

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE POPULAIRE

UNIVERSITÉ SAAD DAHLEB DE BLIDA

Faculté de Technologie

Département de chimie industrielle



MEMOIRE DE MASTER

Spécialité : TECHNOLOGIE DES MATÉRIAUX

Thème

*Préparation et caractérisation du catalyseur supporté Pd/CA
préparé à partir de l'Alfa et application dans la réaction
d'hydrogénation du p-Chloronitrobenzène*

Réalisé par :

HAMDAOUI Rachida

Encadré par :

M^{me} N. BOUCHENAFSA-SAIB

Jury composé:

Pr. A.KHELIFA

Président

Pr. R. ISSAADI

Examineur

M^{me} Z. CHENNOUF

Examinatrice

DEDICASES

Je dédie ce modeste travail

À mes chers parents

À mes frères et sœurs

À tous ce qui me sont chers

Rachida.

REMERCIEMENTS

Le présent travail a été réalisé au laboratoire (163) de l'institut de chimie industrielle, faculté de l'industrielle, faculté de science et science de l'ingénieur à l'université SAAD DAHLAB –BLIDA.

J'adresse un grand merci à Madame **N. BOUCHENAF**, qui est à l'origine de ce sujet, pour ses précieux conseils et ses encouragements ainsi que pour son aide précieuse, ses conseils éclairés, son soutien moral et aussi pour sa gentillesse.

J'adresse mes sincères remerciements aux membres de jury qui ont bien voulu accepter de juger ce travail : Mr **D.TOUIL**, Mr **R. ISSAADI** et Mme **Z. CHENNOUF**.

Je tiens à remercier tout particulièrement Melle N. Madani pour ses conseils, pour son amitié à mon égard ainsi que pour son côté humain et professionnel, sa présence était pour moi d'un grand apport.

Mes remerciements les plus vifs vont tout particulièrement à mes parents qui ont joué évidemment un très grand rôle dans cette thèse en me donnant un environnement idéal dans mon enfance et en m'enseignant les valeurs d'humilité et d'honnêteté avec lesquels j'ai essayé d'aborder mon travail scientifique. Leur soutien moral et matériel m'a été indispensable tout au long de ces années. J'espère que ce travail leur témoigne toute ma reconnaissance et mon estime à leurs égards.

A tous les techniciens et les administrateurs de l'institut de chimie industrielle.

Finalement je remercie toute ma famille et mes amis.

Résumé

L'alfa subit des changements notables sous l'influence de l'activation chimique à températures [600°C] moyennant l'agent H₃PO₄. L'activation au H₃PO₄ génère des charbons actifs avec des surfaces spécifiques intéressantes (1080 m²/g) et une acidité de surface appréciable (346,55 eq mg / 100 g). Ces deux propriétés confèrent au charbon actif un bon potentiel comme support catalytique.

Les charbons actifs résultants sont caractérisés par différentes techniques à savoir : la physisorption d'azote (BET), la microscopie électronique à balayage (MEB), le dosage de Boehm et le titrage de masse (PZC).

Le palladium est déposé sur les matériaux carbonés à de teneurs de 5% en utilisant la méthode précipitation. Le catalyseur obtenu est testé dans la réaction d'hydrogénation de p-chloro-nitro-benzène en phase liquide à pression atmosphérique à 30°C. Des paramètres tels que la vitesse d'agitation, la masse du catalyseur et la température de réaction sont étudiés. Il a été montré que pour une teneur de 5% et un temps de réaction de 2 heures, la conversion atteint 21.21%. La réaction est sélective envers le produit à 72.72%.

Abstract

The alfa undergoes significant changes under the influence of chemical activation temperature [600 ° C] through the agent H₃PO₄. The activation generates H₃PO₄ activated carbons with specific surface areas of interest (1080 m² / g) and surface acidity significant (346.55 mg eq / 100 g). These two properties give the charcoal a good potential as a catalyst support.

The resulting activated carbons are characterized by different techniques namely: nitrogen physisorption (BET), scanning electron microscopy (SEM), the dosage of Boehm titration and mass (PZC).

Palladium is deposited on carbonaceous materials to levels of 5% using precipitation method. The catalyst obtained was tested in the hydrogenation reaction of p-chloro-nitrobenzene in the liquid phase at atmospheric pressure at 30 ° C. Parameters such as stirring speed, the mass of the catalyst and the reaction temperature are studied. It has been shown that a content of 5% and a reaction time of 2 hours, the conversion reached 21.21%. The reaction is selective for the product to 72.72%.

Sommaire

Introduction
Générale

Chapitre I

Généralité sur le
catalyseur hétérogène

Chapitre II

Charbon Actif

Chapitre III
Hydrogénation des
Nitroaromatiques
halogènes

Chapitre IV

Matériels et méthodes expérimentales

Chapitre V

Résultats Et Discussions

Conclusion

Générale

Bibliographique

Annexes

Liste des figures

Chapitre I

Figure 1 : Différentes étapes d'une réaction en catalyse..... 5

Chapitre II

Figure 1 : représentation schématique d'une liaison β (1 \rightarrow 4) de glucose (cellulose). 9

Figure 2 : structure de la cellulose dans la paroi cellulaire des plantes. Plusieurs molécules de cellulose forment des micelles regroupées en microfibrille 9

Figure 3: structure de l'hémicellulose. Les unités de glucose sont représentées en rose et quelques exemples de bifurcations des différents sucres en bleu 10

Figure 4: Structure d'une molécule de lignine avec les liaisons covalentes formées entre différents groupes phénoliques. Les atomes soulignés en rouge sont liés à d'autres groupes .10

Figure 5 : Représentations d'un modèle d'USB (a) et d'une microstructure de charbon actif (b) 11

Figure 7 : Procédé d'imprégnation en voie sèche..... 16

Chapitre III

Figure 1 : représente généralement les chemins de la réaction de l'hydrogénation de CNBs.19

Chapitre IV

Figure 1 La réaction d'hydrogénation du p-CNB en p-CAN 29

Figure 2 Schéma du dispositif catalytique 30

Figure 3 Chromatogrammes de la réaction d'hydrogénation de p-Chloronitrobenzène 32

Chapitre V

Figure 1 : Résultats de l'acidité totale obtenus sur les deux supports ainsi que sur le catalyseur commercial..... 37

Figure 2 Détermination du PZC des deux charbons actifs par titrage de masse. 38

Figure 3 La photographies de microscopie électronique à balayage de CA P (600 °C) 39

Figure 4 La photographies de microscopie électronique à balayage de catalyseur Pd/CA préparé..... 39

Figure 5 Effet de l'agitation sur la réaction d'hydrogénation du p-CNB sur Pd/C 40

Figure 6 Effet de la masse du catalyseur sur la réaction du p-CNB..... 42

Figure 7 : cinétique de réaction d'hydrogénation du p-CNB sur le catalyseur 5% Pd/CP (préparé) 43

Figure 8 : cinétique de réaction d'hydrogénation du p-CNB sur le catalyseur commercial 5% Pd/CP..... 44

Figure 9 Effet de la température sur la cinétique de la réaction d'hydrogénation du p -CNB à en présence du catalyseur préparé 5% Pd/CAP.....	45
Figure 10 Effet de la température sur la cinétique de la réaction d'hydrogénation du p-CNB à en présence du catalyseur commercial 5% Pd/CAP.....	45
Figure 11 Droites d'ARRHENIUS obtenues pour les deux catalyseurs	47

Liste des tableaux

Chapitre IV

Tableau 1 : caractérisation du chromatographe et conditions opératoires	31
Tableau 2 : Temps de rétention des différents produits.....	33

Chapitre IV

Tableau 1 : Valeurs de texturales du charbon actif préparé	36
Tableau 2 : valeurs du point de charge nulle des différents charbons actifs.....	38
Tableau 3 : L'influence de la vitesse de l'agitation sur la conversion et la sélectivité de la réaction sur le catalyseur commercial Pd/C	41
Tableau 4 Constantes de vitesses pour les deux catalyseurs.....	44
Tableau 5 : constantes de vitesses à différentes températures pour les deux Catalyseurs.....	46
Tableau 6 : Energies d'activation de la réaction sur les deux catalyseurs.....	47
Tableau 7 : L'effet de la température sur la conversion et la sélectivité de la réaction pour les deux catalyseurs commercial et préparé.....	48

A l'issue de ce travail, nous pouvons conclure qu'il est possible de préparer du charbon actif à partir de l'Alfa grâce au procédé d'activation chimique.

Ces dérivés lignocellulosiques, après activation deviennent des squelettes carbonés, portant des groupements fonctionnels polaires, tels que le groupement phénoliques et carboxyliques. Ces squelettes sont superposés sous forme d'un papier froissé présentant des repliements, ce qui confère au charbon une porosité importante. L'activation chimique au H_3PO_4 permet de développer une surface spécifique très accrue. Cependant, l'acide phosphorique dégage un réseau mésoporeux très intéressant. Ces pores favorisent la fixation des métaux de plus grande taille; tandis que les micropores facilitent la fixation des métaux de petite dimension.

Le traitement oxydant du charbon en phase liquide permet le greffage de sites oxygénés à la surface. Il a un effet notable sur la structure chimique des charbons actifs et ce ; par l'élévation du nombre de groupement acides de surface. Ceci conduit au déplacement de la valeur du PZC vers la valeur du pH plus basse (2.45).

Le titrage de Boehm a montré que le charbon actif oxydé par H_3PO_4 jouit d'une acidité maximale d'environ 346.55 meq/100g due à l'augmentation des sites carboxyliques et phénoliques.

L'étude par la microscopie électronique à balayage montre la présence de cavités, plus en moins homogènes, sur la surface des charbons actifs préparés. Ces cavités résultent de l'évaporation des matières volatiles telles que le CO, le CO_2 , le méthanol,...

Le catalyseur à base de palladium a été préparé par précipitation, à l'aide d'un volume adéquat d'une solution de H_2PdCl_2 de manière à déposer 5% de métal noble sur le support carboné.

La cinétique de la réaction d'hydrogénation du p-Chloro-nitro-benzène a été étudiée en présence de 5% Pd supporté sur le charbon oxydé. Cette réaction est sélective vis-à-vis de Chloro-aniline à hauteur de 72.72%, et obéit à un ordre zéro par rapport au Chloro-nitro-benzène.

L'activité catalytique est maximale pour les faibles teneurs en palladium, démontrant que l'hydrogénation du p-Chlornitrobenzène est sensible à la structure métallique.

Tous les comportements, cités ci-dessus, ont pu mettre en évidence, la complexité du système et définir les conditions opératoires d'activation, ainsi que la méthode de traitement appropriée à un type précis de charbon actif.

En perspectives nous suggérons les études suivantes

- Etablir une étude comparative entre un catalyseur commercial performant et nos catalyseurs ;
- Effets des ajouts acido-basiques dans le mélange réactionnel ;
- Effet du solvant sur la selectivité

II. Le Charbon Actif

Le Charbon Actif est un composé complexe et hétérogène. La partie combustible est constituée de molécules organiques à base de carbone, d'hydrogène et d'oxygène et auxquelles s'ajoutent en proportion moindre du soufre et de l'azote [6]. Il peut être fabriqué à partir de tout matériau contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique. [7]

Ces matières premières peuvent être le bois, le charbon de bois, la noix de coco, le lignite, la tourbe ainsi que des polymères synthétiques ou résidus de procédés pétroliers. On peut également citer comme exemples de précurseurs, encore à l'étude, les boues activées [8].

De plus, l'utilisation de sous-produits industriels s'inscrit dans une démarche de développement durable et de valorisation des déchets [9]. Ces matières premières sont transformées en charbon actif au moyen de deux étapes : la carbonisation et l'activation. La littérature sur le domaine fournit de plus amples informations [10,11].

II.1. Origine du charbon actif

Les charbons actifs peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux contenant du carbone minéral ou végétal. Ce dernier et pour des raisons économiques, le bois, la houille, la lignine, les résidus pétroliers et la coque de noix de coco, sont principalement les plus utilisés.

II.1.1. Alfa

Alfa (Halfa) est une graminée largement distribuée dans les zones arides et semi arides, en Afrique du Nord-Ouest et sud de l'Espagne, L'Alfa pousse en touffes d'environ un mètre de haut, formant de vastes (nappes) dans les régions d'aridité moyenne. Cette plante vivace est utilisée comme une source de fibres pour la fabrication de papier [12].

II.1.1.1. Les compositions chimiques de l'Alfa

La paroi cellulaire d'Alfa est constituée essentiellement de quatre composants : la cellulose, l'hémicellulose, la lignine et les pectines ; dont le diamètre moyen des fibres individuelles est de 13 μm . Les fibres sont constituées de cellulose (48%) qui sont la matière principale de renforcement [13].

Rappelons que **La cellulose** est une structure polymérique linéaire composée de résidus de glucose (entre 300 et 3000) liés par des liaisons β (1 \rightarrow 4) glucosidiques. [14]

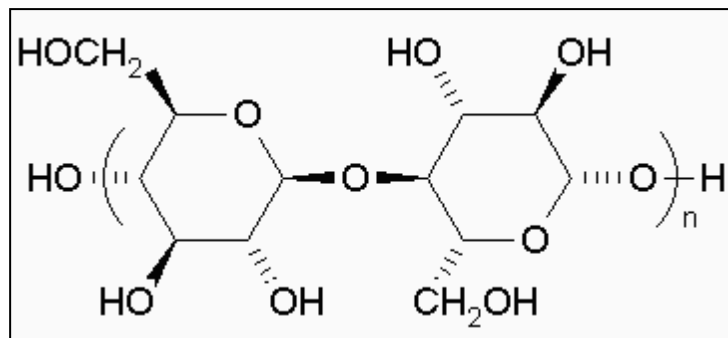


Figure 1 : représentation schématique d'une liaison β (1→4) de glucose (cellulose).

Plusieurs molécules de cellulose se regroupent en paquets et l'on obtient des structures appelées «micelles». Les micelles vont se grouper de façon parallèle et sont liées transversalement par des liaisons hydrogène pour former les « microfibrilles ».

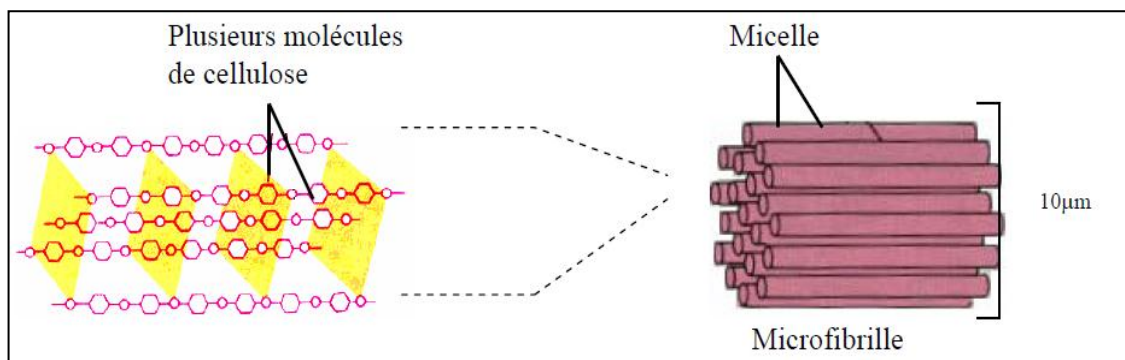


Figure 2 : structure de la cellulose dans la paroi cellulaire des plantes. Plusieurs molécules de cellulose forment des micelles regroupées en microfibrille [15].

L'hémicellulose est constituée d'environ 50 unités de sucres simples, où le composant majoritaire est le xylane, liés par des liaisons β (1→4) glucosidiques.

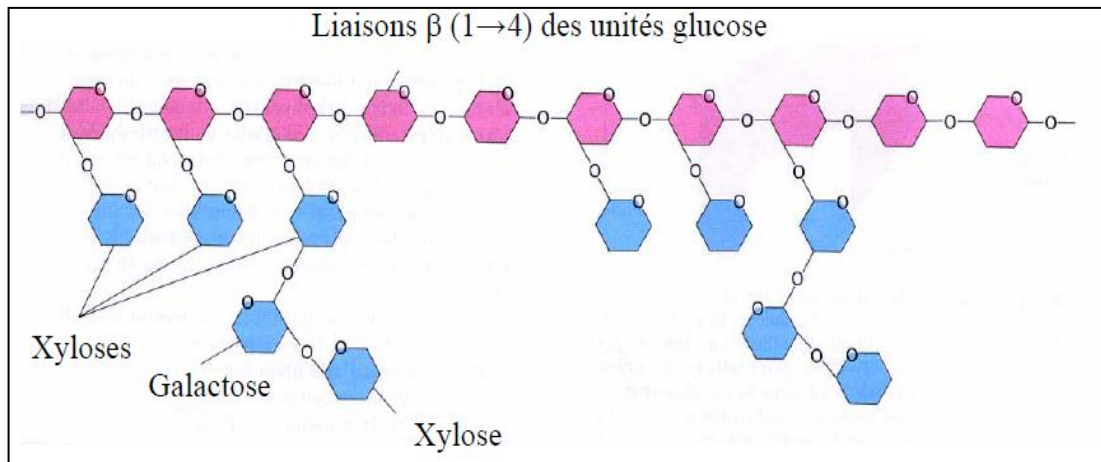


Figure 3: structure de l'hémicellulose. Les unités de glucose sont représentées en rose et quelques exemples de bifurcations des différents sucres en bleu [15].

La **lignine** est un matériel de soutien spécialement abondant dans le bois, où elle se trouve également en proportions importantes dans les parois primaires et secondaires.

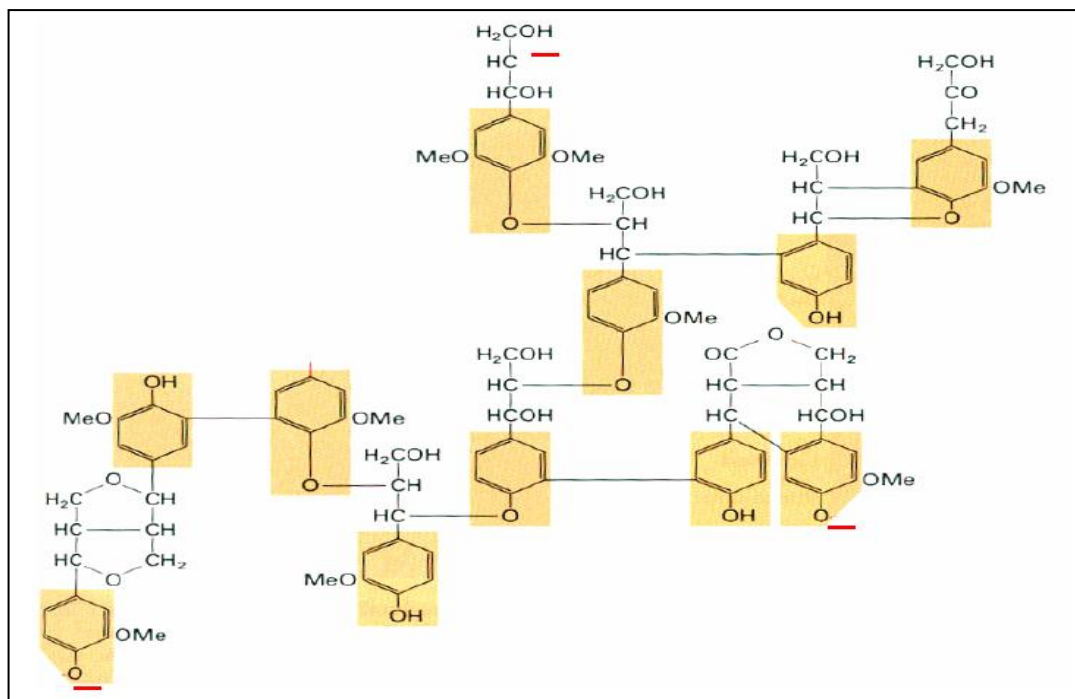


Figure 4: Structure d'une molécule de lignine avec les liaisons covalentes formées entre différents groupes phénoliques. Les atomes soulignés en rouge sont liés à d'autres groupes [15].

II.2. Propriétés physico-chimiques et caractérisations

De par ses origines variées, ses procédés de fabrications divers, le charbon actif est connu pour être un matériau de structure et composition hétérogènes. Afin de mieux définir ses propriétés, différentes techniques analytiques ont été développées dont les paragraphes suivants.

II.2.1. Propriétés texturales

La structure du charbon peut être vue comme un assemblage aléatoire de feuillets plans constitués par des polycycles aromatiques (encore appelés feuillets de graphène). L'espace libre entre ces feuillets constitue la porosité du charbon, appelés Unités Structurales de Base (USB) [16], composés d'empilement de graphènes (Figure 5-a). L'ordre dans lequel les graphènes sont empilés est moins parfait que dans le cas du graphite (Figure 5-b)

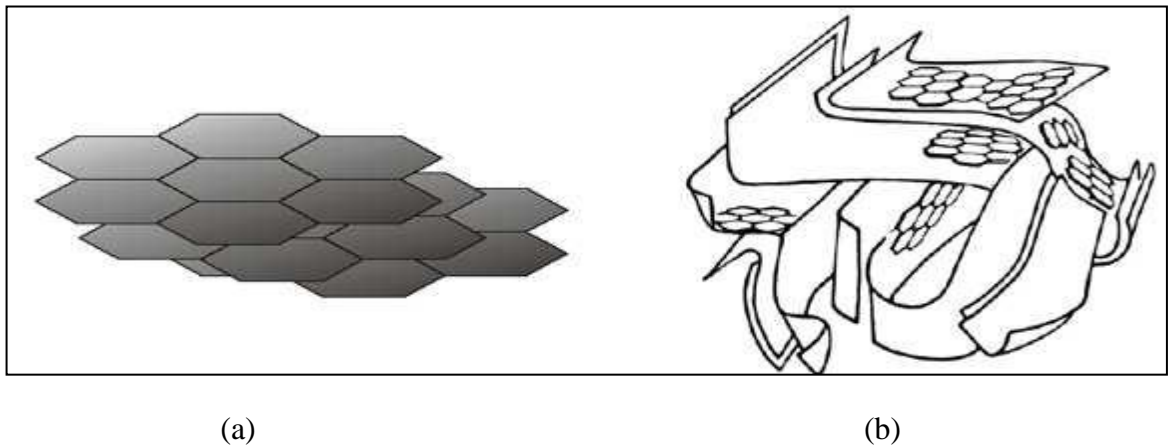


Figure 5 : Représentations d'un modèle d'USB (a) et d'une microstructure de charbon actif (b) [17].

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 propriétés sont principalement développées lors de l'étape d'activation du charbon actif. Ce dernier est connu pour avoir une grande surface spécifique, généralement comprise entre 800 et 2500 m²/g. Il présente également une distribution de taille de pores très variée, incluant à la fois des micropores (de diamètre $\phi_p < 2$ nm), des mesopores ($2 < \phi_p < 50$ nm) et des macropores ($\phi_p > 50$ nm).

Ce sont ces propriétés texturales qui confèrent au charbon ses capacités d'adsorbant de multiples espèces chimiques [18]. Généralement ce sont les micropores qui constituent les sites d'adsorption, tandis que les macropores interviennent dans le transport des molécules jusqu'à la structure interne.

II.2.2. Propriétés chimiques

Composition globale du charbon actif

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.

D'abord, le taux de cendres, qui représente la partie inorganique du charbon, est un paramètre important qui affecte ses performances, et qui varie énormément en fonction de la matière première employée. La proportion de cendres peut aller de 1% massique pour un charbon actif préparé à partir d'une matière première pure, à plus de 10% massique dans le cas d'un charbon actif à base de bois ou de houille. Les composés susceptibles d'être présents dans les cendres (silicates, aluminosilicates, oxydes de calcium, magnésium, fer, potassium et sodium) sont importants dans les procédés d'adsorption puisqu'ils modifient les interactions entre la surface du charbon actif et l'adsorbat. Par ailleurs cette matière minérale peut avoir un effet catalytique sur la réaction de gazéification intervenant au cours de l'activation et être aussi à l'origine des propriétés catalytiques du charbon en oxydation de polluants [19]. Le taux de cendres est obtenu par mesure de la masse de résidu solide après combustion du charbon entre 600 et 800°C. La composition de ces cendres peut être déterminée après lixiviation des éléments du charbon brut ou dissolution du résidu de combustion (le carbone étant difficile à mettre en solution), puis analyse chimique de la solution correspondante (torche à plasma couplée à la spectrométrie de masse ou spectrométrie d'émission optique, spectrométrie d'absorption atomique...). D'autres techniques qui analysent directement le solide, existent parmi elles ont été citées la spectrométrie de fluorescence X.

L'hydrogène et les hétéroatomes présents (O, N, S...) sont à l'origine de groupes fonctionnels (acides carboxyliques, cétones, amines...) situés aux extrémités des unités poly aromatiques constituant le charbon. Ces groupes fonctionnels déterminent les propriétés chimiques de surface du Charbon actif et donc son affinité avec le solvant et les molécules en solution. La teneur en éléments C, H, N, S est le plus souvent mesurée par analyse des gaz

émis lors de la combustion ou pyrolyse du charbon. Tandis que l'élément oxygéné est déterminé par différence.

II.3. Procèdes de fabrication du charbon actif

II.3.1. Carbonisation

Après l'élimination de l'humidité par déshydratation, une carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées : les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape s'effectue à des températures comprises entre 300 et 600°C sous un courant continu de gaz inerte (absence d'oxygène), il s'ensuit pyrolyse de la matière organique. Le but de la pyrolyse est d'obtenir un produit fortement carboné, avec une microporosité rudimentaire qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation [20]. La carbonisation est généralement effectuée à une vitesse de montée en température suffisamment grande pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils. Elle fournit des matériaux ayant une structure poreuse limitée (surface spécifique d'environ 10 m².g⁻¹) et qui n'ont donc pas une forte capacité d'adsorption. La structure poreuse est ensuite étendue durant le processus d'activation [11].

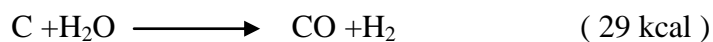
II.3.2. Activation

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

II.3.2.1. L'activation physique

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

La gazéification du matériau carbonisé avec la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone peut avoir lieu suivant les réactions endothermiques suivantes :



La molécule d'eau est plus petite que CO₂ elle diffuse rapidement dans les pores du charbon. Par conséquent, la réaction avec la vapeur d'eau est plus rapide qu'avec le CO₂. L'activation avec le CO₂ comparée à celle utilisant la vapeur d'eau, favorise l'oxydation externe et le développement de pores plus larges [21].

II.3.2.2. L'activation chimique

Elle est plutôt utilisée avec la matière première (exemple : *HALFA*). Elle consiste à imprégner le matériau de départ avec une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (ZnCl₂, H₃PO₄, KOH...). Le matériau subit ensuite une pyrolyse entre 400°C et 800°C à l'abri de l'air, puis est lavé pour éliminer l'excès d'agent activant et enfin 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 polydispense : les pores ont différentes formes et dimensions. La répartition poreuse dépend de la nature de la matière première, mais aussi des conditions de l'activation. Les propriétés physico-chimiques d'un charbon peuvent donc varier pour un même précurseur.

II.4. Préparation de catalyseur supporté : Les méthodes par imprégnation

La production de catalyseurs performants constitue un enjeu économique important. En effet, plus de 80% des procédés de fabrication comprennent au moins une réaction catalytique [22]. L'utilisation de catalyseurs permet d'accélérer la vitesse de réaction, parfois même d'abaisser la température. De plus, de par la sélectivité des catalyseurs, la formation de sous-produits peut être évitée.

Pour fabriquer des catalyseurs performants, il est nécessaire de comprendre les mécanismes catalytiques mis en jeu afin de pouvoir optimiser les propriétés. Cependant, il est également important de s'intéresser aux procédés de fabrication des catalyseurs solides car leurs propriétés physicochimiques en découlent.

II.5. Technique d'imprégnation en voie sèche en lit fluidisé

Ce procédé est couramment utilisé pour réaliser l'opération d'enrobage de particules poreuses ou nonporeuses. Cependant, les études menées sur les particules poreuses ont mis en évidence l'opération d'imprégnation en voie sèche. Dans un premier temps, les

caractéristiques d'un litfluidisé seront présentées puis s'ensuivent les caractéristiques de la pulvérisation d'un liquide sur un lit de particules fluidisées.

II.5.1. Principe

Cette technique d'imprégnation en voie sèche associe :

- le mouillage des particules solides de support en lit fluidisé par la pulvérisation d'une solution ou d'une suspension contenant le précurseur métallique,
- Lit fluidisé alimenté par un courant de gaz chaud pour sécher de ces particules.

A la fin de l'opération d'imprégnation en voie sèche, la calcination du produit peut se faire dans le même appareil par de simples modifications des conditions opératoires (élévation de la température du lit et/ou modification de la nature du gaz de fluidisation) [23].

Cette méthode comporte donc seulement trois phases qui sont réalisées dans un seul et même appareil.

II.5.2. Fluidisation du support :

Les particules du support, qui peuvent être poreuses ou non poreuses et avoir des tailles comprises entre 10 μ m et quelques mm, sont mises en fluidisation par un courant à scandant de gaz chaud. Le choix de la vitesse du gaz repose sur les critères suivants :

- un bon mélange de solide, la vitesse de gaz doit être supérieure à 3 fois la vitesse minimale de fluidisation,
- Un diamètre de réacteur adéquat, la vitesse de gaz doit être comprise entre 3 fois la vitesse minimale de fluidisation U_{mf} et la vitesse de transport U_t .

II.5.3. Pulvérisation de la solution de précurseur :

La pulvérisation de liquide au sein du lit fluidisé de particules chaudes est assurée à l'aide d'un système de pulvérisation adéquat.

Ainsi, un spray sous forme de fines gouttes lettes est réalisé à l'intérieur du lit (fig.7-a).

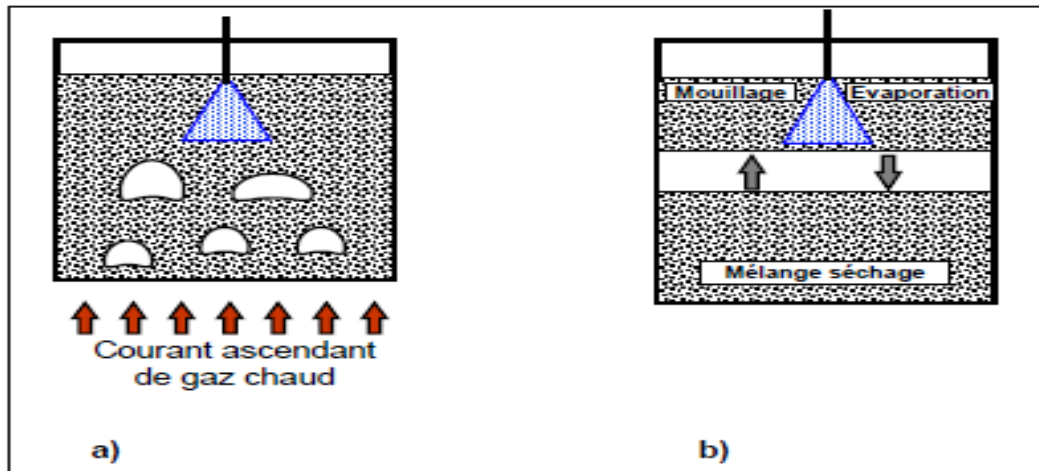


Figure 6 : Procédé d'imprégnation en voie sèche

a) schématisation, b) modèle du lit fluidisé par cartographie thermique

Dans le but de réaliser l'opération de dépôt en isotherme, on procède initialement à la pulvérisation de solvant pur afin d'atteindre le régime thermique et donc une température du lit stable.

II.5.4. Calcination/Activation :

Dans le cas d'un dépôt de nanoparticules préformées, cette étape est inutile. Si on a déposé un précurseur inorganique ou un complexe organométallique, il faut alors réaliser une dernière étape de calcination ou d'activation/réduction selon la nature du précurseur [22].

Elle consiste à transformer le précurseur métallique déposé en oxyde. Ce traitement est en fait une élévation de température sous atmosphère oxydante, le plus souvent de l'air. La température atteinte est généralement comprise entre 200 et 1200°C. Mais une température trop élevée pourra entraîner le frittage du métal et/ou du support, ce qui va diminuer la surface spécifique et donc l'activité du catalyseur.

Pour ce faire, on arrête la pulvérisation, on amène la température du lit à la température choisie et on modifie éventuellement la nature du gaz de fluidisation pour obtenir une atmosphère réductrice [23].

Après une éventuelle étape de mise en forme du solide, l'opération qui suit dans la préparation d'un catalyseur supporté est la calcination.

II.6. Les méthodes par précipitation

Dans la méthode de précipitation la solution contient un support en poudre et un sel métallique. Ce dernier réagit pour donner un hydroxyde ou un carbonate sur les particules du support [24]. Des petites particules de dispersion uniforme se forment sur la surface du support. Par contre, la croissance rapide en solution mène à une distribution non homogène des cristallites [19]. Ce phénomène peut être évité par un ajout contrôlé de base avec une bonne agitation du milieu [25].

La Coprécipitation consiste à dissoudre différents sels métalliques, en proportion stœchiométrique, généralement dans l'eau, puis à faire précipiter les cations métalliques par l'addition d'un agent précipitation tel que : l'acide oxalique, ou l'ammoniaque [26].

L'objectif de cette technique consiste en la transformation dans une matrice poreuse d'une solution de sels métalliques en hydroxydes ou carbonates métalliques, par l'intermédiaire d'une base (NaOH, KOH, NH₄OH, NaHCO₃).

Au cours de cette réaction, le dépôt se fait selon les deux processus suivants :

- la précipitation de la solution en phase fluide dans les pores,
- l'interaction entre le produit formé et la surface des pores.

Les meilleurs résultats sont obtenus lorsque le support contient des groupements hydroxyles(OH) en surface, par les quels une interaction avec le métal est possible. Par exemple, les groupes silanols de la silice interagissent avec le nitrate de nickel provoquant ainsi la formation à la surface d'hydrosilicates plutôt que la formation d'hydroxydes. [27]

En outre, cette méthode est envisageable dans le cas où le métal est peu onéreux (nickel) en raison de la nécessité d'un excès de solution.

Après cette étape, le précipité obtenu est lavé, filtré, séché et calciné pour obtenir les oxydes mixtes.

III.1. Introduction :

La catalyse joue un rôle important dans le développement de la production chimique et augmente la vitesse d'une réaction de manière sélective [28,29].

Les amines halogénées sont largement utilisées comme intermédiaires dans la fabrication des pesticides, d'herbicides, des pigments, des produits pharmaceutiques et cosmétiques [30].

La méthode principale de préparation de chloroaniline (CAN) est la réduction de chloronitrobenzène (CNB), soit avec des sulfures et du fer ou par hydrogénation catalytique en utilisant un métal noble comme catalyseur [31].

III.2. La réaction d'hydrogénation de p-chloronitrobenzène :

Au cours de la réduction des composés nitrobenzènes halogénés sur des catalyseurs métalliques, tels que Ni, Pd, Pt, en milieu alcoolique, à des températures relativement douces ($T_p \leq 60$), il est observé une réaction d'hydrogénation consécutive à la réduction de la fonction nitro. Cette réaction se produit uniquement à partir de l'aniline halogénée [32,33].

Le schéma réactionnel pour cette réduction consiste en une succession de réactions parallèles et consécutives ou différents produits intermédiaires semi-hydrogénés sont formés (Figure1).

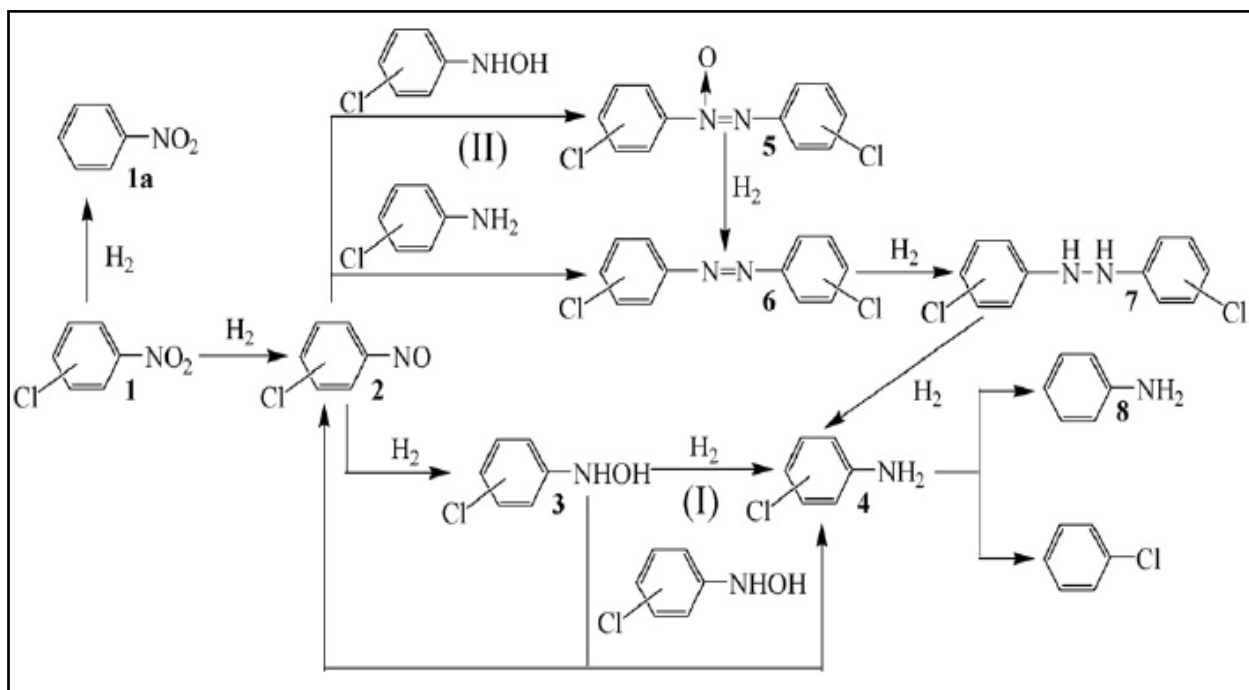


Figure 1 : représentation générale des chemins de la réaction de l'hydrogénation de CNBs.

Ils proposent deux chemins réactionnels pour obtenir les CANs (4).

Le premier indique la réduction du groupe nitro dans CNBs en chloraniline (CAN), à travers des intermédiaires le nitroso- (2) ethydroxylamino-(3) (vois I);

Le deuxième chemin réactionnel (voie II) consiste en la condensation de deux intermédiaires semi-hydrogénés nitroso- (2) et hydroxylamino- (3) à forme double intermédiaires de dichloroazoxybenzenes (5), suivie par l'hydrogénation de ce dernier on obtient l'azo- (6) et l'intermediaires hydrazo- (7) et finalement le produit chloraniline (CAN).

La réaction de déchlorination peut être produire nitrobenzène (1a) et aniline (8) à partir de CNBs et CANs, respectivement, en présence du catalyseur Pd/CA.

III.3. Etude de la réactivité des différents composés de la réaction :

La plupart des travaux rapportés sur la réduction du para-chloronitrobenzène (p-CNB) en présence de catalyseur Pt /C, Pd/C, Ni de Raney et Ni-Cr, mentionnent les mêmes type d'intermédiaires.

Dans la réduction, sur nickel de Raney de para-chloronitrobenzène (p-CNB) dans l'isopropanol à 55°C, le *p*-chloronitrosobenzène (p-CNSB) n'a jamais été observé en quantité notable dans la majorité des études [28,34].

Seul la para-chlorophénylhydroxylamine (p-CPhHA), est signalée comme intermédiaire, passant par un maximum pour disparaître complètement en fin d'hydrogénation du p-CNSI, sa teneur dans le milieu est élevée quand la température est inférieure à 55°C [33].

PASCOE [32,33] a étudié l'hydrogénation des 3 isomères bromonitrobenzènes dans différentes conditions. Seuls des isomères *oo'*, *mm'* ou *pp'*, du dibromoazoxybenzène et ortho, méta ou para du bromophénylhydroxylamine sont détectés. Leur évolution est liée à la position du brome sur le noyau aromatique.

La teneur de dibromoazoxybenzène formé dépend alors de l'isomère à hydrogéner selon l'ordre décroissant :

Para > méta > ortho

La quantité de la bromphénylhydroxylamine augmente selon un ordre inverse.

Y.Lu et al, on étudie l'hydrogénation de 4,4_-dichloroazoxybenzène en présence Pd/_-Fe₂O₃-PR et ont suivi l'évolution de l'espèce réactionnelle au cours du temps. Les produits 4,4_-dichloroazobenzène (5), *p*-CAN (4), le déchlorination du 4-chloroazobenzène (9) et AN (8) sont détecté. Tandis que 4-chloroazoxybenzène n'est pas détecté dans cette réaction.

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 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.

III.4. Nature du catalyseur :

Un facteur important de la réaction est le choix du catalyseur. La nature du métal, son état divisé ou supporté et sa concentration dans le milieu réactionnel peuvent affecter la vitesse et la sélectivité de la réactivité de la réaction.

III.4.1. Charbon actif :

La nature du support du catalyseur peut également affecter la sélectivité dans la réduction du p-CNB dans l'éthanol à température ambiante. Les articles qui décrivent l'utilisation du charbon actif comme support catalytique sont de plus en plus importants, mais ils sont loin d'être aussi nombreux que ceux de son utilisation comme support catalytique.

Chunyu Xi et al [35], ont étudié la réaction d'Hydrogénation de l'*o*-chloronitrobenzène (*o*-CNB) en *o*-chloroaniline (*o*-CAN) sur Pd/C dans le dioxyde de la pression de carbone supercritique (scCO₂) à 308 K. On détermine l'influence de plusieurs paramètres tels que CO₂, H₂, la teneur de Pd et le temps de la réaction. La présence de la pression de CO₂ radié a été détecté l'effet des conditions utilisé sur la sélectivité des produits, la sélectivité de *o*-CAN à pression de CO₂ de 8 à 13MPa.

RYLANDER et coll. [36] ont étudié l'effet du support avec des catalyseurs au Pd et au Pt. Un support basique (carbonate de baryum) comparé à un support neutre (charbon) augmente d'un facteur deux la sélectivité en p-CA.

PEREIRA et coll. [37] ont étudié la déshalogénéation oxydative de l'éthylbenzène. Une étude systématique de l'influence de la texture du charbon actif dans la réaction de déshydrogénation oxydative de l'éthylbenzène est effectuée. Partant du même matériau, deux types d'expériences ont été réalisés.

Dans la première expérience, ils ont élargi la porosité du charbon en le gazéifiant et dans la deuxième expérience, le charbon est partiellement bloqué par la déposition du carbone. Les performances des catalyseurs dans la réaction ont été évaluées. Les résultats montrent que les effets de texture sont importants jusqu'à une certaine taille de pores ; pour des tailles plus larges, la chimie de surface contrôle la performance du catalyseur.

III.4.2. Effet de la nature du métal :

WISNIAK et coll. Ont étudié la réaction du NB sur nickel de Raney, issu de l'alliage commercial Ni₅₀Al₅₀, et sur des catalyseurs métalliques supportés (5% de métal actif) : Pd /C,

Rh/C, Rh /Al₂O₃ et Ru/C. pour tous les catalyseurs, la réaction est effectuée dans les mêmes conditions opératoires.

Comparé au Ni de Raney pris comme référence, le Pd/C est 16 fois plus actif, le Rh supporté sur le charbon ou sur alumine n'est que 3 fois plus actif. Par contre le Ru/C ne présente aucune activité. [32]

Plusieurs auteurs mentionnent l'effet de la nature du métal sur la sélectivité de la réduction des nitrobenzènes halogénés en amines halogénées. Par exemple, SAVCHENKO et coll. [38] ont étudié la réduction du p-CNB dans l'éthanol à 55°C sur nickel de Raney, Pt/C et Pd/C. La sélectivité est évaluée par le rapport des vitesses d'hydrogénation et d'hydrodéchloration (V^H/V^{CL}). Le nickel de Raney et le Pt/C montrent une sélectivité comparable en p-CA (V^H/V^{CL} = 27), alors que le Pd/C est beaucoup moins sélectif (V^H/V^{CL} = 0,7). Des résultats analogues de sélectivité sont observés dans la réduction du dichloro-2,5 nitrobenzène.

III.5. L'influence de température :

Un phénomène analogue est observé avec le Pd/C. Sur ce catalyseur l'énergie apparente d'activation dans le domaine de température inférieure à 170°C et de 58,5 KJ mol⁻¹.

La température modifie aussi l'ordre par rapport à la pression d'hydrogène.

La réduction du NB sur nickel de Raney a été effectuée à deux températures différentes : 150 et 170°C [39]. Aux deux températures, la vitesse d'hydrogénation augmente proportionnellement avec la pression d'hydrogène jusqu'à 30 bar. Au-delà de 30 bar à 150°C, la pression d'hydrogène avec la température a été observé dans l'hydrogénation d'autres fonctions autre que le groupement nitro.

Enfin, peu d'études concernent l'effet de la température sur la sélectivité de réduction des nitrobenzènes halogénés en amines halogénées.

L'énergie d'activation comparable sur Pt/C de la réaction d'hydrodéchloration de la p-CA de la température sur la sélectivité. Ce pendant une augmentation de la température semble défavoriser la sélectivité en p-CA [39]. Une étude plus fine de la température apparait donc nécessaire pour mieux cerner l'effet de ce paramètre sur la réaction.

V.1. Caractérisation des supports carbonés

V.1.1. Les caractéristiques texturales

Le tableau suivant présente les valeurs de surface spécifique calculée par la méthode de BET, du volume poreux, méso et microporeux pour le charbon actif préparé à base de l'Alfa pyrolyse à 600°C.

Tableau 1 : Valeurs de texturales du charbon actif préparé

Température d'activation	Surface BET (m ² /g)	V _{poreux total} (cc/g)	V _{microporeux} (cc/g)	V _{micro} /V _{po} _{reux}	Volume mésoporeux (V _{méso})	V _{méso} /V _{poreux}
600 °C	1080	0.590	0,223	37.8 %	0.367 cm ³ /g	62.2%

Le charbon actif obtenu présente des propriétés texturales très intéressantes. En effet, la surface spécifique développée vaut 1080 m²/g et est essentiellement due à la présence de porosité dans la structure carbonée.

Cette porosité est créée par l'activité de l'agent activant H₃PO₄ qui a « digéré » la structure du Halfa à 600°C.

Toutefois il est à noter que les cavités créées sont plutôt de nature mésoporeuse avec un taux de 62,2% par rapport à la porosité globale. Le reste étant des micropores.

V.1.2. Dosage de Boehm

Le titrage de Boehm est une technique qui sert à quantifier le nombre de sites oxygénés de surface des différents charbons actifs. Dans notre travail, on ne considère que l'acidité totale des charbons actifs déterminée par neutralisation avec la base forte NaOH. L'histogramme englobe les valeurs de l'acidité totale obtenues pour les deux supports

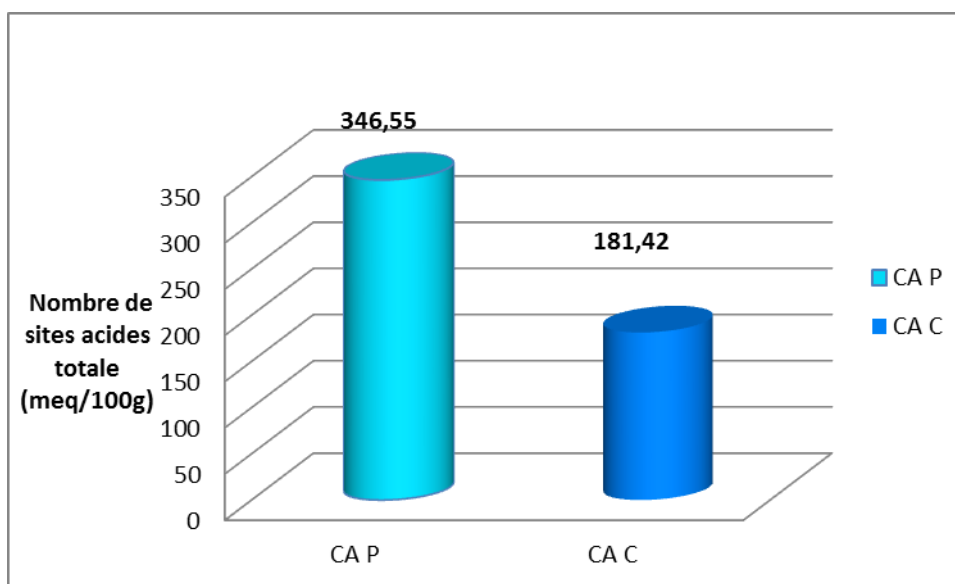


Figure 1 : Résultats de l'acidité totale obtenus sur les deux supports ainsi que sur le catalyseur commercial

L'Alfa a une acidité de 71,51 meq/100g mais l'agent activant H_3PO_4 a un effet remarquable sur l'acidité de surface du charbon actif. CAP semble être le plus acide avec 346,55 eq mg / 100 g.

En effet, l'acide phosphorique se greffe à la surface des charbons actifs par leur oxygène de deux manières possibles : soit par des interactions entre l'agent oxydant et les atomes de carbone qui possèdent des valences libres (atome insaturé) situé dans la structure du charbon actif ; soit par des réactions chimiques entre l'agent oxydant et les différents groupements existant déjà sur la surface du charbon.

V.1.3. Titrage de masse

Le point de charge nulle se définit comme le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre. Cela permet de déterminer le caractère plutôt acide ou basique d'un charbon et de connaître selon le pH de la solution, quelle charge de surface nette il va présenter. Si à la fois le charbon et les molécules en solution sont chargés, des interactions de type électrostatique peuvent exister et expliquer en partie une adsorption préférentielle ou au contraire défavorisée.

La figure 2 montre l'évolution du pH en fonction de la masse cumulée du charbon actif.

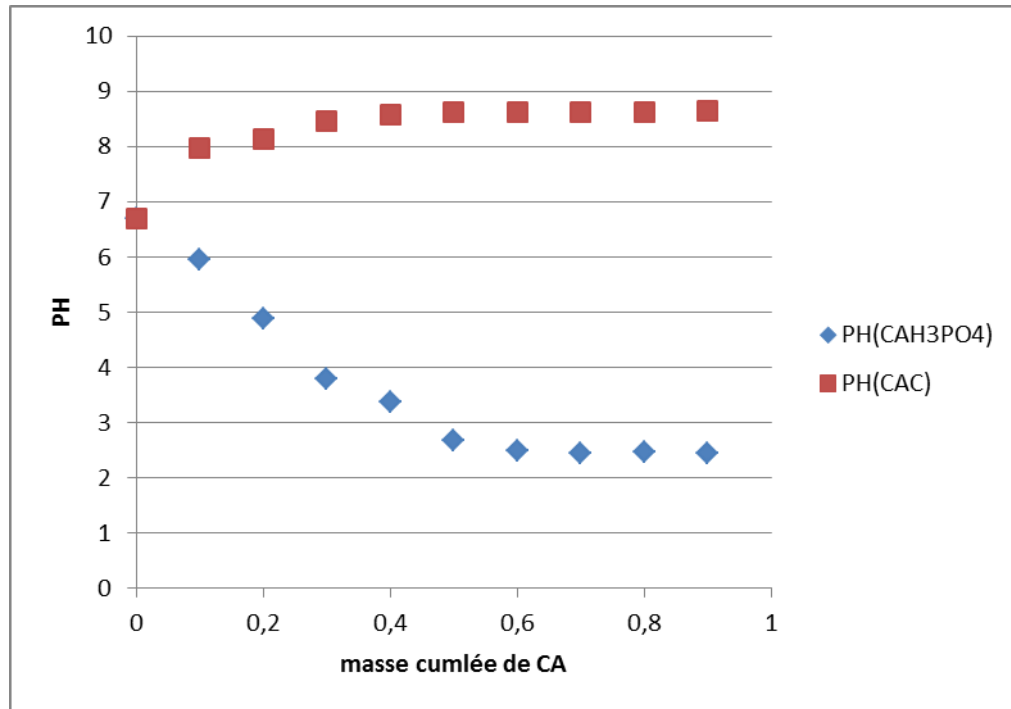


Figure 2 Détermination du PZC des deux charbons actifs par titrage de masse.

Les valeurs ci-après (Tableau 1) ont été obtenues selon les procédures expérimentales et les calculs présents dans le chapitre 3.

Tableau 2 : valeurs du point de charge nulle des différents charbons actifs

Echantillon	CA (H ₃ PO ₄)	CA C
PZC	2.45	8.65

Comme attendu, et d'après sa forte teneur en oxygène le charbon activé chimiquement par H₃PO₄ présente un point de charge nulle acide, alors que charbon commercial est basique. Ce qui traduit une autre méthode de préparation.

V.1.4. L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les photographies de la microscopie électronique à balayage des charbons actifs sont présentées aux figure (3) elle montre que la morphologie externe est constituée de cavités. Le charbon activé chimiquement à l'H₃PO₄ présente une porosité assez homogène et plus ou moins uniforme.

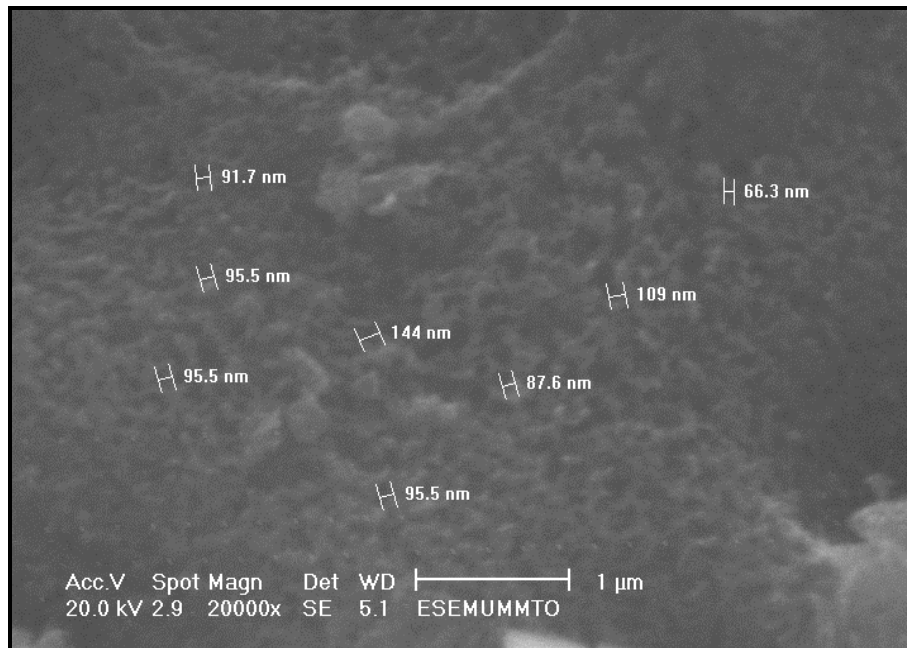


Figure 3 La photographies de microscopie électronique à balayage de CA P (600 °C)

Ces cavités résultent de l'évaporation de ce agent chimiques au cours de l'activation laissent l'espace qu'ils ont préalablement occupé. Si on se base sur l'étude de la porosité le charbon obtenu suite à l'activation combinée montre des pores plus larges en apparence par rapport au charbon commercial.

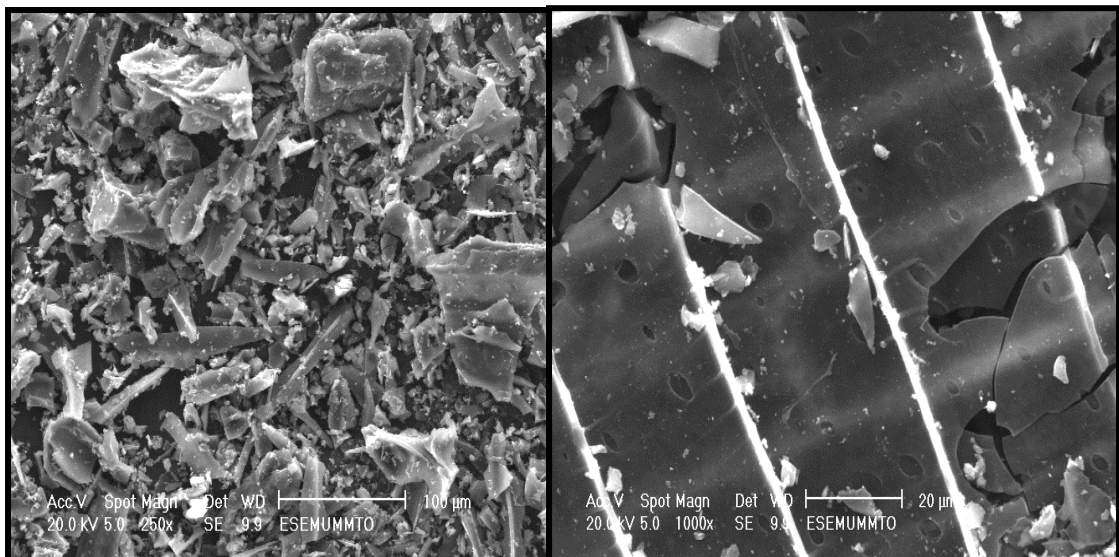


Figure 4 La photographies de microscopie électronique à balayage de catalyseur Pd/CA préparé

La Figure.4 montre les images obtenues par microscopie électronique à balayage pour le catalyseur après imprégnation du métal. On remarque des points brillants sur le support carboné qui semblent bien indiquer la présence des particules métalliques. En apparence ces

particules sont extrêmement bien divisées. Dans ce cas on a bien dispersion de palladium sur la surface de charbon actif.

V.2. Tests catalytiques sur la réaction d'hydrogénation de p-chloronitrobenzène p-CNB :

Pour s'assurer que nous sommes bien en régime cinétique, nous nous sommes proposé de vérifier les limitations diffusionnelles sur le catalyseur commercial 5%Pd/C

V.2.1. Etude des phénomènes diffusionnels

V.2.1.1. La diffusion externe

Pour déceler l'existence de la diffusion externe, on a fait varier la vitesse d'agitation de 150, 300 et 500 tr/min et on a calculé les concentrations correspondantes. On s'est fixé les paramètres opérationnels constants suivants :

- la masse du catalyseur commercial Pd/C (5 %) de 0,1 g,
- la température de la réaction de 30 °C,
- la concentration en réactif de 0,2 M et le volume de la solution de 400 ml.

Les résultats de la réaction en fonction de l'agitation sont regroupés dans la figure 5 suivant :

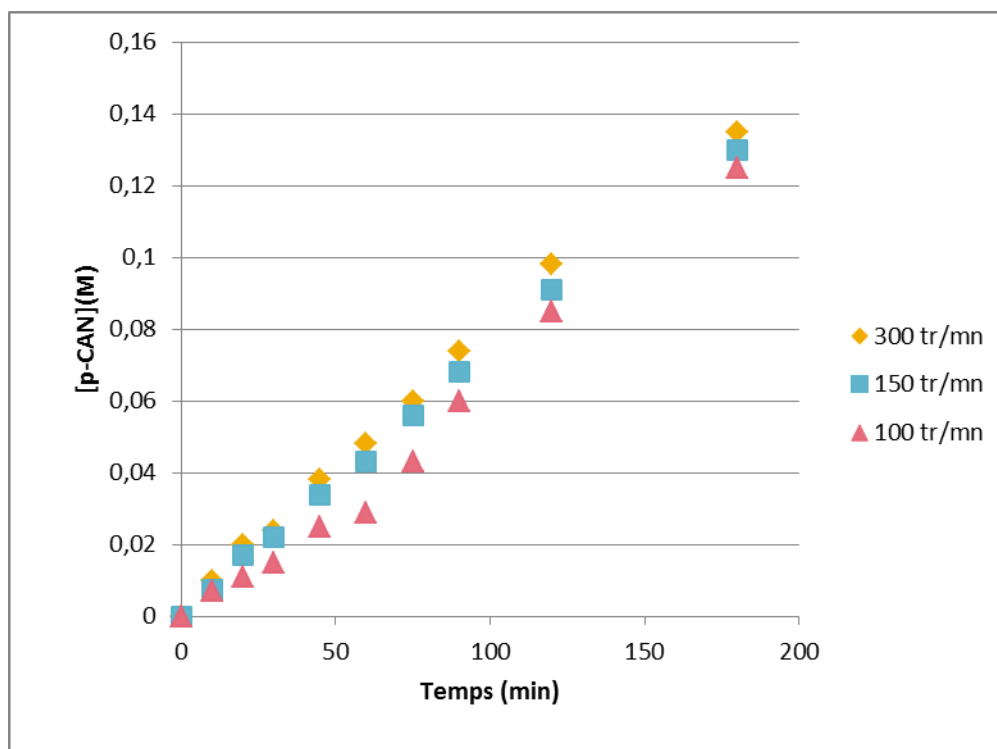


Figure 5 Effet de l'agitation sur la réaction d'hydrogénation du p-CNB sur Pd/C

On note à partir des résultats obtenus une relation proportionnelle entre la vitesse d'agitation et les concentrations en production obtenus. Les concentrations augmentent avec la vitesse d'agitation à n'importe quel moment de la réaction.

La formation des espèces adsorbées (intermédiaires actives), implique un transport des molécules vers la surface, suivi d'adsorption. Ce transfert de matière vers la surface du solide peut se faire soit :

- Par diffusion naturelle, c'est l'acte physique qui gouverne le processus global car la réaction chimique va dépendre de la quantité ainsi que de la vitesse d'arrivée du flux des réactifs à la surface pour y avoir lieu ;
- par convection en exerçant une forte agitation du milieu qui a pour but d'assurer un flux continu du réactif à la surface du catalyseur ou il va être adsorbé et transformé par réaction chimique.

Cette dernière étant dans ce cas, l'étape limitative du processus globale et c'est le but de la manipulation.

Le tableau suivant représente le taux de conversion et la sélectivité de la réaction à différents vitesses d'agitation.

Tableau 3 : *L'influence de la vitesse de l'agitation sur la conversion et la sélectivité de la réaction sur le catalyseur commercial Pd/C*

Agitations (Tour/min)	Conversion(%)	Sélectivité (%)	
	p-CNB	p-CAN	AN
150	25	84.37	15.62
300	29,03	83.87	16.12
500	33,33	83.33	16.66

On note à partir des résultats obtenus que lorsque la vitesse d'agitation augment, les taux de conversion augmente aussi. Par contre la sélectivité de p-CAN, diminue légèrement en faveur de l'apparition du produit parasite aniline.

V.2.1.2. La diffusion interne

Afin de vérifier l'absence de la diffusion interne, on opère avec différentes masses du catalyseur sous une vitesse d'agitation (500 tr/min) correspondant aux meilleurs taux de conversion pour réduire au maximum la diffusion externe.

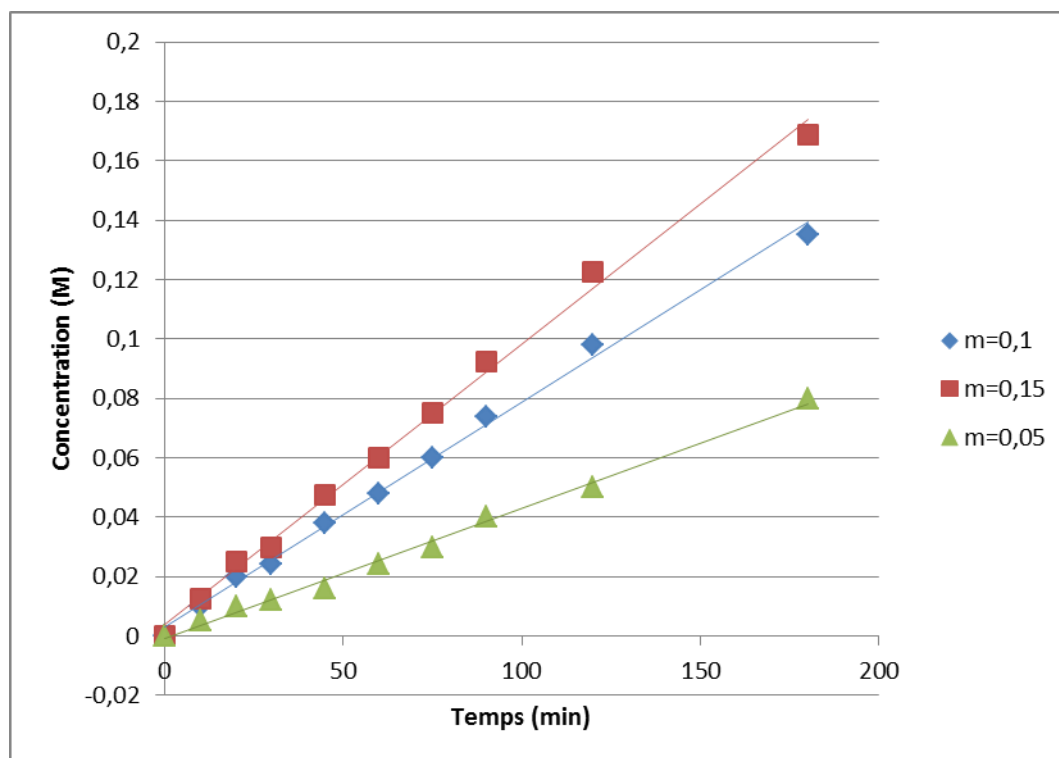


Figure 6 Effet de la masse du catalyseur sur la réaction du p-CNB

D'après le graphe (6), on remarque bien que la concentration en produit augmente proportionnellement avec l'augmentation de la masse du catalyseur, ce qui traduit l'absence de limitation intra-granulaire.

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

V.2.2. Tests catalytiques des catalyseurs préparés:

Pour déterminer la vitesse de la réaction, on teste les catalyseurs 5% Pd/CP (préparé) et 5%Pd/C (commercial) dans la réaction d'hydrogénation de p-CNB. La concentration initiale du réactif est 0,2 M, la température de 30 °C, la pression atmosphérique et la masse du catalyseur 0,1 g.

La vitesse de la réaction s'écrit: $V = \frac{-dC_{p\text{-CNB}}}{dt} = K C_{p\text{-CNB}}^{\alpha} \cdot C_{H_2}^{\beta}$

Et puisque C_{H_2} est maintenue constante, $V=K.C_{p\text{-CNB}}^{\alpha}$ mais l'évolution de la concentration en fonction du temps est linéaire ce qui traduit que la pente est constante et donc la réaction est d'ordre zéro ($n=0$).

L'équation de vitesse s'écrit donc :

$$V = \frac{-dC_{p\text{-CNB}}}{dt} = K$$

Pour accéder à la constante de vitesse de la réaction, on trace les courbes $C_{p\text{-CNB}} = f(t)$ pour les deux catalyseurs, et les pentes des droites, représentent les constantes de vitesses données sur les figures (7) et (8) suivantes :

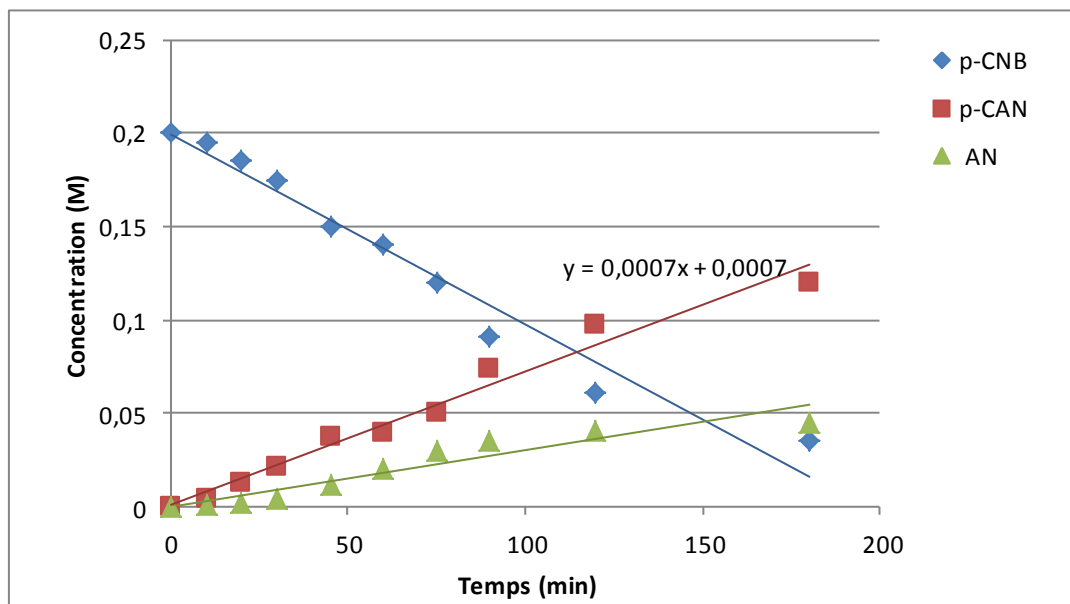


Figure 7 : cinétique de réaction d'hydrogénation du p-CNB sur le catalyseur 5% Pd/CP (préparé)

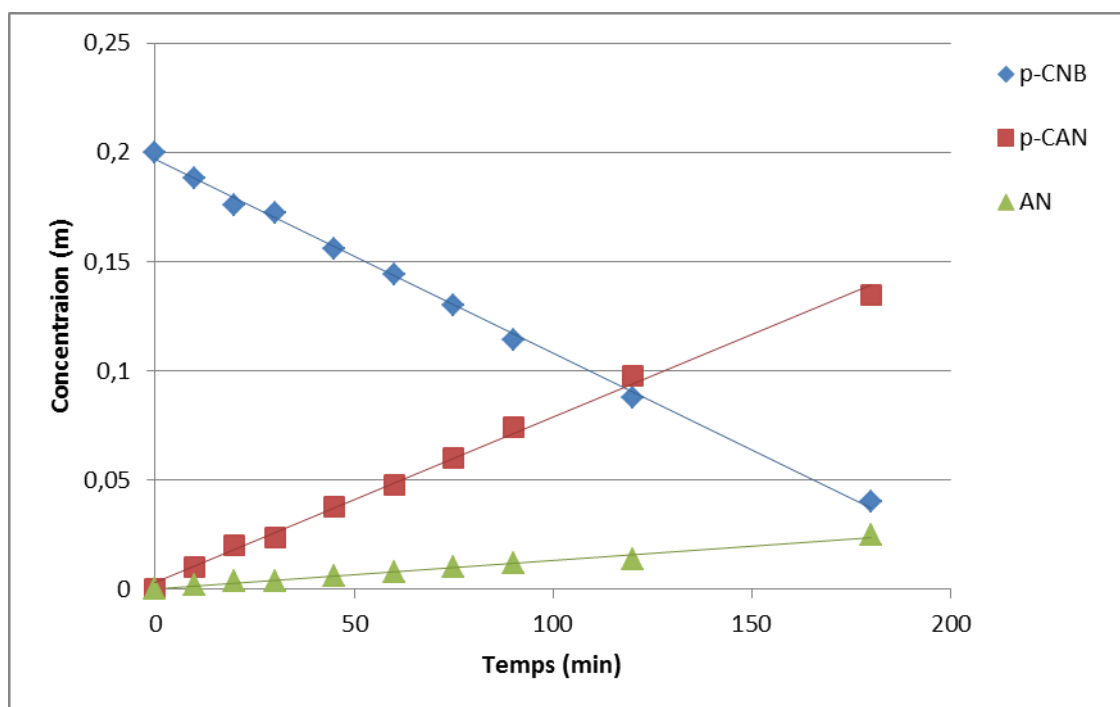


Figure 8 : cinétique de réaction d'hydrogénation du p-CNB sur le catalyseur commercial 5% Pd/CP

Les constantes de vitesses calculées pour les deux catalyseurs (les pentes des droites) sont reportées sur le tableau suivant :

Tableau 4 Constantes de vitesses pour les deux catalyseurs.

Catalyseur	Constante de vitesse de réaction (mole/l.min).10 ⁺⁴
Catalyseur Pd/CA H ₃ PO ₄ préparé	7
Catalyseur Commercial Pd/C	8

On en déduit que les vitesses de réaction sont du même ordre de grandeur sur les catalyseurs étudiés, toutefois la vitesse sur le catalyseur commercial est 1.14 fois supérieur au catalyseur préparé.

V.2.3. Effet de la température de réaction

Les résultats de la cinétique de la réaction du p-CNB à différentes températures de réaction en présence des catalyseurs palladium déposés sur charbon sont schématisés sur les figures (9) et (10) qui représentent respectivement l'effet de la température sur le catalyseur Pd/CAP préparé par précipitation ainsi que sur le catalyseur commercial Pd/C.

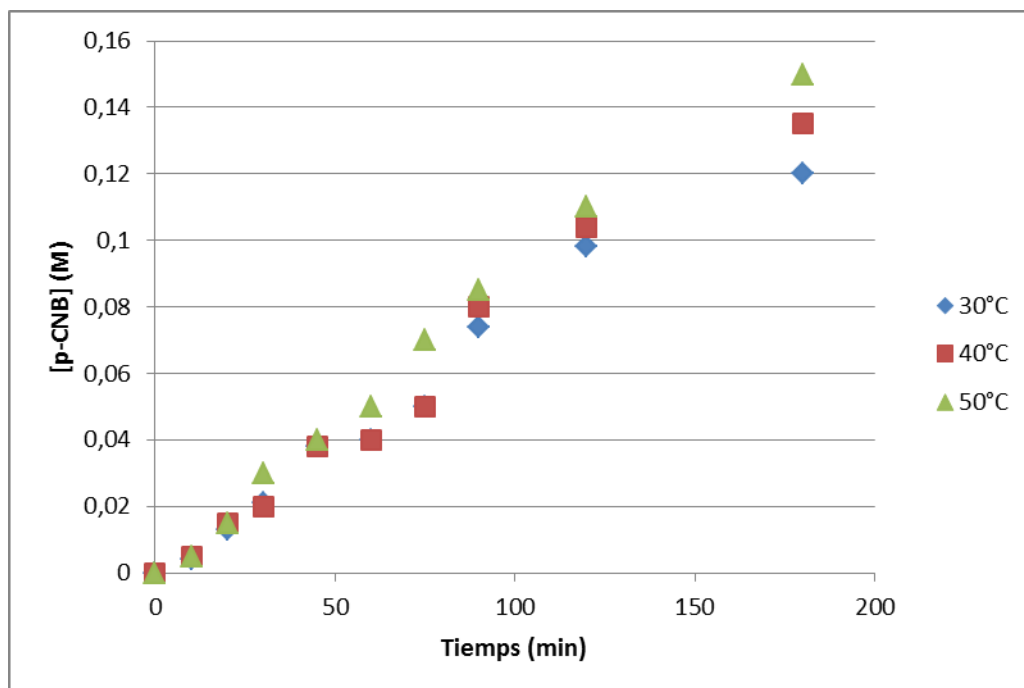


Figure 9 Effet de la température sur la cinétique de la réaction d'hydrogénation du p-CNB à en présence du catalyseur préparé 5% Pd/CAP.

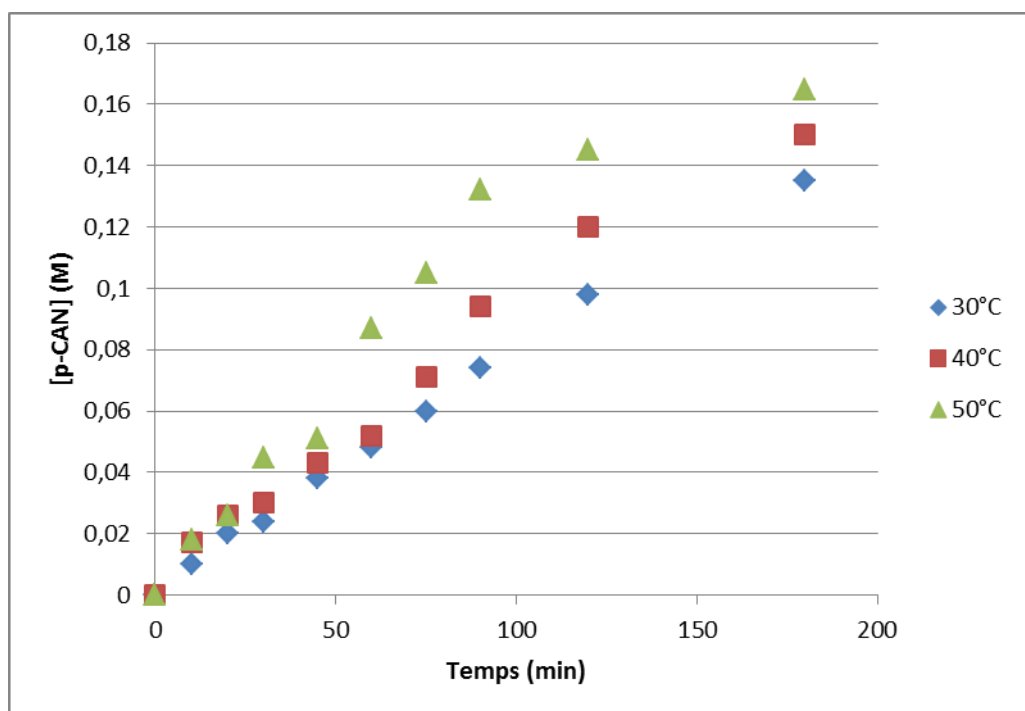


Figure 10 Effet de la température sur la cinétique de la réaction d'hydrogénation du p-CNB à en présence du catalyseur commercial 5% Pd/CAP.

Lorsque la température de la réaction augmente que la sélectivité de la réaction est élevée, par contre la conversion diminue.

La loi d'Arrhenius relie la constante de vitesse K à l'énergie d'activation E_a par la loi :

$$K = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Les constantes de vitesses calculées pour les deux catalyseurs à différentes températures (les pentes des droites) sont reportées sur le tableau suivant :

Tableau 5: constantes de vitesses à différentes températures pour les deux Catalyseurs.

Température (°C)	30	40	50
Catalyseur	Constante de vitesse (mole/l.min)		
Pd/C préparé 10^{+4}	7	8	9
Commercial Pd/C 10^{+4}	8	9	10

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

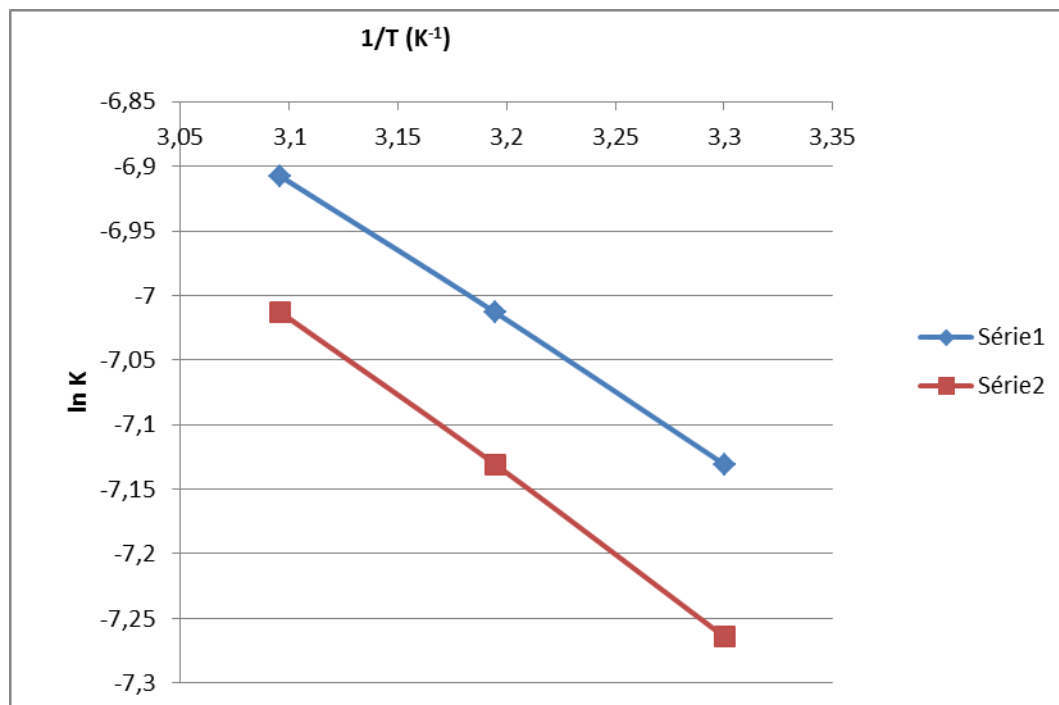


Figure 11 Droites d'ARRHENIUS obtenues pour les deux catalyseurs

Série1 : catalyseur commercial 5% Pd/C

Série2 : catalyseur 5% Pd/CP préparé

Les valeurs de E_n sont reportés sur le tableau

Tableau 6 Energies d'activation de la réaction sur les deux catalyseurs.

Catalyseur	E_n (kcal/mol)
Commercial	2,1844
Pd/ CAP	2,4604

Les énergies d'activation calculées montrent bien que le catalyseur commercial présente la plus faible énergie d'activation et par conséquent une activité catalytique meilleure par rapport à l'un des catalyseurs préparés (5% Pd/CAP).

Tableau 7 L'effet de la température sur la conversion et la sélectivité de la réaction pour les deux catalyseurs commercial et préparé.

Température (°C)	Conversion(%)		Sélectivité (%)			
	Pd/CP	Pd/C	Pd/CP		Pd/C	
	p-CNB	P-CNB	p-CAN	AN	P-CAN	AN
30	21.21	25	72.72	27.27	84.38	15.62
40	14.28	14.28	77.14	22.84	85.71	14.28
50	14.28	4.16	78.94	21.05	85.93	14.06

D'après le tableau, on observe que les catalyseurs ont des activités dans le même ordre de grandeurs. Pour une température de 30°C par exemple la conversion est égale à 21,21% et 25% sur les catalyseurs 5%Pd/CAP et 5%Pd/C respectivement. Tandis que la sélectivité envers le p-Chloronitroaromatique est de 72,72% sur le catalyseur le catalyseur préparé et 84,38% sur le catalyseur commercial, soit 1,16 fois seulement moins sélectif.

Table de matière

INTRODUCTION GENERALE.....	1
-----------------------------------	----------

CHPITRE I

I. Généralité sur La catalyse hétérogène	3
I.2. Qu'est-ce qu'un catalyseur ?.....	3
I.3. Catalyse et énergie de réaction	3
I.4. Qu'est-ce que la catalyse hétérogène ?.....	5
I.5. Importance industrielle de la catalyse hétérogène	5
I.6. Quelle est la nature des catalyseurs hétérogènes ?.....	6
I.7. Comment se déroule une réaction de catalyse hétérogène ?.....	6
I.8. Les défis actuels	7

CHAPITRE II

II.1. Le Charbon Actif	8
II.2. Origine du charbon actif	8
II.2.1. Alfa	8
II.2.1.1. Les compositions chimiques de l'Alfa	8
II.3. Propriétés physico-chimiques et caractérisations	11
II.3.1. Propriétés texturales.....	11
II.3.2. Propriétés chimiques.....	12
II.4. Procèdes de fabrication du charbon actif	13
II.4.1. Carbonisation	13
II.4.2. Activation.....	13
II.4.2.1. L'activation physique	13
II.4.2.2. L'activation chimique	14
II.5. Préparation de catalyseur supporté : Les méthodes par imprégnation.....	14
II.6. Technique d'imprégnation en voie sèche en lit fluidise	14
II.7. Les méthodes par précipitation	16

CHAPITRE III

III.1. Introduction	18
III.2. La réaction d'hydrogénation de p-cloronitrobenzen	18
III.3. Etude de la réactivité des différents composés de la réaction	20
III.4. Nature du catalyseur	21
III.4.1. Charbon actif	21
III.4.2. Effet de la nature du métal	22
III.5. L'influence de température	22

CHAPITRE IV

IV. PREPARATION ET CARACTERISATION DES SUPPORTS ET CATALYSEURS	23
IV.1. Préparation des catalyseurs supportés sur le charbon actif	23
IV.1.1. Préparation de support	23
IV.1.1.1. Echantillonnage	23
IV.1.1.2. Activation chimique	23
IV.1.1.2.1. Activation de l'Alfa à l'H ₃ PO ₄	23
IV.1.1.2.2. Lavage	23
IV.2. Préparation des catalyseurs au palladium déposés sur charbon actif (Pd/C)	24
IV.2.1. Préparation par précipitation	24
IV.2.2. Techniques de caractérisation	24
IV.2.2.1. Titrage de Boehm	24
IV.2.2.2. Le titrage de masse	25
IV.2.2.3. Surface spécifique (B.E.T)	26
IV.2.2.4. Le microscope électronique à balayage (MEB) :	28
IV.3. Tests catalytiques : La réaction d'hydrogénation du p-CNB	29
IV.4. Analyse chromatographique à phase gaz (CPG) :	30
IV.4.1. Détermination de l'énergie d'activation apparente et l'ordre de la réaction	33
IV.4.2. La diffusion externe	34

IV.4.3. La diffusion interne	34
IV.4.4. Effet de la teneur en palladium	34

CHAPITRE V

V.1. Caractérisation des supports carbonés	36
V.1.1. Les caractéristiques texturales.....	36
V.1.2. Dosage de Boehm.....	36
V.1.3. Titrage de masse.....	37
V.1.4. L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	38
V.2. Tests catalytiques sur la réaction d'hydrogénation de p-chloronitrobenzène p-CNB :	40
V.2.1. Etude des phénomènes diffusionnels	40
V.2.1.1. La diffusion externe.....	40
V.2.1.2. La diffusion interne	42
V.2.2. Tests catalytiques des catalyseurs préparés par précipitation	43
V.2.3. Effet de la température de réaction	44
CONCLUSION GENERAL.....	49

Les chloroanilines (CAN) sont des intermédiaires importants dans l'industrie chimique des colorants, des médicaments, des herbicides et des pesticides. La méthode principale de la préparation des CAN est la réduction des chloronitrobenzenes correspondants (CNB), soit avec des sulfures et du fer ou par l'hydrogénation catalytique en utilisant un catalyseur à base de métal noble.

L'hydrogénation catalytique a suscité beaucoup d'attention pour son impact économique et environnemental. Cependant, il a été constaté qu'il est difficile d'appliquer la procédé d'hydrogénation catalytique de la production de la CAN en raison de la déshalogénéation.

Afin de résoudre le problème de l'hydrodéchloration catalytique des CAN, les méthodes de préparation du catalyseur sont modifiés (alliage, inhibiteurs métal / support d'interaction, et ainsi de suite), puis utilisés dans le système réactionnel. Mais aucune de ces méthodes n'a été entièrement satisfaisante, car chacune a sa propre limitation particulière.

Toutefois, il s'agit d'une tâche difficile à réaliser l'hydrogénation sélective du groupe nitro sans passer par la déshalogénéation. Pour atteindre une haute sélectivité vers les halogénoanilines, de grandes tentatives ont été déployées pour développer de nouveaux catalyseurs performants. La plupart des études sont porté sur des catalyseurs de métaux précieux, tels que Pd, Pt, Rh, et Ir à base de catalyseurs.

Les catalyseurs de métaux nobles présentent une bonne performance catalytique même dans des conditions de réaction douces, en particulier des catalyseurs Pd. Cependant, le coût élevé et les ressources limitées restreignent leur application.

Dans notre travail on utilise le charbon actif comme un support catalytique. Ce dernier joue un rôle important dans l'industrie chimique, pharmaceutique et alimentaire. Il est largement utilisé comme adsorbant dans les procédés de séparation et de purification en phase gazeuse, en phase liquide ou encore comme catalyseur ou support catalytique.

Cette dernière approche est un des thèmes de recherche de notre laboratoire. L'objectif recherché étant la mise au point d'un support catalytique ainsi qu'un catalyseur actif dans la réaction d'hydrogénation du parachlorobenzène en parachloroaniline.

Pour ce, nous nous sommes d'abord intéressés à la préparation de ce support carboné à partir d'un précurseur très abondant en Algérie : l'Alfa.

Au cours du premier chapitre, nous présenterons la préparation du charbon actif par activation chimique, ainsi que le catalyseur supporté Pd/CA.

Après une description dans le chapitre II sur l'état des connaissances concernant la réaction et l'étude approfondie du schéma réactionnel ; des techniques expérimentales et des différentes méthodes d'investigation feront l'objet du chapitre III,

Le chapitre IV présentera les résultats de la caractérisation physico-chimiques des supports catalytiques et des catalyseurs ainsi que ceux concernant la réactivité obtenus sur différents catalyseurs.

Enfin nous terminerons par une conclusion et des perspectives.

I. Généralité sur La catalyse hétérogène

Le terme «**catalyse**», étymologiquement décomposition, dissolution, dénouement, est rentré dans le langage courant et quelques applications font partie de la vie quotidienne (four à nettoyage par catalyse, pot d'échappement catalytique,...). Le mot fut introduit par Berzélius en 1836 pour qualifier certains faits expérimentaux observés au cours de différentes réactions chimiques découvertes au début du XIX^{ème} siècle [1].

La catalyse est l'action d'une substance appelée catalyseur sur une transformation chimique dans le but d'augmenter sa vitesse de réaction. Le catalyseur, qui est en général en quantité beaucoup plus faible que les réactifs, n'est pas consommé et est retrouvé inchangé à la fin de la réaction. S'il est séparable facilement du milieu réactionnel, on parlera de catalyseurs hétérogènes.

I.2. Qu'est-ce qu'un catalyseur ?

Un catalyseur est une espèce chimique capable d'augmenter la vitesse d'une réaction thermodynamiquement permise ; plus précisément, il doit augmenter la vitesse d'une réaction de manière sélective si plusieurs réactions sont possibles. Il n'intervient pas dans le bilan réactionnel mais se retrouve dans le mécanisme, généralement associé aux réactifs sous forme d'intermédiaire réactionnel. La loi de vitesse tient compte de sa concentration ou du nombre de sites actifs qu'il présente. Suivant la nature du catalyseur, on distingue plusieurs types de catalyse : homogène, hétérogène, enzymatique. [2]

Bien que le catalyseur n'apparaisse pas dans les produits finaux, sa durée de vie n'est pas illimitée ; en effet, il peut être altéré physiquement ou chimiquement, perdant plus ou moins rapidement son activité.

I.3. Catalyse et énergie de réaction

Un catalyseur fonctionne en permettant un mécanisme alternatif mettant en jeu différents états de transition et des énergies d'activation plus basses. Ainsi, dans le cas d'une réaction bimoléculaire simple de type $A + B$, l'état de transition est remplacé par un intermédiaire réactionnel de plus basse énergie, accompagné par deux états de transition, eux-mêmes de plus basse énergie. L'effet de ce changement est que plus de collisions moléculaires ont l'énergie nécessaire pour atteindre l'état de transition. Ainsi, un catalyseur permet d'effectuer des réactions qui, bien que thermodynamiquement faisables, étaient cinétiquement

impossibles, ou nettement plus lentes. En clair, un catalyseur abaisse l'énergie d'activation d'une réaction.

Un catalyseur ne peut pas rendre possible une réaction énergétiquement défavorable, pas plus qu'elle ne peut déplacer l'équilibre final. La réaction et la réaction inverse sont également catalysées. L'enthalpie libre de la réaction est inchangée.

Un catalyseur fonctionne en permettant un mécanisme alternatif mettant en jeu différents états de transition et des énergies d'activation plus basses. Ainsi, dans le cas d'une réaction bimoléculaire simple de type $A + B$, l'état de transition est remplacé par un intermédiaire réactionnel de plus basse énergie, accompagné par deux états de transition, eux-mêmes de plus basse énergie. L'effet de ce changement est que plus de collisions moléculaires ont l'énergie nécessaire pour atteindre l'état de transition. Ainsi, un catalyseur permet d'effectuer des réactions qui, bien que thermodynamiquement faisables, étaient cinétiquement impossibles, ou nettement plus lentes. En clair, un catalyseur abaisse l'énergie d'activation d'une réaction.

Un catalyseur ne peut pas rendre possible une réaction énergétiquement défavorable, pas plus qu'elle ne peut déplacer l'équilibre final. La réaction et la réaction inverse sont également catalysées (principe de microréversibilité). L'enthalpie libre de la réaction est inchangée.

Effet d'un catalyseur positif sur l'énergie d'activation d'une réaction : elle est plus faible et la vitesse de réaction augmente.

La figure ci-dessous illustre le phénomène :

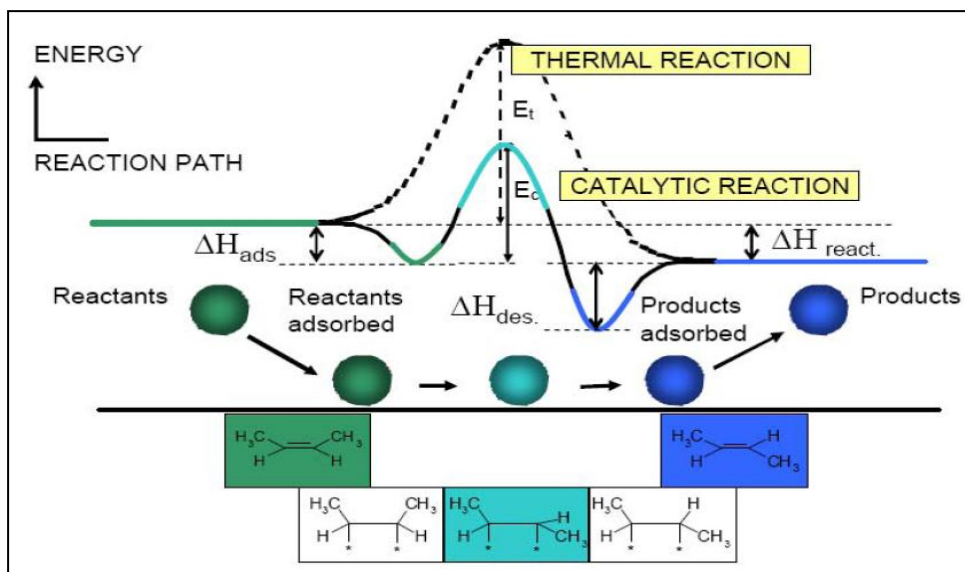


Figure 1 : Différentes étapes d'une réaction en catalyse

Hétérogène: Interaction gaz-solide

I.4. Qu'est-ce que la catalyse hétérogène ?

On parle de catalyse hétérogène lorsque le catalyseur n'appartient pas à la même phase que les réactifs et produits. Le plus souvent, il est solide alors que les réactifs sont gazeux ou liquides. Cette situation entraîne certains avantages propres à la catalyse hétérogène :

- par nature, le catalyseur est aisément séparable du milieu réactionnel donc le plus souvent recyclable s'il n'a pas subi d'empoisonnement irréversible. De ce fait, il permet de limiter les rejets polluants ;
- en tant que solide il est généralement de manipulation aisée et moins corrosif que certains catalyseurs homogènes (acides minéraux concentrés, etc.) ;
- la possibilité de travailler avec des réactifs et produits gazeux permet de mettre en oeuvre des transformations difficiles demandant des conditions drastiques en termes de pression et/ou de température.

I.5. Importance industrielle de la catalyse hétérogène

L'importance industrielle de la catalyse hétérogène est considérable : on cite souvent le chiffre de 80% des produits manufacturés qui subissent une étape de catalyse hétérogène au cours de leur synthèse. Les grands procédés industriels mettant en oeuvre un catalyseur hétérogène sont recensés dans le tableau I. Il faut ajouter le rôle joué par la catalyse hétérogène dans la dépollution des oxydes d'azote : soit leur formation est évitée par la mise

en œuvre de combustions catalytiques donc sans flamme, soit les oxydes d'azote formés sont réduits en diazote comme c'est le cas par exemple dans les pots catalytiques.[3]

Le tableau 1 montre bien que la catalyse hétérogène est aujourd'hui essentiellement impliquée dans des procédés conduisant à de forts tonnages. La mise au point de procédés de chimie fine est handicapée car elle nécessite des investissements importants pour une moindre production. Néanmoins la catalyse hétérogène a un rôle important à jouer pour remplacer certains procédés de chimie fine très polluants confrontés à des normes de plus en plus sévères. Rappelons par exemple que dans les procédés d'acylation ou d'alkylation de Friedel et Crafts, l'acide de Lewis (chlorure d'aluminium le plus souvent) est introduit en proportions stœchiométriques (voire dans des proportions 2/1 par rapport au composé aromatique) ce qui conduit à des rejets très importants. Il serait très intéressant de mettre au point un procédé permettant de faire cette même réaction sur un catalyseur hétérogène, sans rejet de sels métalliques dans l'environnement.

I.6. Quelle est la nature des catalyseurs hétérogènes ?

Les catalyseurs hétérogènes sont des solides inorganiques de toute nature. Depuis les métaux permettant d'effectuer des réactions d'oxydoréduction comme le très célèbre nickel de Raney jusqu'aux oxydes les plus divers en passant par les sulfures, les carbures ou les nitrures, (la liste est d'une grande richesse). Les plus spectaculaires sont sans doute les zéolithes. Ces silicoaluminates de structure parfaitement définie possèdent une porosité contrôlée qui leur permet d'orienter la sélectivité d'une réaction en fonction de la taille de la molécule formée. Ajoutons qu'à l'heure actuelle le nickel de Raney associé à l'acide tartrique est un des rares catalyseurs hétérogènes permettant de faire une réaction stéréosélective¹ en l'occurrence, l'hydrogénation de β -cétoesters (le groupe caractéristique $C=O$ de la cétone est réduit en groupe $-OH$). [4]

I.7. Comment se déroule une réaction de catalyse hétérogène ?

La réaction de catalyse hétérogène a lieu à la surface du catalyseur, par l'intermédiaire de ses atomes de surface. Elle se décompose généralement en cinq étapes :

- la diffusion des réactifs vers la surface ;
- l'adsorption des réactifs ;
- la réaction chimique à la surface du solide ;

¹ La stéréosélectivité d'une réaction est sa capacité à privilégier, le cas échéant, un stéréoisomère de configuration parmi plusieurs produits possibles.

- la désorption des produits ;
- la diffusion des produits hors de la surface.

La très grande majorité des transformations se fait en réacteur ouvert c'est-à-dire que le catalyseur est fixe au milieu du réacteur et les réactifs gazeux ou liquides circulent à un débit donné. L'étude cinétique d'une transformation impose de travailler en l'absence de limitations diffusionnelles de sorte que la vitesse étudiée soit bien celle de la réaction chimique se déroulant à la surface et non celle du transport des réactifs. Une telle étude permet ensuite de proposer un mécanisme pour la transformation étudiée et d'extrapoler à l'échelle industrielle les résultats obtenus en dimensionnant le réacteur réel. Dès l'étude en laboratoire d'une réaction de catalyse hétérogène il est donc important d'intégrer quelques notions de génie chimique pour contrôler les conditions de la transformation.

I.8. Les défis actuels

La catalyse hétérogène est donc un domaine pluridisciplinaire et très ancré dans les réalités industrielles. Les recherches aujourd'hui sont principalement tournées vers la résolution de problèmes environnementaux. Pour n'en citer que quelques-uns :

- mise au point de la combustion catalytique évitant la production d'oxydes d'azote ;
- le traitement des déchets (élimination des polluants organiques) ;
- la valorisation du dioxyde de carbone, CO_2 , cette matière première, rejetée par l'activité humaine de manière toujours croissante pourrait être utilisée pour préparer des produits intéressants. Plusieurs voies peuvent être envisagées comme par exemple un analogue de la réaction de Fischer-Tropsch dans laquelle le monoxyde de carbone, CO , est convertie en hydrocarbures.

D'un point de vue fondamental, la description du site actif se faisant de plus en plus précise, les méthodes de préparation des solides sont de plus en plus sophistiquées et on assiste à la mise au point d'une chimie moléculaire de surface. Par ailleurs, les mécanismes des réactions sont de mieux en mieux connus grâce au développement de techniques de caractérisation in situ qui permettent le suivi des événements survenant à la surface du matériau dans les conditions de réaction.[5]

IV. PREPARATION ET CARACTERISATION DES SUPPORTS ET CATALYSEURS

IV.1. Préparation des catalyseurs supportés sur le charbon actif

IV.1.1. Préparation de support

IV.1.1.1. Echantillonnage

La matière première de charbon actif étant les fibres d'Alfa ; celles-ci sont lavés à l'eau distillée, puis séchées dans une étuve à 60°C pendant 6 heures, ensuite elles sont broyées puis tamisées. Enfin, les fibres de diamètre compris entre 0.5 et 2mm sont retenues.

Le charbon actif est préparé par activation chimique des fibres d'Alfa moyennant l'agent chimique H_3PO_4 .

IV.1.1.2. Activation chimique

La pyrolyse consiste en la décomposition thermique de la poudre dans le but d'éliminer la plupart des espèces non carbonées comme le soufre, l'hydrogène, l'azote, ...et d'augmenter la teneur en carbone. Tandis que l'activation permet l'ouverture des pores.

IV.1.1.2.1. Activation de l'Alfa à l' H_3PO_4 [40]

La poudre d'Alfa de diamètre $d < 100\mu m$ est retenue et imprégnée avec l' H_3PO_4 concentré à 85% à raison de 1g d'Alfa pour 2 ml d' H_3PO_4 . L'activation est effectuée dans un ballon à reflux à 85 °C pendant 2 h. La pâte ainsi formée est placée dans une nacelle et introduite dans un four électrique programmable. Le charbon actif résultant est lavé à l'eau distillée bouillante.

IV.1.1.2.2. Lavage :

Le lavage a pour but de débarrasser le charbon actif d'une éventuelle impureté qui soit de nature organique de surface ou inorganique hydrosoluble qui pourrait réagir dans le milieu ou se désorber.

Pour un lavage dit à l'eau distillée, la succession des opérations est la suivante :

1. Le charbon actif obtenu est remis en lavage par un Soxhlet jusqu'à ce que le pH du filtrat soit constant.
2. Enfin le charbon actif obtenu est séché dans l'étuve à 100°C.

IV.2. Préparation des catalyseurs au palladium déposés sur charbon actif (Pd/C)

IV.2.1. Préparation par précipitation [41]

On fait dissoudre une quantité donnée de PdCl_2 de telle sorte à fabriquer un catalyseur à (1, 3 et 5 % Pd) dans 5 ml d'acide chlorhydrique à 10 %. La solution est ensuite ajoutée à un volume de 15 ml d'eau distillée contenant la quantité correspondante de charbon de diamètre inférieur de 100 μm en suspension.

Le pH de la solution est compris entre 0 et 3. Après une agitation de 15min, on ajoute 2,4 ml de NaOH goutte à goutte, le pH doit atteindre 12. On ajoute ensuite 2 ml de formaldéhyde (agent de réduction) et on maintient l'agitation pendant 1 h. On chauffe le mélange à 90 °C pendant 5 min. La suspension est alors rapidement refroidie et le pH est ajusté à 5 par de l'acide chlorhydrique. Enfin, on filtre le précipité et on le lave 6 fois avec 300 ml d'eau distillée sous air.

En fin, séchage et calcination à température 100°C pendant 2h.

IV.2.2. Techniques de caractérisation

Les supports préparés sont caractérisés par différentes techniques à savoir : Surface spécifique par méthode B.E.T, microscopie électronique à balayage (MEB), titrage de masse (PZC) et le dosage acido-basique de Boehm.

IV.2.2.1. Titrage de Boehm

Principe :

De manière à estimer la quantité des fonctions acides ou basiques présentes sur la surface d'un charbon, 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, Boehm [42] 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 (NaCO_3) et du bicarbonate de sodium (NaHCO_3).

En effet d'après Boehm, la base forte (soude) neutralise toutes les fonctions acides de la surface, citées par Bandoz et ses collaborateurs [43]: 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 forts (carboxyliques).

Par titrage en retour 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 [40].

Mise en œuvre

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 durant 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 acide-base, la phénol-phtaleine. Cette procédure permet de donner le nombre total de milli équivalents de sites acides par 100 g de charbon [40].

IV.2.2.2. Le titrage de masse

Principe :

Un charbon actif présente des propriétés d'échange d'ions à sa surface. Une corrélation existe entre la capacité d'échange et la surface nette portée par le solide.

La mise en suspension d'un solide de PZC (point of zero charge) donné dans une solution de pH initial différent de ce PZC induit une variation du pH. En effet, si le pH est inférieur au PZC, la surface du charbon actif capte des charges négatives, entraînant une diminution du pH de la solution. Des ajouts successifs de solide vont entraîner autant de baisses de la valeur de ce pH, de manière à réduire l'écart le séparant du PZC. Cet écart est la force motrice de la modification de pH[44].

Mise en œuvre :

Une quantité donnée de chaque échantillon de charbon actif a été ajoutée soigneusement et successivement à 50 ml de chlorure de sodium (NaCl) 0.1 N.

Cette addition est effectuée d'une façon progressive. A des intervalles de temps de 24 heures, les masses ajoutées sont de 0.1, les suspensions ont été mises sous agitation pendant 24 h, et les pH ont été mesurés après décantation du solide, par un pH mètre HANNA INSTRUMENT.

IV.2.2.3. Surface spécifique (B.E.T)

Principe :

La surface totale d'un support est une de ces caractéristiques essentielles. D'une manière générale, on parle plutôt de surface spécifique (surface rapportée à la masse d'échantillon) exprimée en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. De nombreuses méthodes ont été proposées pour mesurer cette surface spécifique, mais la méthode la plus répandue est celle de B.E.T (Brunauer, Emmet et Teller). Ce modèle est appliqué dans un domaine de pression relative du gaz adsorbé compris entre 0,05 et 0,35.

Ce modèle repose également sur plusieurs hypothèses [45] :

- ☞ La possibilité de coexistence de couches superposées de différentes épaisseurs.
- ☞ Chaque couche adsorbée obéit à l'équation de Langmuir ;
- ☞ La chaleur d'adsorption de la première couche est différente des couches suivantes ;
- ☞ La chaleur d'adsorption de la première couche est égale à la chaleur de condensation de la vapeur.
- ☞ La détermination de la surface est calculée par la transformée linéaire de l'équation de Brunner, Emmett et Teller (BET):

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{V_a \cdot \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{C - 1}{C \cdot V_m} \left(\frac{p}{p_0}\right)$$

Où :

- ☞ P : Pression partielle du gaz d'analyse.
- ☞ V_a : Volume adsorbé.
- ☞ P_0 : Pression de saturation du gaz.
- ☞ V : Volume d'une monocouche.
- ☞ C : Grandeur thermodynamique caractéristique d'un couple adsorbant_ adsorbat.

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

Avec :

 Q ads: Chaleur d'adsorption.

 QL: Chaleur de liquéfaction.

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

L'équation devient:


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


Ce cas de figure permet la détermination rapide en considérant un seul point (volume adsorbé, P/P₀).


Connaissant l'aire σ_m occupée par une molécule adsorbée à la surface du solide, il est possible de calculer la surface spécifique noté A_{sp} (m²/g) à l'aide de :

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

Où :

 $\sigma_m = 16.2 \text{ \AA}^2$ pour N₂ à 77 K.

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

 m : masse de l'échantillon.

La droite obtenue en portant $\frac{\frac{P}{P_0}}{\left[V_a \cdot \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)\right]}$ en fonction de $\left(\frac{P}{P_0}\right)$ donne accès à V et donc à la surface spécifique.

Mise en œuvre et conditions expérimentales

L'échantillon (environ de 20 mg de charbon actif) est prétraité durant 2 heures sous un flux d'hélium de 30ml/min, puis est plongé dans un bain d'azote. Un flux constant d'un mélange gazeux H₂/N₂ = 95/5 parcourt alors l'échantillon jusqu'à atteindre l'équilibre le signal correspond à la quantité désorbée est enregistré, intégré et servira au calcul de la surface spécifique de l'échantillon.

IV.2.2.4. Le microscope électronique à balayage (MEB) :

Le microscope électronique à balayage permet d'obtenir des images de surfaces pratiquement de tous les matériaux solides, à des échelles allant de celle de la loupe (*10) à celle du microscope électronique en transmission (*500.000 ou plus). Mettent en évidence le relief à l'échelle de champ très grande.

Le MEB conventionnel fonctionne dans un vide ordinaire (10^{-5} à 10^{-6} mbar); les échantillons peuvent être massifs, de dimension allant de quelques micromètres à une dizaine de centimètre de diamètre. Ils doivent supporter le vide sans le polluer et être de bons conducteurs et la préparation est en générale simple.

Le MEB à PRESSION contrôle, dit environnement ou low vacuum permet l'observation dans un vide allant jusqu'à 30 mbar, rendant ainsi possible l'examen d'échantillons humides ou gras (ech. Biologique); d'isolants sans métallisation préalable (céramique, métaux corrodés), voire en présence de liquide.

Equipé de détecteurs appropriés, le MEB permet de faire en plus de la microanalyse X ou analyse élémentaire locale [46].

IV.3. Tests catalytiques : La réaction d'hydrogénation du p-CNB

Les tests sur la réaction d'hydrogénation de p-CNB sont réalisés en phase liquide dans un réacteur parfaitement agité à double parois, à 40° C et à pression atmosphérique, avec un volume réactionnel de 400ml.

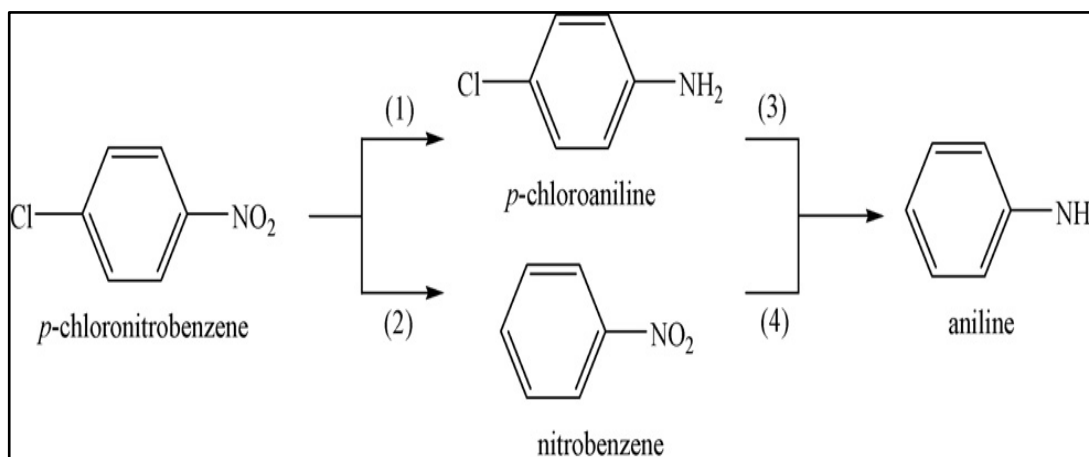


Figure 1 La réaction d'hydrogénation du p-CNB en p-CAN

Le réacteur est d'abord rempli avec le mélange constitué du solvant (méthanol), réactif (p-CNB) et du catalyseur (Pd/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 (H₂) est introduit avec un débit de 0,1 l/h. Le schéma du dispositif expérimental est illustré par la figure (2) ci-dessous.

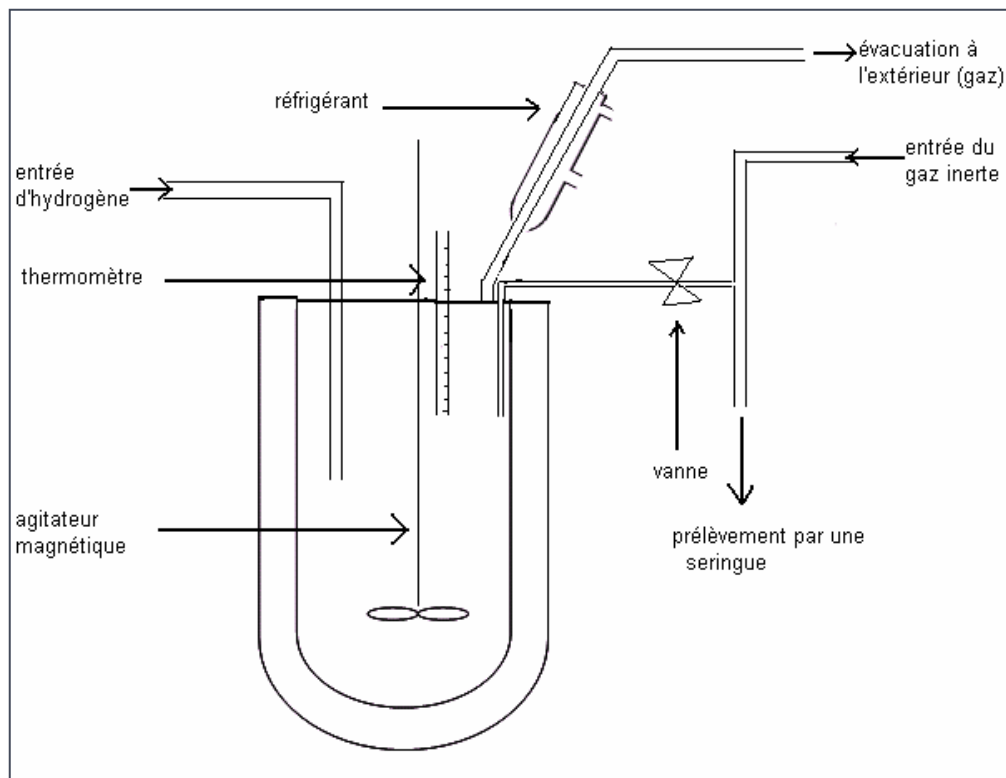


Figure 2 Schéma du dispositif catalytique

La cinétique est suivie par des prélèvements successifs. Les échantillons liquides sont prélevés à l'aide d'une seringue, et analysés par chromatographie en phase gazeuse.

IV.4. Analyse chromatographique à phase gaz (CPG) :

La chromatographie est une technique d'analyse qui repose sur les interactions entre une phase stationnaire et une phase mobile. Dans le cas de la chromatographie en phase gazeuse, la phase mobile est constituée d'un gaz vecteur en générale inerte, et de l'échantillon à analyser. La nature dès l'interaction entre la phase fixe et les différents composants de l'échantillon, ainsi que la programmation en température de la colonne, sont responsable du temps nécessaire pour que ces différents composés traversent la colonne. Cette durée est appelée temps de rétention.

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

Ce qui correspond bien au domaine de travail envisagé. Ils se calculent selon l'équation :[1]

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

Où :

C_i : concentration de constituant à doser ;

S_i : surface du pic du constituant à doser ;

C_{si} : concentration du standard interne ;

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

Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un CPG Shimadzu type GC 17 A muni. Le tableau suivant présente les caractéristiques ainsi que les conditions d'analyse Chromatographique.

Tableau 1 caractérisation du chromatographe et conditions opératoires

Caractérisation du chromatographe et	conditions opératoires	
Colonne capillaire	(FS-CW20M-CB-0.25)	
	Longueur	25 m
	Diamètre intérieur	0.25 mm
	Diamètre extérieur	0.38 mm
	Épaisseur de film	0.25 µm
	Température maximal	220 °C
Détecteur	FID	
Gaz vecteur	Hélium	
Programmation de la pression	Débit du gaz vecteur	15 µl/min

	vitesse	3 mPa /min
	Pression initiale	40 kPa
	Pression finale	80 kPa (isotherme 6min)
Programmation de température	Température de détecteur	220 °C
	Température de l'injecteur	200 °C
	Température initiale	40 °C (pendant 1 min)
	Température finale	200 °C (pendant 2 min)
	Vitesse	10°C/min

Les résultats de l'analyse chromatographique sont exploités en calculant pour chaque test réalisé le facteur de réponse.

Exemple de chromatogramme obtenu par ces conditions est présenté sur la figure suivante :

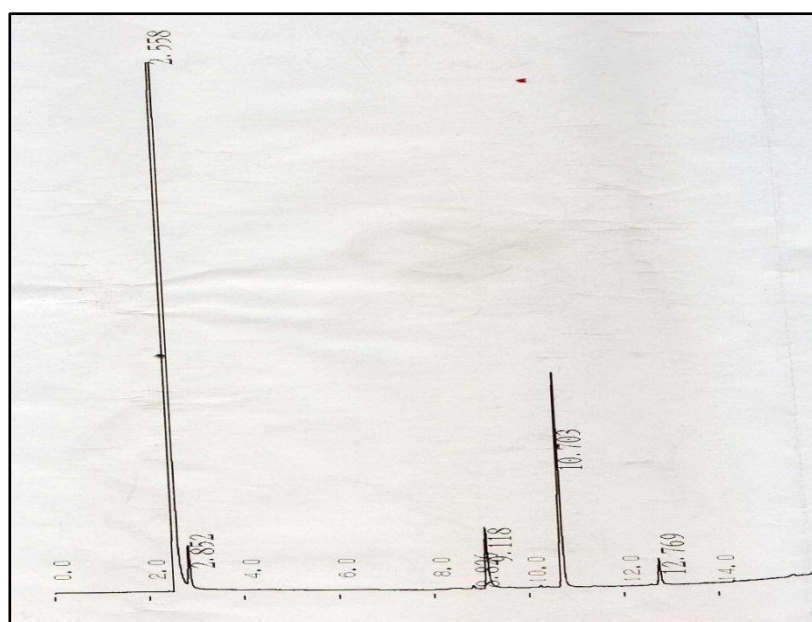


Figure 3 Chromatogrammes de la réaction d'hydrogénation de *p*-Chloronitrobenzène

Tableau 2 : Temps de rétention des différents produits.

Produit	Temps de rétention (min)
Méthanol	2,885
Toluène	2,852
p-Chloronitrobenzène	10,703
p-Chloroaniline	12,769
Aniline	9,118

IV.4.1. 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 [47] :

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

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

T = température absolue (K).

E_A = énergie apparente d'activation de la réaction de transformation de l'hydrocarbure (Cal /mol).

Pour déterminer les énergies apparentes d'activation des réactions, il faut réaliser des tests catalytiques à différentes températures et tracer le graphe.

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

La pente de la droite obtenue est alors $-E_A/R$, on accède ainsi à l'énergie apparente d'activation. L'ordre de la réaction d'hydrogénation par rapport au p-Chloronitrobenzène se détermine comme suit :

$$V = \frac{dC_{p-CNB}}{dt} = kC \iff \ln V = \ln K + n \ln C_{p-CNB}$$

Avec :

V = vitesse de réaction.

n = ordre de réaction.





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

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

IV.4.2. La diffusion externe :

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

Les paramètres opérationnels constants sont les suivants :

-  La masse du catalyseur 5 % Pd /C est de 0.1 g ;
-  La température de la réaction de 30°C ;
-  La concentration en réactif de 0.2 M ;
-  le volume de la solution de 400 ml.

IV.4.3. La diffusion interne :

Afin de vérifier l'absence de la diffusion interne, on opère avec différentes masses de catalyseur (0.05 g, 0.1 g, 0.15 g, 2g) avec une vitesse d'agitation (500 tr /min) correspondant aux meilleurs taux de conversion pour réduire au maximum la diffusion externe. Les autres paramètres opérationnels étant identiques au cas précédent.

1. Daniel CORNET, Catalyse hétérogène, l'Université de Caen et à l'École Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Caen CATALYSE et CONTACTS
 2. Fiches de la Division Catalyse de la Société Française de Chimie disponibles sur le site de la SFC : <http://www.sfc.fr/FichCataSFC>
 3. Boudart M., Djéga-Mariadassou G. (1982). La cinétique des réactions en catalyse hétérogène. Masson.
 4. Scacchi G., Bouchy M., Foucaut J.F, Zahraa O. (1996). Cinétique et catalyse. Technique et Documentation.
 5. Hélène Pernot, laboratoire de réactivité de surface, UMR 7609, UPMC
 6. ALIOUI H., thèse magister, UB, 2008.
 7. Rodriguez-reinoso F. 1998. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis.
 8. Rio S, Faur-Brasquet C, Le Coq L, Le Cloirec P. 2005. Structure Characterization and Adsorption Properties of Pyrolyzed Sewage Sludge. Environmental Science & Technology 39: 4249-4257.
 9. Colin-Cruz, A., Barrera-Diaz, C., Jiménez Maleon, M.C.M., Cheick Fall. 2003. Activated Carbon from Sewage Sludges, 4th European Congress of Chemical Engineering ECCE 4; Grenade, (Espagne); 21-25 Septembre.
 10. Wohler O., Von Sturm F., Wege E., Von Kienle H., Voll M. and Kleinschmidt P. 1986. in: W.Gerhartz (Ed.), Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry A5 VCH Weinheim 95.
 11. Bansal R.C., Donnet J.B. and Stoeckli F. 1988. Active Carbon, Marcel Dekker, New York.
 12. <http://fr.wikipedia.org/wiki/Alfa>
 13. Rédaction : christine CHENE ADRIANOR
 14. Ma Elena Fernandez Ibañez, thèse doctorat, université DE NEUCHÂTEL, 2002.
 15. Molecular Cell Biology, Second Edition. J Darnell, H. Lodish, D.Baltimore.1990, Scientific American Books, Distributed by W.H. Freeman and Company.
 16. Catherine AYRAL, thèse doctorat, université de Toulouse, 2009.
 17. Stoeckli, « Microporous carbons and their characterization: the present state of the art », Carbon 28-1, 1990, p 1-6)
 18. Stüber F, Font J, Fortuny A, Bengoa C, Eftaxias A, Fabregat A. 2005 Carbon materials and catalytic wet air oxidation of organic pollutants in wastewater. Topics in Catalysis 33: 3-50.
-

19. Baricot -Mendoza, M. 2008. Tailoring activated carbon as catalyst for catalytic wet air oxidation of phenol. Thèse de l'Université at Rovira i Virgili. EscolaTécnica Superior d'EnginyeriaQuímica(Espagne).
 20. Elena Fernandez Ibañez, thèse doctorat, UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL, 2002
 21. Manocha, S.M., «Porouscarbons», Sadhana, Vol. 28, 2003, pp.335-348.
 22. Serge DESPORTES, thèse doctorat, université de TOULOUSE, Année 2005
 23. Laurie BARTHE, thèse doctorat, L'UNIVERSITE DE TOULOUSE, Année 2007
 24. OUAFEK NORA, thèse MAGISTER, UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE, Année 2007
 25. D.Cournet, Technique de l'ingénieur, »genie des procédés, catalyse hétérogène », J 1250(1994)
 26. P.K.Gallaher,D.W.johnson, thermochim. Acta. , (1972).
 27. L.A.M Hermans and J.W GEUS, Preparation of catalysts II, Elsevier, Amsterdam,(1979), p.113.
 28. P.T. Anastas, M.M. Kirchoff, T.C.Williamson, Appl. Catal. A: Gen. 221 (2001) 3.
 29. M.M. Kirchoff, Resour. Conserv. Recycl. 44 (2005) 237
 30. G. Konnecker, A. Boehncke, S. Schmidt, Fresenius Environ. Bull. 12(2003) 589.
 31. YAN Xinhuan et al, Liquid-Phase Hydrogenation of Chloronitrobenzene to Chloroaniline over Ni-Co-B Amorphous Alloy Catalyst, Chin J Catal, 2006, 27(2): 119–123.
 32. A.Tidjani, these doctorat, 2001
 33. AL.AJI KHLID, these doctorat, université gofech feurer grlodle1990.
 34. V.P. Shmonina, Tr. Inst. Khim. Nank. Kaz SSR, 14, 75, (1966)
 35. Chunyu Xi, Haiyang Cheng, JianminHao, ShuxiaCai et FengyuZhao,Hydrogenation of o- chloronitrobenzene to o-chloroaniline over Pd/C in supercritical carbon dioxide, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 282 (2008) 80–84
 36. P.N. Rylander. M. Kilroy, V. Coven,Engelhard Ind. Tech. Bull, 6, 11-16. (1965).
 37. Pereira, M.F.R., Orfao, J.J.M. and.Figueiredo, J.L., «Influence of the textural properties of an activated carbon catalyst on the oxidative dehydrogenation ofethylbenzene», colloids and surfaces A, vol. 241, 2004, pp.165-171.
 38. J.R. Kosak, catalysis in organic synthesis, Academ. Press. Inc, 107-117, (1980).
 39. J.Wisniak and M.Kein, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev, 23, 40-50,(1984).
-

40. Bouchenafa-Saïb, N., Grange, P., Verhasselt, P., Addoun, F., Dubois, V., «Effect of oxidant treatment of date pit active carbons used as Pd supports in catalytic hydrogenation of nitrobenzene», *app. Catal*, vol. 286, 2005, pp. 167-174.
 41. Dubois, v., «Détermination des lieux de réaction lors de l'hydrogénation catalytique d'un dérivé nitroaliphatique modèle. Evidence du caractère bifonctionnel des catalyseurs au Pd/C», thèse de doctorat en sciences, université cathodique de Louvain, Belgique, 2000.
 42. Vordonis, L., Koutsoukos, P. G., Lycourghiotis, A., «Development of carriers with controlled concentration of charged surface groups in aqueous solutions : I. Modification of γ -Al₂O₃ with various amounts of sodium ions», *j. catal*, vol. 98, 1986 pp. 296-307.
 43. Bandosz, T. J., Jagiello, J. and Schwarz, J. A., « Comparison of methods to assess surface acidic groups on activated carbons», *Anal. Chem*, vol. 64, 1992, pp. 891-895.
 44. F. RSITANI ETA, « Infrared analysis of carbon blacks »; Annunziata, Messina, Italy, (1996).
 45. Oshida, K., Kogiso, K., Matsubayashi, K. and al, «Analysis of pore structure of activated carbon fibers using high resolution transmission electron microscopy and image processing», *j.mater.res*, vol. 10, 1995, pp. 2507-2517.
 46. Alieui H., *memoir de magister*, université Saad Dahlab Blida, 2008.
 47. Issaadi, R., «Comportement catalytique du palladium associé à des supports acides : utilisation de la montmorillonite pontée à l'alumine et au zirconium comme supports», thèse de doctorat, école nationale polytechnique, Alger, 2001.
-

ANNEXE

Tableau A.1 : Tableau récapitulatif du titrage de masse

Masse du CA (g)	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
PH (CAH ₃ PO ₄)	6,7	5,94	4,87	3,8	3,37	2,68	2,48	2,45	2,46	2,45
PH (CAC)	6,7	7,96	8,14	8,46	8,58	8,61	8,63	8,63	8,63	8,64

Tableaux B.1 Courbe d'étalonnage :

➤ **p-Chloronitrobenzène :**

C_{p-CNB} (N)	Surface
0,02	2079
0,05	2422
0,08	3893
0,1	9936

➤ **p-Chloroaniline :**

C_{p-CAN} (N)	Surface
0,02	
0,05	1445
0,08	1714
0,1	3085

➤ **Aniline**

C_{Aniline} (N)	Surface
0,02	838
0,05	4694

0,08	6440
0,1	11005

Tableau B.2 : Effet de l'agitation sur la réaction d'hydrogénation du p-CNB sur Pd/C

temps	[p-CAN]		
	300 tr/mn	150 tr/mn	100 tr/mn
0	0	0	0
10	0,01	0,0075	0,007
20	0,02	0,017	0,011
30	0,024	0,022	0,015
45	0,038	0,034	0,025
60	0,048	0,043	0,029
75	0,06	0,056	0,043
90	0,074	0,068	0,06
120	0,098	0,091	0,085
180	0,135	0,13	0,125

Tableau B.3 : Effet de la masse du catalyseur sur la réaction du p-CNB

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

Tableau B.4: Cinétique de réaction d'hydrogénation du p-CNB sur le catalyseur 5% Pd/CP (préparé)

Température : 30°C

temps	p-CNB	p-CAN	AN
0	0,2	0	0
10	0,195	0,004	0,001
20	0,185	0,013	0,002
30	0,175	0,021	0,004
45	0,15	0,038	0,012
60	0,14	0,04	0,02
75	0,12	0,05	0,03
90	0,091	0,074	0,035
120	0,061	0,098	0,041
180	0,035	0,12	0,045

Tableau B.5 : la cinétique d'hydrogénation du p-CNB sur catalyseur commercial 5Pd/C.

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

Tableau B.6 : Effet de la température du catalyseur préparé 5Pd/CA sur la réaction du p-CNB

Température : 40°C

temps	p-CAN	p-CAN	AN
0	0,2	0	0
10	0,194	0,005	0,001
20	0,183	0,015	0,002
30	0,175	0,02	0,005
45	0,15	0,038	0,012
60	0,14	0,04	0,02
75	0,125	0,05	0,025

90	0,09	0,08	0,03
120	0,061	0,104	0,035
180	0,025	0,135	0,04

Température : 50°C

temps	p-CNB	p-CAN	AN
0	0,2	0	0
10	0,194	0,005	0,001
20	0,183	0,015	0,002
30	0,175	0,03	0,006
45	0,15	0,04	0,011
60	0,14	0,05	0,021
75	0,125	0,07	0,025
90	0,09	0,085	0,03
120	0,061	0,11	0,03
180	0,025	0,15	0,04

Tableau B.7 : Effet de la température du catalyseur commercial 5Pd/CA sur la réaction du p-CNB

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

Exemple du Calcul de la sélectivité :

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

Où

C_{p-CAN} : concentration du p-CAN

C_{AN} : concentration de l'aniline

Exemple du calcul de la conversion :

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

Où

C_i : concentration du réactif

C_i : concentration du réactif initiale