal Abedi; Preparation of high surface area activated carbon from corn by chemical activation using potassium hydroxide; *Chemical engineering research and design* 8 (7) (2009) 1059–1064.
- 4) A. Ahmadpour, and D. D. Do; The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation; *Carbon* 34 (4) (1996) 471-479.
- 5) C. Namasivayam, D. Kavitha; Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste; *Dyes and Pigments* 54 (2002) 47–58.
- 6) BS Girgis, ANA El-Hendawy; Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid; *Microporous and Mesoporous Materials* 52 (2) (2002) 105–117.
- 7) K. Kadirvelu, K. Thamaraiselvi, C. Namasivayam; Removal of heavy metals from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste; *Bioresource Technology* 76 (2001) 63-65.
- 8) S. Sircar, T.C. Golden, M.B. Rao ; Activated carbon for gas separation and storage; *Carbon* 34 (1) (1996) 1-12.
- 9) A. Fortuny, J. Font, A. Fabregat ; Wet air oxidation of phenol using active carbon as catalyst; *Applied Catalysis B: Environmental* 19 (1998) 165-173.
- 10) J. Trawczynski; Noble metals supported on carbon black composites as catalysts for the wet-air oxidation of phenol; *Carbon* 41 (2003) 1515–1523.
- 11) T. Cordero, J. Rodríguez-Mirasola, J. Bedia, S. Gomis, P. Yustos, F. García-Ochoa, A. Santos; Activated carbon as catalyst in wet oxidation of phenol: Effect of the oxidation reaction on the catalyst properties and stability; *Applied Catalysis B: Environmental* 81(1–2) (2008) 122–131.

- 12) H.U. Blaser, A. Indolese, A. Schnyder, H. Steiner, M. Studer; Supported palladium catalysts for finechemicals synthesis; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 173(1–2) (2001) 3–18.
- 13) T. Ikariya, A.J. Blacker; Asymmetric; Transfer Hydrogenation of Ketones with Bifunctional Transition Metal-Based Molecular Catalysts; *Accounts of Chemical Research* 40 (12) (2007) 1300–1308.
- 14) Mustapha Rhanem ; *Physio-Géo - Géographie Physique et Environnement* 3 (2009) 1-20
- 15) Portail de l'agriculture marocaine, L'alfa : Importance écologique et socio-économique ; *Terre et Vie* ; 61-62 (2002) 1-3.
- 16) Z. Mehdadi, Z. Benaouda, A. Latreche, H. Benhassaini, I. Bouchaour ; Contribution to the study of the natural regeneration of *Stipa tenacissima* L. in the high steppe plains of Sidi Bel Abbès (Western Algeria), *sechresse* 15(2) (2004) 167-171 .
- 17) O. Akchiche, Messaoud K. Boureghda; Esparto Grass (*Stipa tenacissima* L.), raw material of papermaking. First Part, *Chimija rastitel'nogo syr'ja* 4 (2007) 25-30.
- 18) Parveen Kumar, Diane M. Barrett, Michael J. Delwiche et Pieter Stroeve; Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48 (8) (2009) 3713–3729.
- 19) Jim Bidlack, Mike Malone, and Russell Benson, Molecular Structure and Component Integration of Secondary Cell Walls in Plants, *Proceedings of the Oklahoma Academy of Science*. 72 (1992) 51-56.
- 20) Satyanarayana, Gotthard Kunze; *Yeast Biotechnology: Diversity and Applications*; Springer science (2009) 561-562.
- 21) Run Cang Sun ; *Cereal Straw As a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels: Chemistry, Extractives, Lignins, Hemicelluloses and Cellulose* ; Elsevier (2010) 31-36.
- 22) Dinesh Mohan, Charles U. Pittman, Jr., et Philip H. Steele, Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review; *Energy & Fuels* 20 (3) (2006) 848-889

- 23) J E Holladay, J J Bozell, J F White, D Johnson; Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin; Top Value-Added Chemicals from Biomass 2 (2007) 16-17.
- 24) M.C. Paiva , I. Ammar , A.R. Campos , R.B. Cheikh , A.M. Cunha; Alfa fibres: Mechanical, morphological and interfacial characterization; Composites Science and Technology 67 (2007) 1132–1138.
- 25) S. Ben Brahim , R. Ben Cheikh; Influence of fibre orientation and volume fraction on the tensile properties of unidirectional Alfa-polyester composite; Composites Science and Technology 67 (2007) 140–147.
- 26) B. Bouiri, Amrani M.; Production of dissolving grade pulp from Alfa; Bioresources 5 (1) (2009) 291-302.
- 27) J. Diaz-Teran , D.M. Nevskaja, A.J. Lopez-Peinado, A. Jerez; Porosity and adsorption properties of an activated charcoal; Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 187–188 (2001) 167–175.
- 28) S. Sinha, A. Jhalani, M. R. Ravi et A. Ray ; Modelling of Pyrolysis in Wood: A Review; SESI Journal 10(1) (2000) 41-62
- 29) J.M. Encinar, F.J. Beltrán, A. Bernalte†, A. Ramiro, J.F. González; Pyrolysis of two agricultural residues: Olive and grape bagasse. Influence of particle size and temperature; Biomass and Bioenergy 11 (5) (1996) 397–409
- 30) Q Cao, KC Xie, YK Lv, WR Bao; Process effects on activated carbon with large specific surface area from corn cob; Bioresource Technology 97 (2006) 110–115.
- 31) N. Passé-Coutrin, S. Altenor, D. Cossement, C. Jean-Marius, S. Gaspard, Comparison of parameters calculated from the BET and Freundlich isotherms obtained by nitrogen adsorption on activated carbons: A new method for calculating the specific surface area; Microporous and Mesoporous Materials 111 (2008) 517–522.
- 32) F. Rodriguez-Reinoso; The role of carbon materials in heterogeneous catalysis; Carbon 36 (3) (1998) 159-175.
- 33) Ferhan Ceçen, Özgür Aktas; Activated carbon for water and wastewater treatment: integration of adsorption and biological treatment; John Wiley & Sons (2011) 1-5.
- 34) A. Colin; Encyclopedia of 20th century technology; Taylor & Francis (1) (2005) 3-4

- 35) F. S. Baker, C. E. Miller, A. J. Repik et E. D. Tolles; Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology: Activated Carbon, decoloration of pharmaceutical; John Wiley & Sons (2003) 1-2.
- 36) Joana M. Dias, Maria C.M. Alvim-Ferraza, Manuel F. Almeida, José Rivera-Utrilla, Manuel Sánchez-Polo; Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review; Journal of Environmental Management 85 (4) (2007) 833–846.
- 37) V. Boonamnuayvitaya, S. Sae-ung, W. Tanthapanichakoon; Preparation of activated carbons from coffee residue for the adsorption of formaldehyde; Separation and Purification Technology 42 (2005) 159–168.
- 38) F. Karacan, U. Ozden, S. Karacan; Optimization of manufacturing conditions for activated carbon from Turkish lignite by chemical activation using response surface methodology; Applied Thermal Engineering 27 (7) (2007) 1212-1218.
- 39) Jaclyn Donald, Yasuo Ohtsuka, Chunbao (Charles) Xua; Effects of activation agents and intrinsic minerals on pore development in activated carbons derived from a Canadian peat; Materials Letters 65 (4) (2011) 744–747 .
- 40) X Li, Q Zhang, L Tang, P Lu, F Sun, L Li ; Catalytic ozonation of p-chlorobenzoic acid by activated carbon and nickel supported activated carbon prepared from petroleum coke; Journal of Hazardous Materials 163 (1) (2009) 115–120.
- 41) O. Ioannidou, A. Zabaniotou; Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review; Renewable and Sustainable Energy Reviews 11 (9) (2007) 1966–2005.
- 42) M.K.B. Gratioto, T. Panyathanmaporn, R.-A. Chumnanklang, N. Sirinuntawittaya, A. Dutta; Production of activated carbon from coconut shell: Optimization using response surface methodology; Bioresource Technology 99 (11) (2008) 4887–4895.
- 43) J. Hayashi, T. Horikawa, I. Takeda, K. Muroyama, Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with K_2CO_3 ; Carbon 40 (2002) 2381–2386.
- 44) R.R. Bansode, J.N. Losso, W.E. Marshall, R.M. Rao, R.J. Portier; Pecan shell-based granular activated carbon for treatment of chemical oxygen demand (COD) in municipal wastewater; Bioresource Technology 94 (2004) 129–135.

- 45) K. Gergova et S. Eser; Effects of activation method on the pore structure of activated carbons from apricot stones; *Carbon* 34 (7) (1996) 879-888.
- 46) J. Jaramillo, P.M. Alvarez, V. Gomez-Serrano; Preparation and ozone-surface modification of activated carbon. Thermal stability of oxygen surface groups; *Applied Surface Science* 256 (17) (2010) 5232–5236.
- 47) R. Yavuz , H. Akyildiz , N. Karatepe , E. Çetinkaya; Influence of preparation conditions on porous structures of olive stone activated by H₃PO₄; *Fuel Processing Technology* 91 (1) (2010) 80–87.
- 48) A. Silvestre-Albero, J. Silvestre-Albero, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso; Ethanol removal using activated carbon: Effect of porous structure and surface chemistry; *Microporous and Mesoporous Materials* 120 (1-2) (2009) 62–68.
- 49) M. Belhachemi, R. V.R.A. Rios, F. Addoun, J. Silvestre-Albero, A. Sepulveda-Escribano , F. Rodriguez-Reinoso; Preparation of activated carbon from date pits: Effect of the activation agent and liquid phase oxidation; *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 86 (1) (2009) 168–172.
- 50) N. Bouchenafa-Saib, P. Grange, P. Verhasselt, F. Addoun, V. Dubois ; Effect of oxidant treatment of date pit active carbons used as Pd supports in catalytic hydrogenation of nitrobenzene; *Applied Catalysis A: General* 286 (2) (2005) 167–174.
- 51) M. Olivares-Marína, C. Fernández-González, A. Macías-García, V. Gómez-Serrano; Preparation of activated carbon from cherry stones by chemical activation with ZnCl₂; *Applied Surface Science* 252 (17) (2006) 5967–5971.
- 52) M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso; Role of chemical activation in the development of carbon porosity; *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 241 (1-3) (2004) 15–25.
- 53) S.M. Yakout, G Sharaf El-Deen; Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones; *Arabian Journal of Chemistry* (2012) 1-8.
- 54) A.M. Puziy, O.I. Poddubnaya, A. Martinez-Alonso, F. Suarez-Garcia, J.M.D. Tasco; Synthetic carbons activated with phosphoric acid I. Surface chemistry and ion binding properties; *Carbon* 40 (2002) 1493–1505.
- 55) Luiz C.A. Oliveira, Elaine Pereira, Iara R. Guimaraes, Andrea Vallone, Márcio Pereira, João P. Mesquita, Karim Sapag; Preparation of activated carbons from

- coffee husks utilizing FeCl_3 and ZnCl_2 as activating agents; *Journal of Hazardous Materials* 165 (1–3) (2009) 87–94
- 56) S. Rio, C. Faur-Brasquet, L. Le Coq, P. Courcoux, P. Le Cloirec; Experimental design methodology for the preparation of carbonaceous sorbents from sewage sludge by chemical activation—application to air and water treatments; *Chemosphere* 58 (2005) 423–437.
- 57) J.A. Menéndez-Díaz, I. Martín-Gullón; “Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation” par Teresa J. Bandoz; *Interface Science and Technology* 7 (2006) 1-47.
- 58) T.J. Barton, L.M. Bull, W.G. Klemperer, D.A. Loy, B. Mc Enaney, M. Misono, P.A. Monson, G. Pez, G.W. Scherer, J.C. Vartuli, O.M. Yaghi; Tailored Porous Materials; *Chemistry of Materials* 11 (10) (1999) 2633-2656
- 59) A.R. Mohamed, M. Mohammadi, G.N. Darzi; Preparation of carbon molecular sieve from lignocellulosic biomass: A review; *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (6) (2010) 1591–1599.
- 60) M. Kobayashi, E. Demirbas, E. Senturk, M. Ince; Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone; *Bioresource Technology* 96 (13) (2005) 1518–1521.
- 61) H. Gharib, A. Ouederni; Transformation du grignon d'olive Tunisien en charbon actif par voie chimique à l'acide phosphorique; *Récents Progrès en Génie des Procédés* 92 (2005) 1-7.
- 62) Y. Nakagawa, M. Molina-Sabio, F. Rodriguez-Reinoso; Modification of the porous structure along the preparation of activated carbon monoliths with H_3PO_4 and ZnCl_2 ; *Microporous and Mesoporous Materials* 103 (1-3) (2007) 29–34.
- 63) S. Uçar, M. Erdem, Turgay Tay, S. Karagoz; Preparation and characterization of activated carbon produced from pomegranate seeds by ZnCl_2 activation; *Applied Surface Science* 255 (21) (2009) 8890–8896.
- 64) T.J. Bandoz, M. Biggs, K.E. Gubbins, K. Kaneko, J. Pikunic, K.T. Thomson; “Structure Models of Porous Carbons” par L.R. Radovic; *Chemistry and Physics of Carbon* 28; Marcel Dekker Inc., New York (2003) 41-228.
- 65) M.M. Dubinin; Adsorption in micropores; *Journal of colloid and interface science* 23 (1967) 487-499.

- 66) Physisorption data for gas/solid systems. International Union of Pure and Applied Chemistry. *Pure and Applied Chemistry* 57 (1985) 603 – 617
- 67) Carlos Moreno-Castilla; Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, *Carbon* 42 (2004) 83–94.
- 68) H. B. Boehm; Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons; *Carbon* 32 (5) (1994) 759–769.
- 69) J.B. Donnet ; Structure and reactivity of carbons: From carbon black to carbon composites; *Carbon* 20 (4) (1982) 267–282.
- 70) F. Rodriguez-Reinoso, M. Molina-Sabio; Textural and chemical characterization of microporous carbons; *Advances in Colloid and Interface Science* 76–77 (1998) 271–294.
- 71) A. Dabrowski, P. Podkoscielny, Z. Hubicki, M. Barczak; Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review; *Chemosphere* 58 (8) (2005) 1049–1070.
- 72) F. Stuber, J. Font, A. Fortuny, C. Bengoa, A. Eftaxias et A. Fabregat; Carbon materials and catalytic wet air oxidation of organic pollutants in wastewater; *Topics in Catalysis* 33 (1–4)(2005) 3-50.
- 73) Harry Marsh, F. Rodríguez-Reinoso ; *Activated Carbon*; Elsevier Science (2006) 405.
- 74) Priya Sony, Peter Puschnig, Dmitrii Nabok et Claudia Ambrosch-Draxl; Importance of Van Der Waals interaction for organic molecule-metal junctions: Adsorption of thiophene on Cu (110) as a prototype Physical review letters 99 (2007)176-401.
- 75) Artur P. Terzyk; Further insights into the role of carbon surface functionalities in the mechanism of phenol adsorption; *Journal of colloid and interface science* 268 (2) (2003) 301–329.
- 76) A. Quintanilla, J.A. Casas, J.A. Zazo, A.F. Mohedano, J.J. Rodriguez ; Wet air oxidation of phenol at mild conditions with a Fe/activated carbon catalyst; *Applied Catalysis B: Environmental* 62 (2) (2006) 115–120.
- 77) A. Quintanilla, J.A. Casas, A.F. Mohedano, J.J. Rodriguez ; Reaction pathway of the catalytic wet air oxidation of phenol with a Fe/activated carbon catalyst; *Applied Catalysis B: Environmental* 67 (3-4) (2006) 206–216.
- 78) A. Quintanilla, A.F. Fraile, J.A. Casas, J.J. Rodriguez; Phenol oxidation by a sequential CWPO–CWAO treatment with a Fe/AC catalyst; *Journal of*

- Hazardous Materials 146 (3) (2007) 582–588.
- 79) A. Quintanilla, N. Menendez, J. Tornero, J. A. Casas, J.J. Rodriguez; Surface modification of carbon-supported iron catalyst during the wet air oxidation of phenol: Influence on activity, selectivity and stability; *Applied Catalysis B: Environmental* 81 (1-2) (2008) 105–114.
- 80) R.W. Coughlin; Carbon as adsorbent and catalyst; *Industrial and engineering chemistry product research and development* 8 (1) (1969) 12–23.
- 81) A. Fortuny, J. Font, A. Fabregat; Wet air oxidation of phenol using active carbon as catalyst; *Applied Catalysis B: Environmental* 19 (3-4) (1998) 165–173.
- 82) F. Stuber, I. Polaert, H. Delmas, J. Font, A. Fortuny et A. Fabregat; Catalytic wet air oxidation of phenol using active carbon: performance of discontinuous and continuous reactors; *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 76 (7) (2001) 743–751.
- 83) F. Stüber, K.M. Smith, M. Baricot Mendoza, R.R.N. Marques, A. Fabregat, C. Bengoa, J. Font, A. Fortuny, S. Pullket, G.D. Fowler, N.J.D. Graham; Sewage sludge based carbons for catalytic wet air oxidation of phenolic compounds in batch and trickle bed reactors; *Applied Catalysis B: Environmental* 110 (2011) 81–89.
- 84) A. Eftaxias, J. Font, A. Fortuny, A. Fabregat, F. Stuber; Catalytic wet air oxidation of phenol over active carbon catalyst: Global kinetic modelling using simulated annealing; *Applied Catalysis B: Environmental* 67 (1-2) (2006) 12–23.
- 85) M. Santiago, F. Stuber, A. Fortuny, A. Fabregat, J. Font; Modified activated carbons for catalytic wet air oxidation of phenol; *Carbon* 43 (10) (2005) 2134–2145.
- 86) T. Cordero, J. Rodriguez-Mirasol, J. Bedia, S. Gomis, P. Yustos, F. Garcia-Ochoa, A. Santos; Activated carbon as catalyst in wet oxidation of phenol: Effect of the oxidation reaction on the catalyst properties and stability; *Applied Catalysis B: Environmental* 81(1-2) (2008) 122–131.
- 87) J. J. Berzelius, *Edinburgh New Philosophical Journal* 21 (1836) 223.
- 88) I. Langmuir; The mechanism of the catalytic action of platinum in the reactions $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ and $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$; *Transactions of the Faraday Society* 17 (1922) 621–654.

- 89) H. S. Taylor; A theory of the catalytic surface; Proceedings of the Royal Society A 108 (1925) 105-111.
- 90) Roger A. Sheldon; E factors, green chemistry and catalysis: an odyssey; Chemical Communications 2008, 3352-3365
- 91) P. Anastas, I. P. Horvath; Innovations and green chemistry; Chemical Reviews 107(2007) 2169-2173.
- 92) Susannah L. Scott, Cathleen M. Crudden, Christopher W. Jones; Nanostructured Catalysts; Springer Science (2005) xi.
- 93) M. Beller, C. Bolm, Transition metals for organic synthesis; building blocks and fine chemicals, 2nd rev. and enl. ed., WILEY-VCH, Weinheim (2004)
- 94) S. Nishimura, Handbook of heterogeneous catalytic hydrogenation for organic synthesis Wiley (2001).
- 95) G. Konnecker, A. Boehncke, S. Schmidt; Ecotoxicological assessment of p-chloroaniline fate and effects in aquatic systems; Fresenius Environmental Bulletin 12 (6) (2003) 589 – 593.
- 96) A. Boehncke, J. Kielhorn, G. Konnecker, C. Pohlentz-Michel, I. Mangelsdorf; CICADS Report 48, W.H.O., Geneva, (2003) 78.
- 97) K. R. Westerterp, K. B. van Gelder, H. J. Janssen, M. H. Oyevaar; Development of catalytic hydrogenation reactors for the fine chemicals industry; Chemical Engineering Science 43 (8) (1988) 2229-2236.
- 98) YC Liu, CY Huang, YW Chen; Liquid-phase selective hydrogenation of p-chloronitrobenzene on Ni-PB nanocatalysts; Industrial & engineering chemistry 45 (1) (2006) 62–69.
- 99) V. Kratky, M. Kralik, M. Mecerova, M. Stolcova, L. Zalibera, M. Hronec; Effect of catalyst and substituents on the hydrogenation of chloronitrobenzenes; Applied Catalysis A: General 235 (1–2)(2002) 225–231.
- 100) Fernando Cardenas-Lizana, Santiago Gomez-Quero, Mark A. Keane; Clean production of chloroanilines by selective gas phase hydrogenation over supported Ni catalysts; Applied Catalysis A: General 334 (2008) 199–206
- 101) Jixiang Chen, Na Yao, Riji Wang, Jiyan Zhang, Hydrogenation of chloronitrobenzene to chloroaniline over Ni/TiO₂ catalysts prepared by sol-gel method, Chemical Engineering Journal 148 (2009) 164–172.
- 102) H. Liu, M. Liang, C. Xiao, N. Zheng, X. Feng, Y. Liu, J. Xie, Y. Wang; An excellent Pd-based nanocomposite catalyst for the selective hydrogenation of

- para-chloronitrobenzene; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 308 (2009) 79–86
- 103) Veena L. Khilnani et S. B. Chandalia, Selective Hydrogenation. I. para-Chloronitrobenzene to para-Chloroaniline Platinum on Carbon As Catalyst, *Organic Process Research & Development* 5 (3) (2001) 257–262
- 104) H Li, J Zhang, H Li ; Ultrasound-assisted preparation of a novel Ni–B amorphous catalyst in uniform nanoparticles for p-chloronitrobenzene hydrogenation; *Catalysis Communications* 8 (12) (2007) 2212–2216.
- 105) B. Coq, A. Tijani, F. Figuéras ; Influence of alloying platinum for the hydrogenation of p-chloronitrobenzene over PtM/Al₂O₃ catalysts with M-Sn, Pb, Ge, Al, Zn; *Journal of Molecular Catalysis*, 71(3)(1992) 317–333.
- 106) J.H. Shen et Y.U. Chen, Catalytic properties of bimetallic NiCoB nanoalloy catalysts for hydrogenation of p-chloronitrobenzene , *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 273 (1–2)(2007) 265–276.
- 107) W. Yu, H.F. Liu, X.H. An, X.M. Ma, Z.J. Liu, L. Qiang; Modification of metal cations to the supported metal colloid Catalysts; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 147(1–2) 73–81.
- 108) Q. Xu, X-M. Liu, J-R. Chen, R-X Li, X-J Li; Modification mechanism of Sn⁴⁺ for hydrogenation of p-chloronitrobenzene over PVP-Pd/γ-Al₂O₃, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 260(1–2) (2006) 299–305.
- 109) J Avom, JK Mbadcam, C Noubactep, P Germain; Adsorption of methylene blue from an aqueous solution on to activated carbons from palm-tree cobs; *Carbon* 35 (3) (1997) 365-369.
- 110) M. Molina-Sabio, F. Rodriguez-Reinoso, F. Caturla, MJ. Sellès; Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid; *Carbon* 33(8) (1995) 1105–13.
- 111) H Teng, TS Yeh, LY Hsu ; Preparation of activated carbon from bituminous coal with phosphoric acid activation; *Carbon* 36 (9) (1998) 1387–1395.
- 112) LY Hsu, H Teng, Influence of different chemical reagents on the preparation of activated carbons from bituminous coal; *Fuel processing technology* 64 (1-3) (2000) 155–166.
- 113) J.P. Boudou, Ph. Parent, F. Suarez-Garcia, S. Villar-Rodil , A. Martinez-Alonso J.M.D. Tascon; Nitrogen in aramid-based activated carbon fibers by TPD, XPS and XANES; *Carbon* 44 (12) (2006) 2452–2462.

- 114) S Çetinkaya, B Sakintuna, Y Yürüm; Formation of crystal structures during activated carbon production from Turkish Elbistan lignite; Fuel Chemistry Division Preprints 48(1) (2003) 67-69.
- 115) P Patnukao, P Pavasant ; Activated carbon from Eucalyptus camaldulensis Dehn bark using phosphoric acid activation, Bioresource Technology 99 (17) (2008) 8540–8543.
- 116) A. Khelifi, L. Temdrara, A. Addoun ; Effet de la texture poreuse et de la structure chimique ur l'adsorption du bleu de méthylène par des charbons actifs acides ; Journal de la Société Algérienne de Chimie 19 (1) (2009) 13-25.
- 117) R. Ubago-Perez, F. Carrasco-Marín, D. Fairen-Jimenez, C. Moreno-Castilla; Granular and monolithic activated carbons from KOH-activation of olive stones; Microporous and Mesoporous Materials 92 (1-3) (2006) 64–70.
- 118) L.B. Okhlopkova, A.S. Lisitsyn, V.A. Likholobov, M. Gurrath, H.P. Boehm; Properties of Pt/C and Pd/C catalysts prepared by reduction with hydrogen of adsorbed metal chlorides Influence of pore structure of the support; Applied Catalysis A: General 204 (2) (2000) 229–240.
- 119) P. Albers, R. Burmeister, K. Seibold, G. Prescher, S. F. Parker et D. K. Ross; Investigations of palladium catalysts on different carbon supports; Journal of catalysis 181(1) (1999)145–154.
- 120) H.B. Cho, J.H. Park, B.E. Hong et Y.H. Park; Effect of Catalyst Preparation on the Selective Hydrogenation of Biphenol over Pd/C Catalysts; Bulletin-Korean Chemical Society 29 (12) (2008) 2434- 2440
- 121) M. A. Bouzidi, A. Latrèche, I. Attaoui, Z. Mehdadi, M. Benyahia, N. Bouguenaya et H. Meliani ; Caractérisation et valorisation des polysaccharides pariétaux d'Urginea pancration (Steinh) Phil. de Djebel Tessala (Nord-Ouest Algérien) ; Les technologies de laboratoire 5 (19) (2010) 23-29.
- 122) B. Godin, F. Ghysel, R. Agneessens, T. Schmit, S. Gofflot, S. Lamaudière, G. Sinnaeve , J-P. Goffart, P. A. Gerin, D. Stilmant , J. Delcarte ; Cellulose, hemicelluloses, lignin, and ash contents in various lignocellulosic crops for second generation bioethanol production; Biotechnology, Agronomy, Society and Environment 14 (S2) (2010) 549-560.
- 123) Ben Marzoug, F. Sakli, S. Roudesli; Separation of ultimate and technical esparto grass fibres: comparison between extraction methods ; Journal of the

- Textile Institute 101 (12) (2010) 1050–1056.
- 124) S. Brunauer; The adsorption of gases and vapours; Oxford University Press (1944).
- 125) John Lynch; Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels: manuel pratique de caractérisation; Editions TECHNIP (2001) 7-9.
- 126) L. A. G. Aylmore; Gas sorption in clay mineral systems; clays and Clay Minerals 2 (1974) 175-183.
- 127) I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass mica and platinum; Journal of the American Chemical Society 40 (9) (1918) 1361–1403.
- 128) S. Brunauer, P H Emmett et E. Teller; Adsorption of gases in multimolecular layers; Journal of the American Chemical Society 60 (1938) 309-19.
- 129) Alain Cornet Jean-Paul Deville, Physique et ingénierie des surfaces, Éditeur: EDP sciences (2000) 179-182.
- 130) F. Tuinstra et J. Koenig; Raman spectrum of graphite; The journal of chemical physics 53 (1970) 1126–1130.
- 131) B. Wopenka et J.D. Pasteris; Structural characterization of kerogens to granulite-facies graphite; applicability of Raman microprobe spectroscopy. American Mineralogist 78 (5-6) (1993) 533–557.
- 132) A. Ferrari et J. Robertson; Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon; Physical Review B 61 (20) (2000) 14095–14107.
- 133) H. P. Boehm, E. Diehl, W. Heck, R. Sappok, Surface oxides on carbon, Angewandte Chemie International 3 (1964) 669–677.
- 134) Charles G. Hill; An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design; John Wiley & Sons (1977) 1-167.
- 135) Ronald W. Missen, Charles A. Mims, Bradley A. Saville; Introduction To Chemical Engineering And Kinetics; John Wiley & Sons (1998) 1-218.
- 136) A. Messerer, R. Niessner, U. Pöschl; Comprehensive kinetic characterization of the oxidation and gasification of model and real diesel soot by nitrogen oxides and oxygen under engine exhaust conditions: Measurement, Langmuir–Hinshelwood, and Arrhenius parameters; Carbon 44 (2006) 307–324.
- 137) C.A. Mims, J.K. Pabst; Role of surface salt complexes in alkali-catalysed carbon gasification; Fuel 62 (2) (1983) 176–179.
- 138) Y. Yamashita, Kouchi; Influence of alkali on the carbonization process—II:

- Carbonization of various coals and asphalt with NaOH; *Carbon* 20 (1) (1982) 41–47.
- 139) D Prahas, Y Kartika, N Indraswati, S Ismadji; Activated carbon from jackfruit peel waste by H_3PO_4 chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization, *Chemical Engineering Journal* 140 (1-3) (2008) 32–42.
- 140) Y. Sun, J-P. Zhang, G. Yang et Z-H. Li, Preparation of Activated Carbon with Large Specific Surface Area from Reed Black Liquor; *Environmental Technology* 8 (5) (2007) 491-497.
- 141) Jingyue Liu, High-Resolution and Low-Voltage FE-SEM Imaging and Microanalysis in Materials Characterization, *Materials Characterization* 44 (4–5) (2000) 353–363.
- 142) HT Gomes, JL Figueiredo, JL Faria; Catalytic wet air oxidation of low molecular weight carboxylic acids using a carbon supported platinum catalyst; *Applied Catalysis B: Environmental* 27 (2000) L217–L223.
- 143) T. Jeevananda, Siddaramaiah, K. Nam Hoon, H. Seok-Bong, L. Joong Hee, Synthesis and characterization of polyaniline-multiwalled carbon nanotube nanocomposites in the presence of sodium dodecyl sulfate; *Polymers for Advanced Technologies* 19 (2)(2008) 1754–1762.
- 144) T.J. Bandoz, J. Jagiello, J. A. Schwarz, Comparison of methods to assess surface acidic groups on activated carbons, *Analytical Chemistry* 64 (8)(1992) 891–895.
- 145) H. Benaddi, T.J. Bandoz, J. Jagiello, J.A. Schwarz, J.N. Rouzaud, D. Legrasc, F. Beguina, Surface functionality and porosity of activated carbons obtained from chemical activation of wood , *Carbon* 38 (2000) 669–674.
- 146) G.D. Yadav, M.B. Thathagar, Esterification of maleic acid with ethanol over cation-exchange resin catalysts, *Reactive & Functional Polymers* 52 (2) (2002) 99–110.
- 147) U Limbeck, C Altwicker, U Kunz, U Hoffmann; Rate expression for THF synthesis on acidic ion exchange resin; *Chemical Engineering Science* 56 (6) (2001) 2171-2178.
- 148) SK Maity, NC Pradhan, AV Patwardhan; Kinetics of the reduction of nitrotoluenes by aqueous ammonium sulfide under liquid–liquid phase transfer catalysis; *Applied Catalysis A: General* 301(2) (2006) 251–258.
- 149) B. Zhao, Y.W. Chen; Hydrogenation of p-chloronitrobenzene on Mo, La, Fe,

and W modified NiCoB nanoalloy catalysts, *Journal of Non-Crystalline Solids* 356 (18-19) (2010) 839–847

150) Hui Li, Qingfei Zhao, Hexing Li, Selective hydrogenation of *p*-chloronitrobenzene over Ni–P–B amorphous catalyst and synergistic promoting effects of B and P , *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 285 (2008) 29–35.