



**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET
POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DE BLIDA-1**

**FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES**

**MEMOIRE
PRESENTE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE
MASTER EN GENIE DES PROCÉDES**

Option : TECHNOLOGIE DES MATERIAUX

**Etude de nature du support carboné sur propriétés
catalytiques des métaux déposés dans la réaction
d'hydrogénation du p-chloronitrobenzène**

Réalisé par :

ROUIHA MED ALI

Encadré par :

M^{me}. BOUCHENAFI N-SAIB

Octobre 2014

Dédicaces

Tout d'abord je remercie mon Dieu tout puissant pour toutes les bénédictions.

&

Je tiens à faire un dédicace exceptionnelle pour une personne qu'elle est la plus chère au monde ma mère. Tu m'as tellement donné aussi que je n'ai pas assez de mots pour t'exprimer, tout d'abord ma reconnaissance et ma plus profonde tendresse.

Je dédie aussi ce modeste travail à mon père, je veux dire que tu es l'homme que j'aime le plus au monde je prie Dieu le tout puissant de vous garder au près de nous et de vous donner la santé et la force pour terminer jusqu'au bout.

A mes chers frères

A mes chères sœurs

A mes amis

A tous ceux que j'aime et qui m'aime et toute la promotion de master

« TM » Octobre 2014.

Med Ali

Remerciements

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Melle MADANI NESSRINE pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et de m'avoir permis de préparer mon master dans les meilleures conditions. Je tiens à le remercier tout particulièrement pour tous ses efforts et pour le soutien qu'il m'a témoigné tout au long de cette étude placée sous sa direction.

Je tiens également à exprimer tous mes sincères remerciements à madame N.BOUCHENAFSA-SAIB, maitre de conférences à l'université de Blida pour avoir co-dirigé ce mémoire. Ses compétences scientifiques, ses encouragements dans mes moments de doute et la confiance qu'elle m'a accordée m'ont permis de mener à bien ce travail. Je tiens encore à lui exprimer ma profonde gratitude pour son aide et tous ses précieux conseils.

J'adresse mes sincères remerciements aux membres de jury d'avoir accepté de m'honorer de leurs présence pour juger ce travail.

Je tiens également à remercier tout le personnel, techniciens et administrateurs de l'université de Blida.

Sommaire

Liste Des Figures

Les Abreviations

Résumé

Introduction générale 1

Chapitre I : Generalite sur le Catalyseur

I.1. Définition de la catalyse et d'un catalyseur 3

I.2. Types de catalyses 4

I.2.1. Catalyse homogène 4

I.2.2. Catalyse hétérogène 4

I.3. Efficacité..... 4

I.4. Choix d'un catalyseur hétérogène..... 4

I.5. Critères de choix 5

I.5.1. L'activité 5

I.5.2. La sélectivité..... 5

I.5.3. La stabilité 6

I.6. Contraintes..... 6

I.7. Fonctionnement d'une réaction de catalyse hétérogène 7

Chapitre II : Charbon Actif

II.1. Origine du charbon actif..... 8

II.2. Le choix d'Alfa comme matière première..... 8

II.2.1. L'aspect économique..... 9

II.2.2. Les compositions chimiques de l'Alfa 9

II.3. Propriétés physico-chimiques et caractérisations 10

II.3.1. Propriétés texturales 10

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.5. Applications..... 14

II.5.1. Support catalytique..... 15

II.5.2. Catalyseur 15

II.6. Préparation de catalyseur supporté..... 16

II.6.1. Les méthodes par précipitation..... 16

II.6.2. Les méthodes par imprégnation.....	17
II.7. Avantages du charbon actif en catalyse.....	19
Chapitre III : Reaction d'hydrogenation du para-chloronitrobenzene	
III.1. L'hydrogénation catalytique.....	20
III.2. Mécanisme réactionnel de la réaction d'hydrogénation du para-chloronitrobenzène....	20
III.3. Influence de Choix des catalyseurs dans la réaction d'hydrogénation.....	21
Chapitre IV : Methodes et Techniques Experimentales	
IV. Preparation et caracterisation des supports et catalyseurs	24
IV.1. Préparation des catalyseurs supportés sur le charbon actif	24
IV.2. Préparation des catalyseurs de (Nickel, cobalt.....) déposés sur charbon actif.....	26
IV.2.1. Préparation par précipitation.....	26
IV.3. Caractérisation physico-chimique des charbons actifs préparés.....	26
IV.3.1. Diffraction des rayons X.....	27
IV.3.2. Dispositif expérimental.....	28
IV.4. Méthodes envisagées matériels utilisés	29
IV.4.1. Tests catalytiques : La réaction d'hydrogénation du p-CNB.....	29
IV.4.2. Mode opératoire.....	29
IV.5. Analyse chromatographique à phase gaz (CPG).....	30
Chapitre V : résultat et discussion	
V.1. Caractérisation par Diffraction des rayons X.....	32
II.2. Réaction d'hydrogénation du p-CNB.....	32
II.2.1. Cinétique de réaction d'hydrogénation du parachloronirobenzène.....	33
V.2.2. Effet du support carboné sur la cinétique de réaction	34
V.2.3. Effet de la charge du Ni sur la cinétique de réaction.....	34
V. 2.3. Effet de la concentration en p-CNB sur la cinétique de la réaction	36
V.2.4. Effet du catalyseur monométallique et bimétallique sur la cinétique de la réaction.	37
Conclusion générale	40
Annexe	
Référence et bibliographie	

Les abréviations

Les abréviations

CAN : Chloroaniline.

p-CNB : para-chloronitrobenzène

Co : Cobalt.

Ni : Nickel.

p-CAN : para- chloroaniline.

H₃PO₄ : Acide phosphorique.

CAC : Charbon actif commercial.

CAP : Charbon actif préparé à base d'alfa.

Introduction générale

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 le procédé d'hydrogénation catalytique de la production de la parachloroaniline en raison de la déshalogénéation.

Les catalyseurs de métaux nobles présentent une bonne performance catalytique même dans des conditions de réaction douces, en particulier des catalyseurs au palladium et au platine. 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.

L'objectif recherché dans ce mémoire étant de préparer des catalyseurs Co et Ni supportés sur charbon actif commercial et charbon actif préparé. Ces catalyseurs sont testés dans la réaction d'hydrogénation du para-chloronitrobenzène (p-CNB). Afin de mettre en évidence ses performances catalytiques.

Les résultats permettront de cerner les alliages, les plus appropriés pour la mise au point de la réaction.

Ce travail comprend quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une large revue bibliographique concernant l'étude généraliste sur le catalyseur.

Dans le deuxième chapitre, nous présenterons la préparation du charbon actif par activation chimique, ainsi que le catalyseur supporté.

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

Intrduction générale

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

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

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire avait pour objectif l'étude des propriétés catalytiques des métaux Ni et Co déposés sur charbons actif commercial et préparé à partir de l'Alfa dans la réaction d'hydrogénation du p-chloronitrobenzène.

Au terme de ce travail, il a été montré que l'alfa présente un excellent potentiel comme précurseur, pour la préparation de charbons actifs. Ce dernier a été employé comme support catalytique au nickel et au cobalt dans la réaction d'hydrogénation du para-chloronitrobenzène en para-chloroaniline.

Des catalyseurs mixtes, (2Co-3Ni)/CAP et catalyseurs 5Ni/CAC, 5Ni/CAP, 3Ni/CAC, 3Ni/CAP, 3Co/CAP ont été synthétisés et leur activité catalytique a été testée dans la réaction d'hydrogénation du para-chloronitrobenzène. L'effet des ajouts est mis en évidence. Il a été montré que :

Le catalyseur 5Ni/CAP est plus actif que 3Ni/CAP. Toutefois la réaction demeure sélective vis-à-vis au para-chloroaniline dans tous les cas.

Le catalyseur monométallique 5Ni/CAP, conduit à une réaction d'hydrogénation plus rapide comparé au catalyseur bimétallique (2Co-3Ni)/CAP.

Références

Conclusion

Annexe

Introduction

Chapitre I

Generalité des catalyseurs

Chapitre II

Charbon actif

Chapitre IV

Partie

Expérimentale

Chapitre III
Reaction
d'hydrogenation
du par
chloronitrobenzene

Chapitre V

Résultat et discussion

Introduction

Le terme catalyse a été désigné par Berzelius en 1835 pour désigner l'ensemble des effets chimiques produits par les catalyseurs. On appelle catalyseurs toute substance qui accélère la vitesse d'une réaction chimique sans apparaître dans les produits finaux. [1].

La catalyse est donc une branche de la cinétique chimique qui d'une façon plus générale, étudie l'influence de tous les facteurs physiques ou chimiques déterminant les vitesses de réaction.

I.1. Définition de la catalyse et d'un catalyseur

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

Le catalyseur est une substance qui modifie la vitesse d'une réaction chimique sans être transformée par la réaction. Les enzymes qui font partie des catalyseurs les plus puissants, jouent un rôle essentiel dans les organismes vivants sans détruire la matière organique.

Le catalyseur modifie uniquement la vitesse (cinétique) de la réaction, et n'agit pas sur l'équilibre thermodynamique. Dans le cas d'une réaction thermodynamique possible, on obtient les mêmes produits et dans la même proportion avec ou sans catalyseur. A la fin de la réaction, on récupère intégralement le catalyseur.

I.2. Types de catalyses

I.2.1. Catalyse homogène

Par définition, une catalyse est dite homogène lorsque la phase du catalyseur est identique à celle des réactifs. Le catalyseur se combine avec l'un des réactifs pour former un composé intermédiaire qui réagit plus rapidement avec le ou les autres réactifs.

I.2.2. Catalyse hétérogène

Un catalyseur dont la phase est différente de celle des réactifs est dit hétérogène, ou de contact, sont les plus utilisés dans l'industrie.

Le catalyseur dont la phase est différente de réactifs est dit hétérogène ou de contact sont les plus utilisés dans l'industrie.

Le catalyseur étant généralement métallique (donc solide), la caractéristique principale de ces composés est de présenter une surface très poreuse ce qui leur confère une importante capacité d'absorption des molécules de gaz ou de liquide.

I.3. Efficacité

A force d'usage, les catalyseurs hétérogènes accusent la formation de dépôts qui diminuent leur efficacité dans de nombreux cas pour régénérer ces catalyseurs il suffit de les exposer à de très hautes températures. Ce n'est malheureusement pas possible avec les catalyseurs de véhicules à moteur, car il s'agit de catalyseurs métalliques dont la température de fusion est inférieure à celle de leur régénération.

I.4. Choix d'un catalyseur hétérogène

Le catalyseur à utiliser pour réaliser une transformation est un solide complexe, comportant au moins une phase active et un support ses caractéristiques doivent répondre à tout un ensemble de conditions indiquées en dessous.

En premier lieu viennent les caractéristiques chimiques. L'activité du catalyseur est exprimée par la vitesse spécifique, ou par la vitesse intrinsèque. Le catalyseur doit aussi être sélectif et ses propriétés doivent rester stables en cours de fonctionnement. Cependant il se désactive progressivement et il faut le régénérer périodiquement, le catalyseur doit pouvoir résister aux cycles de régénération.

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

Les caractéristiques mécaniques, résistance à l'écrasement, à l'attrition aux variations de pression.

Les considérations de prix de revient conduisent à éviter le recours à des constituants rares et chers, ou à des formules catalytiques dont l'élaboration est longue et complexe [2].

I.5. Critères de choix

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

I.5.1. L'activité

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

I.5.2. La sélectivité

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

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

I.5.3. La stabilité

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

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

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

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

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

- ✓ le prix de revient
- ✓ la reproductibilité.

I.6. Contraintes

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

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

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

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

I.7. Fonctionnement d'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.
- l'absorption des produits.
- la diffusion des produits hors de la surface.

La 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 des 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.

Introduction

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

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

Les charbons actifs sont composés essentiellement de matière carbonée à structure poreuse. De part, cette porosité, la surface développée par le charbon actif est énorme, un gramme de charbon actif présente une surface interne pouvant atteindre plus de $1500\text{m}^2/\text{g}$ [3,4] et cette caractéristique unique est responsable de ses propriétés d'adsorption [5]. Ils sont aussi complexes et hétérogènes aussi bien au niveau structural, qu'au niveau de leurs compositions.

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 économique, le bois, la houille, la lignine, les résidus pétroliers et la coque de noix de coco, sont principalement les plus utilisés.

❖ Alfa

Alfa (Halfa) est une graminée largement distribué dans les zones arides et semi et arides, en Afrique du Nord-Ouest et au 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 du papier [6].

II.2. Le choix d'Alfa comme matière première

L'Alfa a été choisi comme matière première pour deux raisons :

II.2.1. L'aspect économique

Puisque l'Algérie possède une grande nappe alfatique, son coût est donc très bas, ce qui représente un avantage pour la fabrication d'une nouvelle génération du charbon actif à un faible coût avec des propriétés remarquables. C'est dans ce contexte que le sujet de notre travail s'inscrit.

II.2.2. Les compositions chimiques de l'Alfa

La paroi cellulaire de l'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 μ m. Les fibres sont constituées de cellulose (entre 53 et 57%) qui sont la matière principale de renforcement [7].

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. [8].

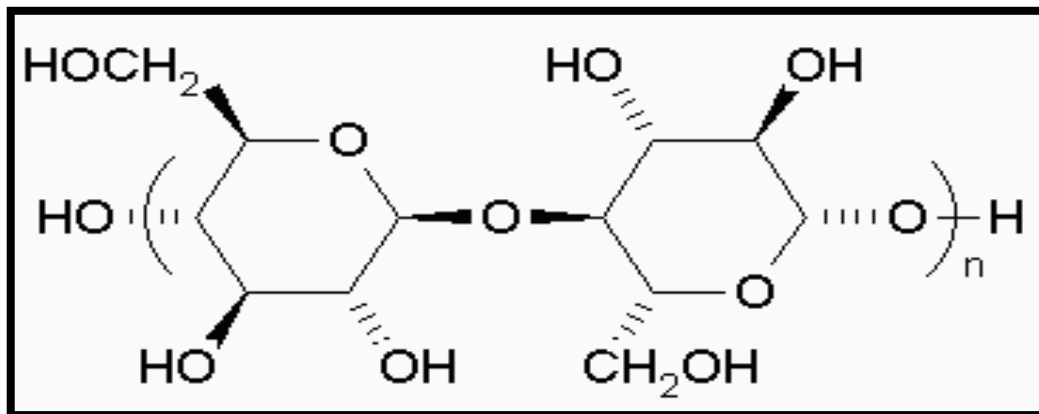


Fig.II.1. Représentation schématique d'une liaison β (1 \rightarrow 4) du glucose (cellulose)

Hemicellulose : constituée d'environ de 50 unités de sucres simples (le xylane est le majoritaire) liés par des liaisons β (1 \rightarrow 4) glucosidiques l'Hemicellulose est liée à la cellulose par des liaisons d'Hydrogène.

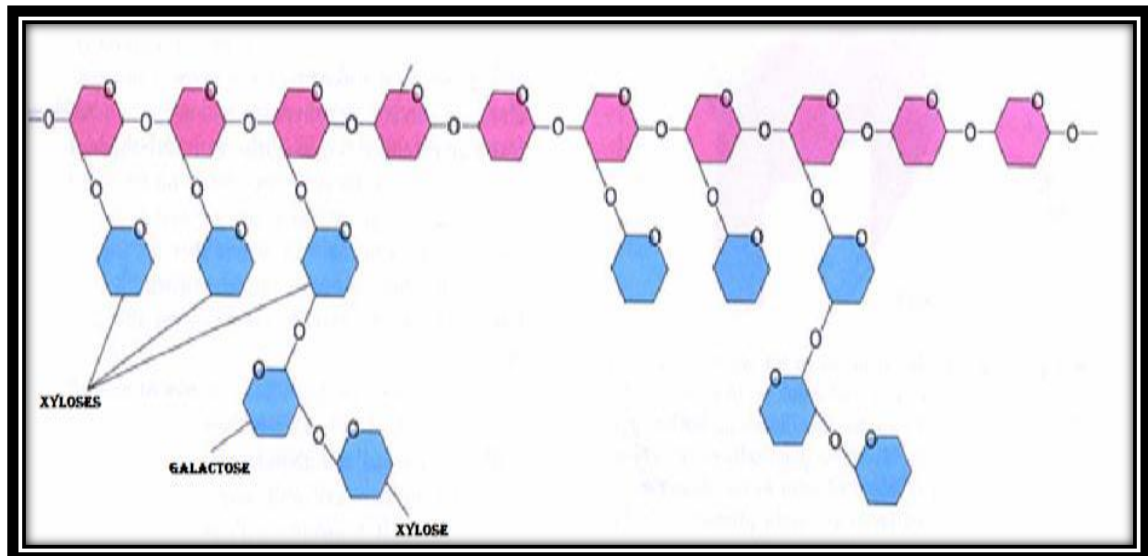


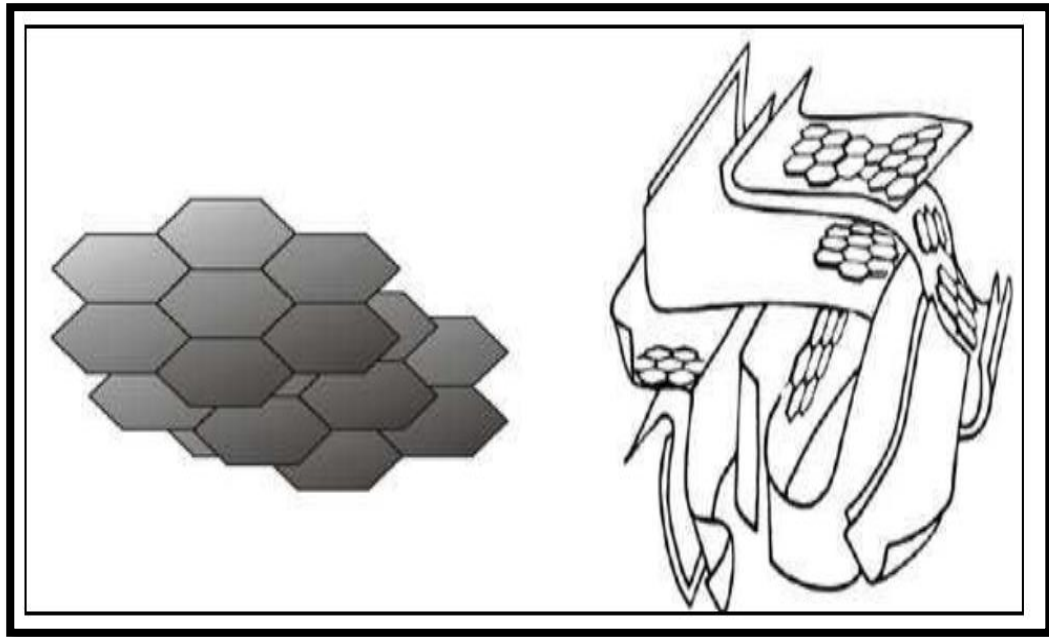
Fig.II.2. structure de l'hémicellulose (Les unités de glucose sont représentées En rose et quelques exemples de bifurcations des différents sucres en bleu)

II.3. Propriétés physico-chimiques et caractérisations

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

II.3.1. 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) [9], composés d'empilement de graphènes (Figure II.a). L'ordre dans lequel les graphènes sont empilés est moins parfait que dans le cas du graphite (Figure II.b)



(a)

(b)

Fig.II.3. Représentations d'un modèle d'USB (a) et d'une microstructure de charbon actif

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 ϕ $p < 2$ nm), des mesopores ($2 < \phi$ $p < 50$ nm) et des macropores (ϕ $p > 50$ nm).

Ce sont ces propriétés texturales qui confèrent au charbon ses capacités d'adsorbant de multiples espèces chimiques [10]. 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.3.2. Propriétés chimiques

II.3.2.1. 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 gazification intervenant au cours de l'activation et peut être aussi à l'origine des propriétés catalytiques du charbon en oxydation des polluants [11]. Le taux de cendres est obtenu par mesure de la masse de résidu solide après la 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 l'analyse chimique de la solution correspondante (torche à plasma couplée à la spectrométrie de masse ou spectrométrie d'émission optique, spectrométrie d'absorption atomique...). Il existe d'autres techniques qui analysent directement le solide, en l'occurrence la spectrométrie de fluorescence X.

L'hydrogène et les hétéroatomes présents (O, N, S...) sont à l'origine des 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 mesuré par l'analyse des gaz émis lors de la combustion ou pyrolyse du charbon. Tandis que l'élément oxygéné est déterminé par différence.

II.4. Procèdes de fabrication du charbon actif

II.4.1. 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 une 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 [12]. 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 [13].

II.4.2. 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.4.2.1. L'activation physique

L'activation physique consiste en une oxydation du charbon à haute température (800°C à 1000°C) à l'aide d'un agent faiblement oxydant 24 à 72 heures. Les réactifs gazeux principalement utilisés sont l'air, la vapeur d'eau ainsi que le dioxyde de carbone. Tous ces gaz peuvent être employés seuls ou en mélange. Dans ce processus, les matières désorganisées carbonées obstruant les pores sont éliminées par la réaction suivante :

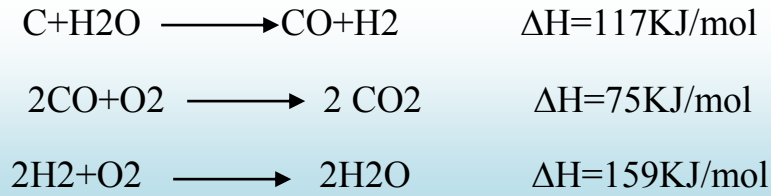


Fig.II.4. réaction types rencontrées lors l'activation physique [14].

Le contrôle de la température est un paramètre important car au dessus de 1000°C, la réaction engendre une dégradation du matériau. En revanche, en dessous de 800°C la réaction est trop lente ou incomplète et donc économiquement non recommandée. Généralement, les charbons actifs produits par cette activation physique présentent une structure poreuse fine (pores étroits) [15].

II.4.2.2. 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 un déshydratant ($ZnCl_2$, H_3PO_4 , $KOH...$) [15]. 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 poly-dispersé : 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.5. Applications

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

de nombreuses réactions incluant hydrogénation, oxydation, halogénéation, hydratation, isomérisation et polymérisation [16].

II.5.1. Support catalytique

La grande surface spécifique et la large distribution des pores du charbon actif favorisent une bonne dispersion du métal qui est généralement associée à une activité catalytique élevée. En ce qui concerne ses propriétés chimiques, même si le charbon actif est considéré comme un matériau inerte par rapport aux autres supports catalytiques tels que la silice ou l'alumine [17], sa surface possède des sites actifs qui le rendent moins neutre qu'il n'y paraît. Ils sont situés au niveau des défauts ou des extrémités de la structure graphitique ou sont constitués les groupes fonctionnels résultant de la présence d'hétéroatomes constitués principalement d'oxygène et d'azote.

Le charbon actif est utilisé comme supports de métaux nobles (Pd, Pt, Ru, Rh, Ir, Au), d'oxydes métalliques (oxydes de Cu, Fe, Mo, Ni, Ce) ou bimétalliques. Il existe de nombreux exemples d'applications de ces catalyseurs supportés sur les charbons [18-19].

DEPONT et MATTEY [20] ont pu développer l'hydrogénation sélective du CFC-12 (un principal gaz réfrigérant destructeur de la couche d'ozone) en utilisant Pt/C et d'autres catalyseurs.

LEMAIGNEN et TONG [21] ont étudié les performances des catalyseurs Pd bimétalliques supportés sur charbon actif pour la réduction des nitrates dans le milieu aqueux. La pollution de l'eau avec des ions nitrates est un problème très répandu provenant du développement de l'agriculture et de l'industrie. La réduction catalytique des nitrates à l'azote est un procédé prometteur pour l'élimination des nitrates de l'eau sans les inconvénients des méthodes conventionnelles. Des catalyseurs Pd-In et Pd-Sn ont été testés pour des concentrations de plus de 1000 ppm des ions nitrates dans un milieu acide et dans un milieu presque neutre. Les charbons actifs font preuve d'une activité similaire aux catalyseurs supportés sur des oxydes de métaux.

II.5.2. Catalyseur

Les articles qui décrivent l'utilisation du charbon actif comme catalyseur sont de plus en plus importants, mais ils sont loin d'être aussi nombreux que ceux de son utilisation comme support catalytique. La revue de COUGHLIN [22] illustre l'effet

catalytique du charbon actif dans la sélectivité des réactions d'hydrogénation par l'action d'oxydation et de réduction pour la polymérisation et la chloration.

Les plus importantes applications industrielles du charbon comme catalyseur sont la production du phosgène et l'oxydation des gaz nocifs tels que SO_2 , NO et H_2S dans la dépollution d'air [23]. Son application à des réactifs liquides est plus récente [24].

En 1998, Fortuny et coll. ont proposé d'utiliser le charbon actif en tant que catalyseur direct d'oxydation du phénol en voie humide. Les résultats obtenus en réacteur batch et en lit fixe se sont révélés très prometteurs, en particulier en comparaison avec l'oxyde de cuivre couramment employé. L'oxydation du phénol et des composés phénoliques sur charbon actif a ensuite été largement étudiée [25-26].

II.6. Préparation de catalyseur supporté

II.6.1. 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 [27]. 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 [11]. Ce phénomène peut être évité par un ajout contrôlé de base avec une bonne agitation du milieu [28].

La Co-précipitation consiste à dissoudre différents sels métalliques, en proportion stoechiométrique, généralement dans l'eau, puis à faire précipiter les cations métalliques par l'addition d'un agent de précipitation tel que : l'acide oxalique, ou l'ammoniaque [29].

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 , NH_4OH , NaHCO_3).

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 [30].

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.

II.6.2. 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 [31]. L'utilisation de catalyseurs permet d'accélérer la vitesse de réaction, parfois même d'en 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 en 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.6.2.1 Technique d'imprégnation en voie sèche en lit fluidisé

Ce procédé est couramment utilisé pour réaliser l'opération d'enrobage de particules poreuses ou non poreuses. 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 lit fluidisé seront présentées puis s'ensuivent les caractéristiques de la pulvérisation d'un liquide sur un lit de particules fluidisées.

II.6.2.2. 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) [32].

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

II.6.2.3. Fluidisation du support

Les particules du support, qui peuvent être poreuses ou non poreuses et avoir des tailles comprises entre $10\mu\text{m}$ et quelques mm, sont mises en fluidisation par un courant ascendant 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.6.2.4. 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 liquides est réalisé à l'intérieur du lit (figure II.5.).

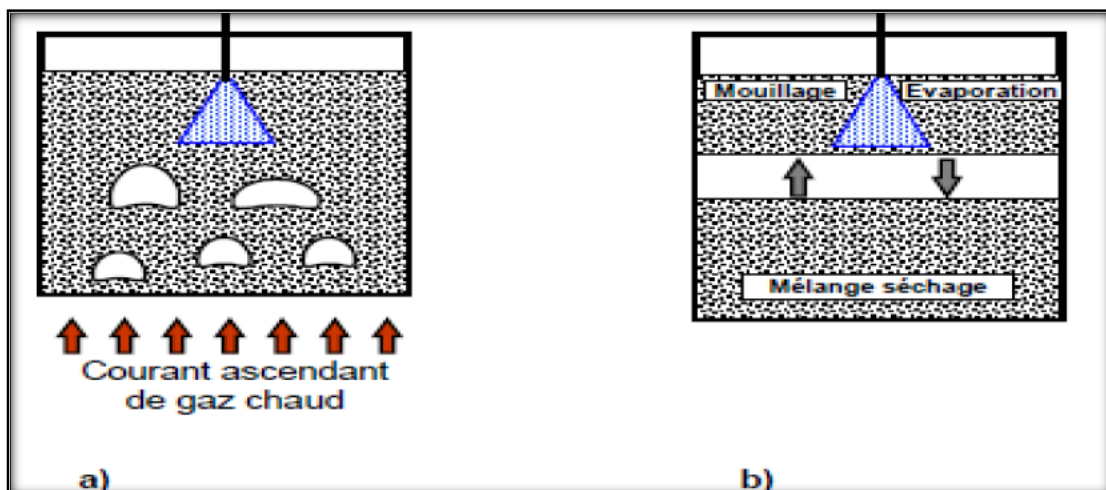


Fig. II.5 : Procédé d'imprégnation par voie sèche.

II.6.2.5. 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 [31].

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 [32].

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.7. Avantages du charbon actif en catalyse

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

Introduction

La catalyse joue un rôle important dans le développement de la production chimique et augmente la vitesse d'une réaction de manière sélective [33,34].

Les amines halogénées sont largement utilisées comme intermédiaires dans la fabrication des pesticides, d'herbicides, des pigments, des produits pharmaceutiques et cosmétiques [35].

III.1. L'hydrogénation catalytique

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

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

La méthode principale de préparation de chloroaniline (CAN) est la réduction de p-chloronitrobenzène (p-CNB), soit avec des sulfures et du fer ou par hydrogénation catalytique en utilisant un métal noble comme catalyseur [36].

III.2. Mécanisme réactionnel de la réaction d'hydrogénation du para-chloronitrobenzène

Le Figure.III.2. Présente les voies possibles proposées lors de la réaction d'hydrogénation du p-CNB [37,38]. La rentabilité économique dépend beaucoup de la sélectivité du catalyseur. En effet l'hydrogénation des halo-amines aromatiques en halo-anilines correspondantes sur des catalyseurs à base de Pt, Pd, Co, Ni et Rh est toujours accompagnée d'une réaction de déshalogénéation. Comme les montres le schéma 3.3 deux réactions possibles peuvent avoir lieu, soit l'hydrogénation du groupe NO₂et/ou la déshalogénéation.

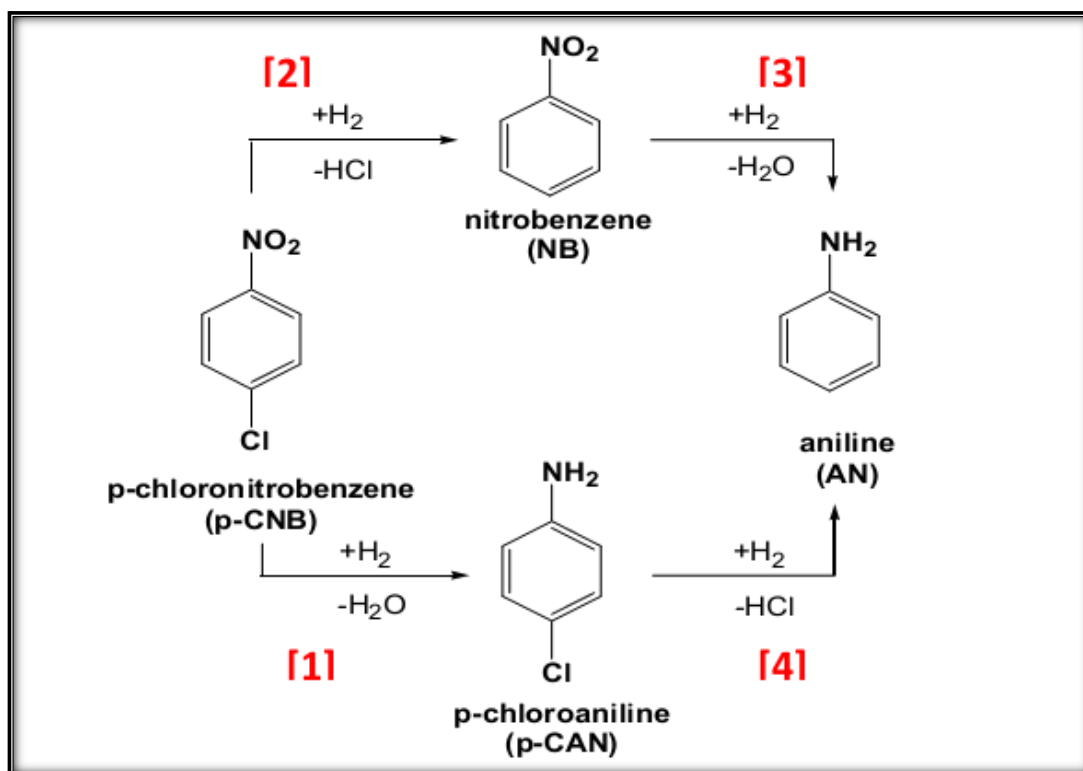


Fig. III.2 : Différentes voies possible de la réaction d'hydrogénation du p-chloronitrobenzène.

Pour obtenir une meilleure sélectivité en p-CAN, il est nécessaire de minimiser la probabilité des voies (2), (3) et (4) de sorte à ce que la réaction se fasse sélectivement selon la voie (1). Donc la production de p-CAN est un processus complexe puisque la réduction du groupe NO_2 s'accompagne de la déshalogénéation des dérivés chlorobenzène conduisant à la formation de l'aniline. C'est pour ces raisons que de nombreux catalyseurs ont été proposés pour réduire la possibilité de déshalogénéation et augmenter la sélectivité en p-CAN [39-40].

III.3. Influence de Choix des catalyseurs dans la réaction d'hydrogénation

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

✓ **La nature du métal :** représente l'un des principaux paramètres ayant une action directe sur l'activité catalytique, la réactivité des intermédiaires et par suite sur la sélectivité en produit désiré.

✓ **Le type de catalyseur** : habituellement les métaux nobles sont supportés ou bien utilisés en poudres fines (Pd, Pt, Co ou PtO₂). Le nickel est sous forme squelettique ou supporté sur silice et le cuivre, supporté sur chromite.

✓ **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.

✓ **La teneur en métal** : pour les métaux supportés, une valeur standard est de 5% en masse.

✓ **Le type de support** : c'est le charbon actif qui est le plus répandu. Les alumines, silices ainsi que CaCO₃ et BaSO₄ peuvent être utilisés.

Les ajouts métalliques et non- métalliques.

❖ **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 [41]. Ont étudié la réaction d'Hydrogénation de p-chloronitrobenzène (p-CNB) en p-chloroaniline (p-CAN) sur Pd/C dans le dioxyde de carbone la pression supercritique (CO₂) à 308 K. Ils ont déterminé 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 détectée, l'effet des conditions utilisé sur la sélectivité des produits, la sélectivité de (p- CAN) à pression de CO₂ de 8 à 13MPa.

RYLANDER et coll [42] . 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-CAN).

PEREIRA et coll [43]. 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.

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 lavées à l'eau distillée, puis séchées dans une étuve à 110°C pendant 24 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

IV.1.1.2.1. Activation de l'Alfa à l' H_3PO_4 [44]

Dispositif expérimental

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 5g d'Alfa pour 10 ml d' H_3PO_4 . L'activation est effectuée dans un ballon à reflux à 80 °C pendant 3 h.

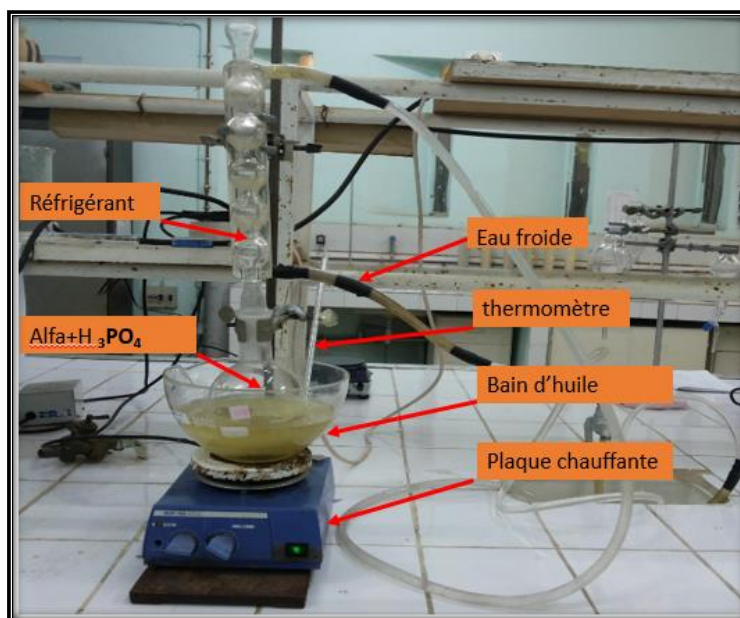


Fig. IV.1 : Montage du prétraitement de l'Alfa avec l' H_3PO_4 .

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.

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.

Dispositif expérimental

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.

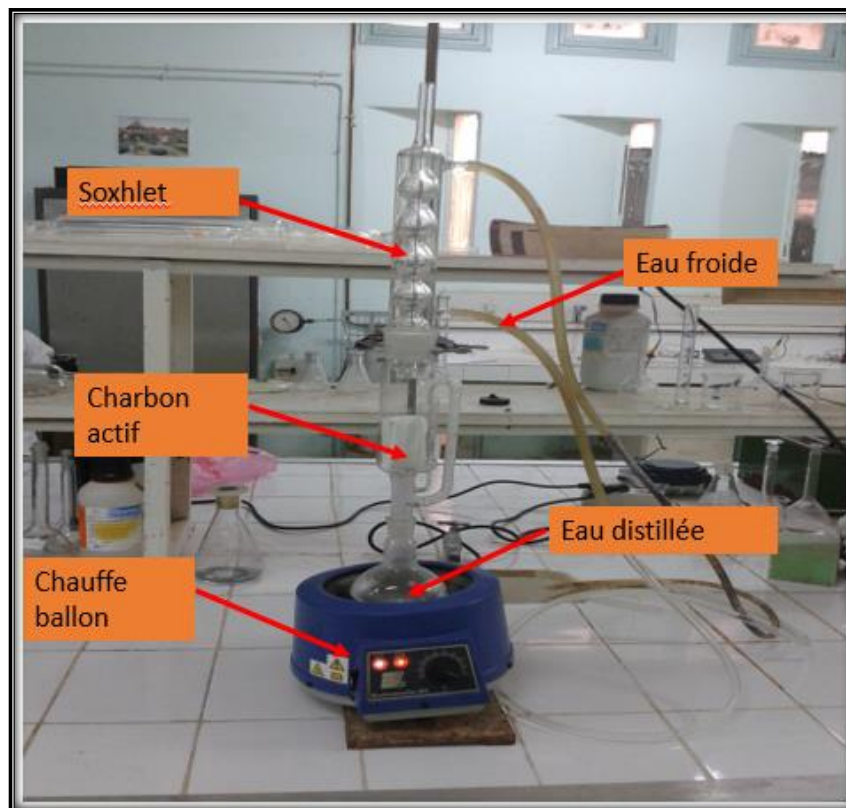


Fig. IV.2 : Représentation du lavage charbon actif à base d'alpha.

2. Enfin le charbon actif obtenu est séché dans l'étuve à 90°C.

IV.2. Préparation des catalyseurs de (Nickel, cobalt.....) déposés sur charbon actif**IV.2.1. Préparation par précipitation [45]****IV.2.1.1. Préparation des catalyseurs par précipitation**

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

IV.2.1.1.1. Les catalyseurs monométalliques

Une quantité donnée de $[\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{CO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ est dissoute dans 10 ml d'acide chlorhydrique à 10 % de telle sorte à préparer un catalyseur à 5 % de (Nickel, cobalt). La solution est ensuite ajoutée à un volume de 15 ml d'eau distillée contenant la quantité correspondante de charbon commercial et charbon actif Alfa. Le pH de la solution est compris entre 0 et 3. Après une agitation de 15 min, on ajoute le NaOH goutte à goutte, le pH doit être supérieur à 10 pour que le (Nickel, cobalt) ionique précipite. Les particules précipitantes se déposent alors sur le charbon actif. On ajoute 2 ml de formaldéhyde en maintenant l'agitation pendant 1 h. Afin de réduire l'hydroxyde sous sa forme métallique. Enfin on chauffe à 90 °C pendant 25 min afin d'éliminer le chlore restant [46], la suspension est rapidement refroidie. Le pH est ajusté à 5 par de l'acide chlorhydrique pour neutraliser les ions de sodium. Enfin, on filtre le précipité et on le lave avec de l'eau distillée.

On répète la même méthode pour (3% Ni/C) charbon actif commercial et charbon actif Alfa.

IV.2.1.1.2. Les catalyseurs bimétalliques

Une quantité donnée de $[\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ avec $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{CO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ est dissoute dans 10 ml d'acide chlorhydrique à 10 % de telle sorte à préparer un catalyseur à 3% Nickel avec 2% de cobalt. La solution est ensuite ajoutée à un volume de 15 ml d'eau distillée contenant la quantité correspondante de charbon actif Alfa. Le pH de la solution est compris entre 0 et 3. Après une agitation de 15 min, on ajoute le NaOH goutte à goutte, le pH doit être supérieur à 10 pour que Nickel avec cobalt ionique précipite. Les particules précipitantes se déposent alors sur le charbon actif. On ajoute 2 ml de formaldéhyde en maintenant l'agitation pendant 1 h. Afin de réduire l'hydroxyde sous sa forme métallique. Enfin on chauffe à 90 °C pendant 25 min afin d'éliminer le chlore restant [46], la suspension est rapidement refroidie. Le pH est ajusté à 5 par de l'acide chlorhydrique pour neutraliser les ions de sodium. Enfin, on filtre le précipité et on le lave avec de l'eau distillée.

On repete le meme methode pour (2% Ni - 3% Co)/C de charbon actif alfa.

IV.3. Caractérisation physico-chimique des charbons actifs préparés

IV.3.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse non destructrice des solides sous forme de poudre basée sur la loi Bragg [47], elle constitue Tune des techniques les plus utiles et les plus répandues pour l'identification des phases cristallisées dans un système catalytique et permet même d'évaluer la taille moyenne des cristallites.

IV.3.1.1.Principe de la méthode

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

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

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

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

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

n : l'ordre de la diffraction.

IV.3.1.2.La loi de Debye-Scherrer

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

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

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

K : constante égale à 0.9.

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

θ : angle de Bragg.

λ : longueur d'onde du rayonnement en \AA .

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

IV.3.2. Dispositif expérimental

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

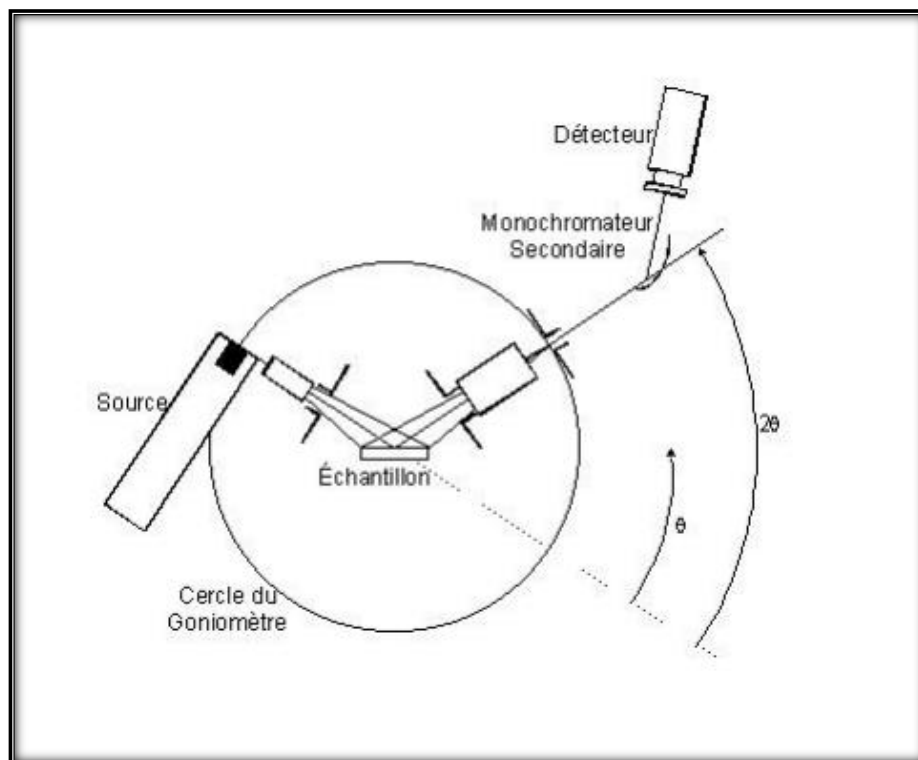


Fig. IV.3. Principe de fonctionnement du diffractomètre siemens en mode $\theta/2\theta$.

IV.4.Méthodes envisagées matériels utilisés

IV.4.1. 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 30° C et à pression atmosphérique, avec un volume réactionnel de 350ml.

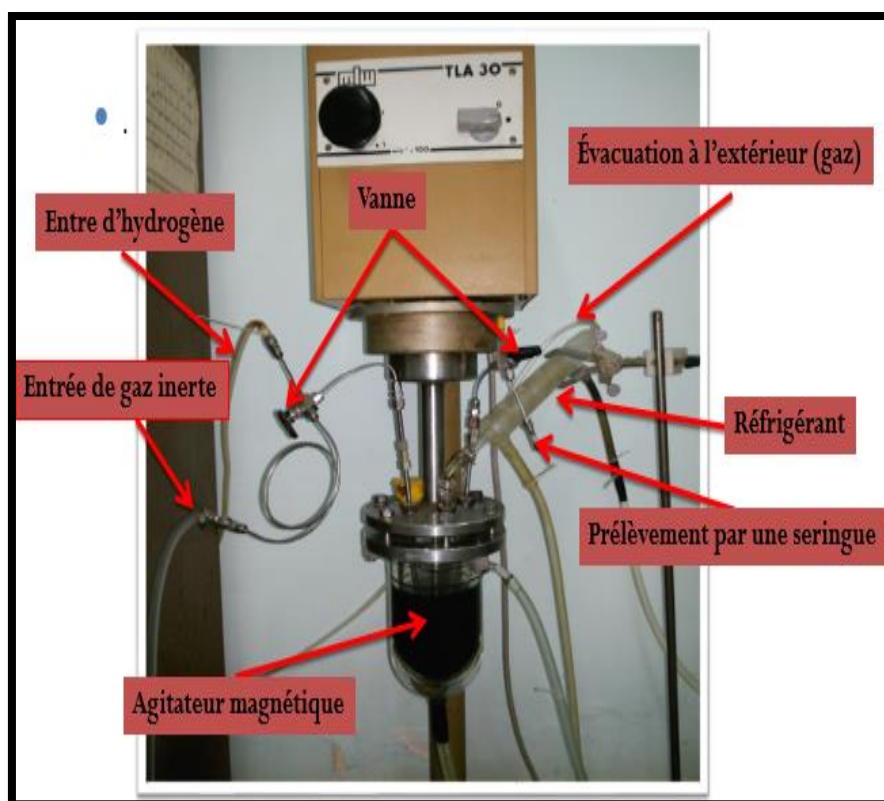


Fig. IV.4 : Dispositif expérimental pour l'étude la réaction d'hydrogénation du para-chloronitrobenzène

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.4.2.Mode opératoire

Les opérations à réaliser lorsqu'on travaille en présence :

- ✓ Le réacteur est d'abord rempli (volume total 350 ml) avec le mélange constitué de solvant (méthanol), réactif (p-chloronitrobenzène (0.1mol/l)), étalon interne ((butanol (1.10-3mol/l)) et de catalyseur (0.1g).
- ✓ Après fermeture le réacteur avec la pression atmosphérique et Température 30 °C

- ✓ En prend un courant gazeux inerte (Argon) est barboté pendant 15 min pour évacuer l'oxygène présent à l'intérieur.
- ✓ Après Le temps correspondant à $t = 0$, correspond à l'instant où l'hydrogène (H_2) est introduit avec un débit de 30 ml/min.
- ✓ Prélèvement d'un échantillon (environ 1 à 2 ml) du milieu réactionnel pour à l'intervalle de temps réguliers
- ✓ Analyse chromatographique en phase gazeuse.

IV.5. 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 :

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

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

Les conditions chromatographique sont les suivants :

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

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

Liste des figures

Fig.II.1. Représentation schématique d'une liaison β (1 \rightarrow 4) du glucose (cellulose)	9
Fig.II.2. structure de l'hémicellulose (Les unités de glucose sont représentées en rose et quelques exemples de bifurcations des différents sucres en bleu)	10
Fig.II.3. Représentations d'un modèle d'USB (a) et d'une microstructure de charbon actif ..	11
Fig.II.4. réaction types rencontrées lors l'activation physique	14
Fig. II.5. Procédé d'imprégnation par voie sèche.	18
Fig. IV.1. Montage du prétraitement de l'Alfa avec l' H_3PO_4	24
Fig. IV.2. Representation du lavage charbon actif a base d'alfa.....	25
Fig. IV.3. Principe de fonctionnement du diffractomètre siemens en mode $\theta/2\theta$	26
Fig. IV.4. Dispositif expérimental pour l'étude la réaction d'hydrogénation du para-chloronitrobenzène	29
Fig V.1 . Diffractogrammes des rayons X des différents catalyseurs.	32
Fig V.2. Cinétique d'hydrogénation du p-CNB sur 5Ni/CAP.	33
Fig V.3. Cinétique d'hydrogénation du p-CNB sur 5Ni/CAC.	34
Fig V.4. Cinétique d'hydrogénation du p-CNB sur 3Ni/CAP.	35
Fig V.5. Effet de la charge du précurseur et du support catalytique sur la constante apparente de vitesse k (M/g.min).....	35
Fig V.6 (a,b). Effet de la concentration du p-CNB (a : 0,1M et b : 0,05 M)	36
Fig V.7. Effet de la concentration du p-CNB (0,1 et 0,05 M/l) sur la constante apparente de vitesse k (M/g.min).....	37
Fig V.8. Cinétique d'hydrogénation du p-CNB sur 3 Co/CAP.....	38
Fig V.9. Effet de l'alliage 2Co-3Ni/CAP sur l'hydrogénation du p-CNB.	38
Fig V.10. Effet de l'alliage métallique sur la conversion du p-CNB.	39

V.1. Caractérisation par Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des catalyseurs 3Ni/CAP, 3Ni/C, 5Ni/CAP, 5Ni/C, 5Co/CAP, (3Co-2Ni)/CAP et (2Co-3Ni)/CAP sont affichés sur la Figure IV.1.

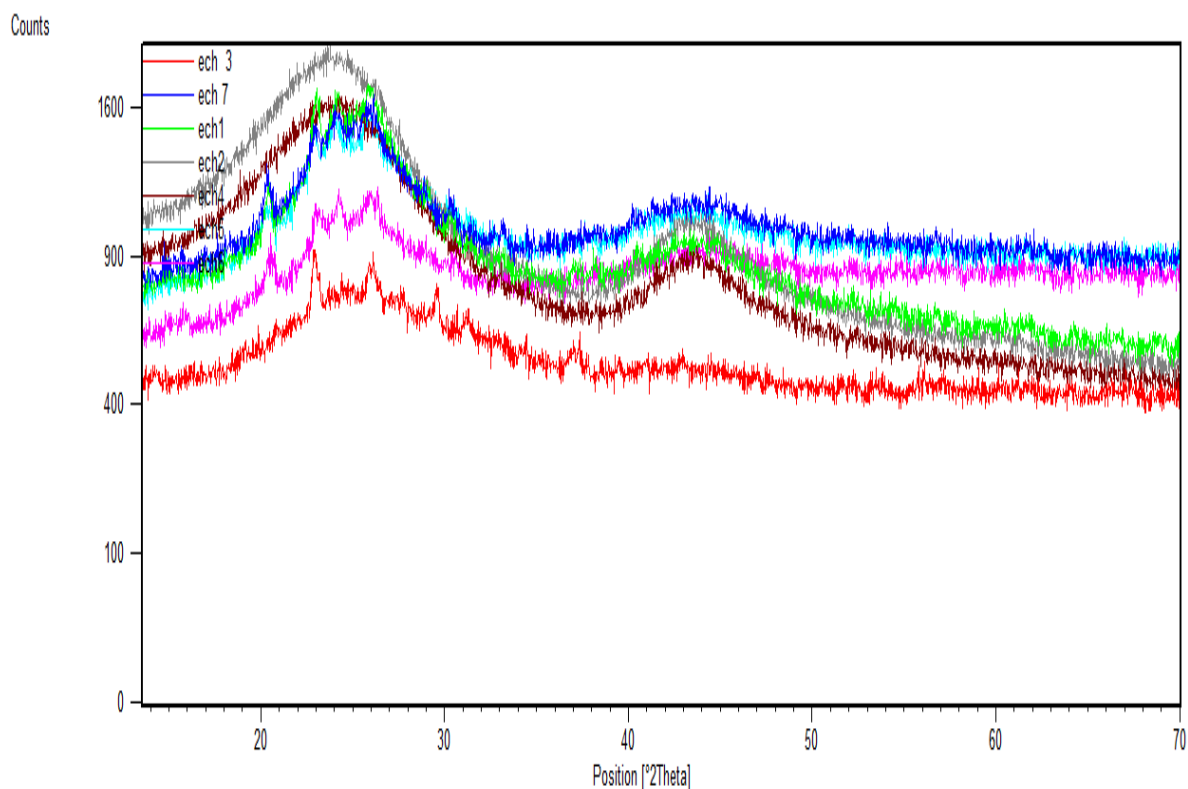


Fig V.1 : Diffractogrammes des rayons X des différents catalyseurs.

L'allure des spectres est identique pour tous les catalyseurs sauf pour (2Co-3Ni)/CAP qui semble avoir une structure cristalline différente.

II.2. Réaction d'hydrogénation du p-CNB

L'hydrogénation du para-chloronitrobenzène sur Ni déposé sur charbon actif en phase liquide dans du méthanol à 30°C a été précédemment étudiée par Salamkour [48]. Ce présent travail qui n'est autre que la suite des travaux entrepris, consiste à étudier différents paramètres de la réaction.

II.2.1. Cinétique de réaction d'hydrogénation du parachloronitrobenzène.

Nous avons d'abord suivi l'évolution de la transformation du para-chloronitrobenzène au cours du temps et ce, pour le catalyseur 5Ni/CAP (voir figure.V.2).

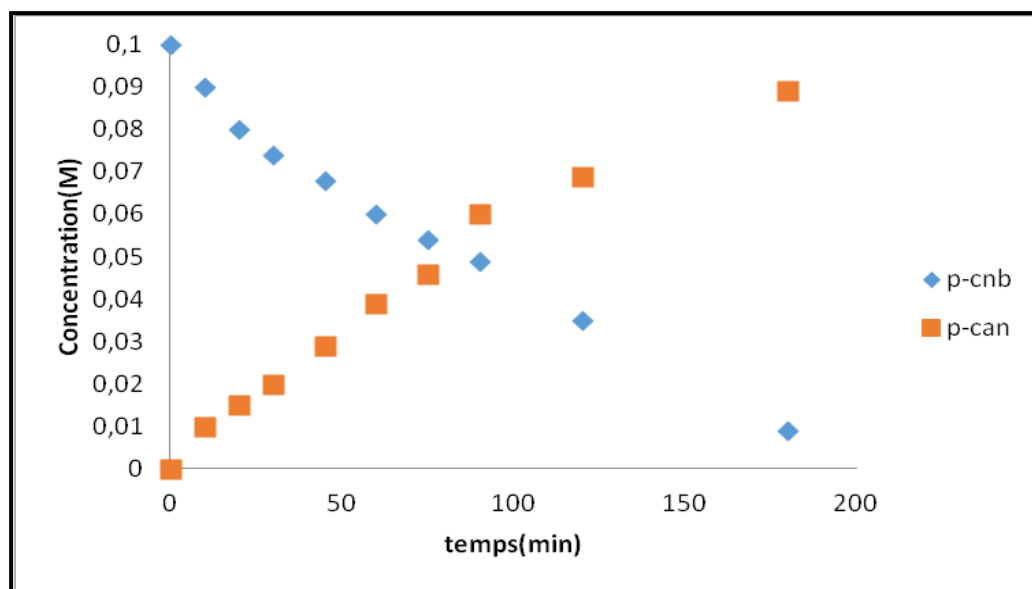


Fig V.2. Cinétique d'hydrogénation du p-CNB sur 5Ni/CAP.

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

$$r = K$$

où r : vitesse de disparition du para-chloronitrobenzène.

K : constante de vitesse.

V.2.2. Effet du support carboné sur la cinétique de réaction

Les catalyseurs 5Ni/CAP et 5Ni/CAC ont été testés dans la réaction d'hydrogénation du p-CNB en phase liquide dans du méthanol à 30°C. L'allure des figures V.2 et V.3 est similaires dans les 2 cas. La réaction est à 100% sélective vis-à-vis du parachloroaniline. De plus, il a été montré qu'iso temps égal à 150 minutes, il ne reste plus de réactif, c'est-à-dire qu'à ce temps précis, la réaction est complète sur le catalyseur 5Ni/CAC. Tandis que sur le catalyseur 5Ni/CAP il reste encore 1/10 de la concentration initiale. Ceci suggère que pour un même taux de nickel, le support carboné commercial amorce mieux la réaction par rapport au support préparé.

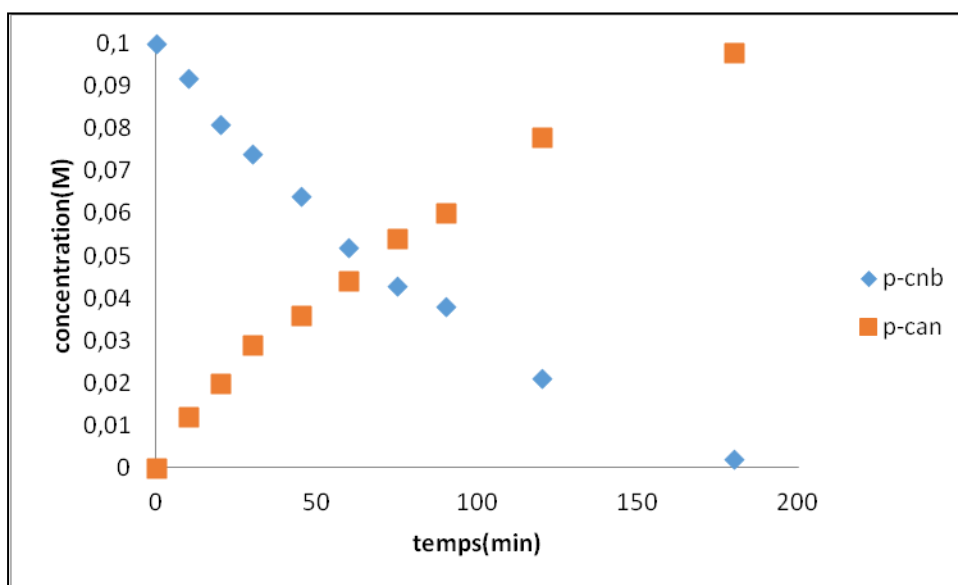


Fig V.3. Cinétique d'hydrogénation du p-CNB sur 5Ni/CAC.

V.2.3. Effet de la charge du Ni sur la cinétique de réaction.

L'activité du catalyseur 3Ni/CAP (figure.V.4) a été testée afin de comparer son activité à celle du catalyseur 5Ni/CAP (figure.V.3). Comme précédemment, l'allure des graphes est linéaire mais la réaction semble plus rapide lorsque la charge en nickel est de 5%. Ceci expliquerait le plus grand nombre d'atomes de Nickel accessibles aux molécules du para-chloronitrobenzène et qui permet sa conversion plus rapidement.

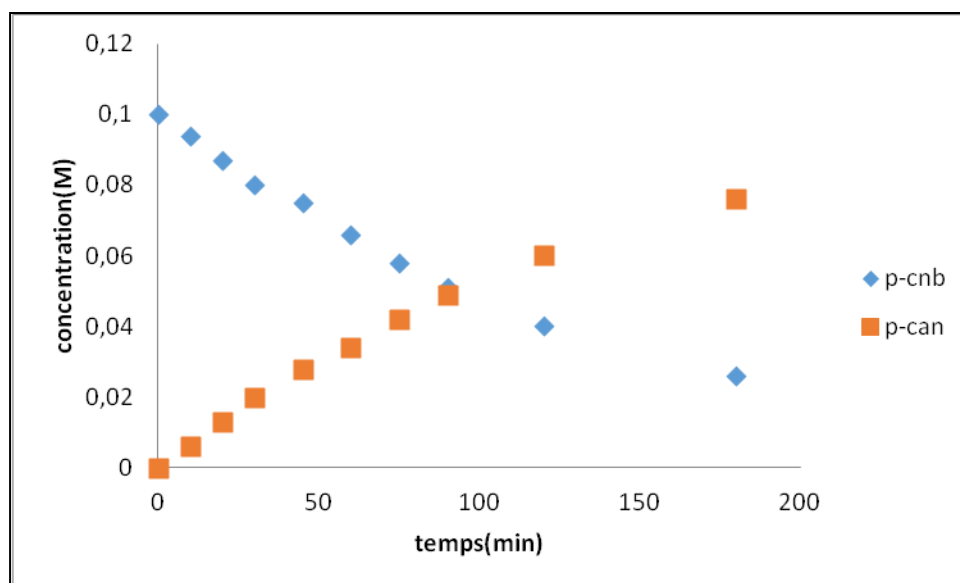


Fig V.4. Cinétique d'hydrogénation du p-CNB sur 3Ni/CAP.

En résumé, l'histogramme représenté sur la figure V.5 montre l'effet de la charge et de la nature du support sur la constante apparente spécifique k (mol/L.min)

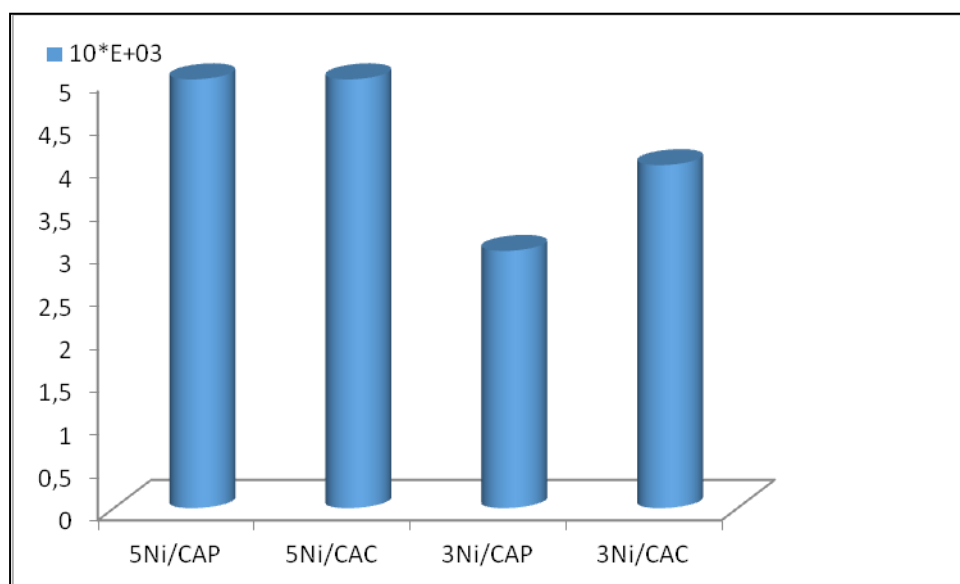


Fig V.5. Effet de la charge du précurseur et du support catalytique sur la constante apparente de vitesse k (M/g.min).

Cette constante n'est autre que la vitesse spécifique de la réaction puisque la réaction est d'ordre zéro. Elle dépend plus étroitement de la charge métallique et de la nature du support. L'intensité de la vitesse spécifique est classée comme suit :

$$3\text{Ni}/\text{CAC} > 3\text{Ni}/\text{CAP} \text{ et } 5\text{Ni}/\text{CAC} > 3\text{Ni}/\text{CAC}$$

V. 2.3. Effet de la concentration en p-CNB sur la cinétique de la réaction

Nous avons comparé l'effet de la concentration initiale du réactif présenté à la figure V.6 (a,b).

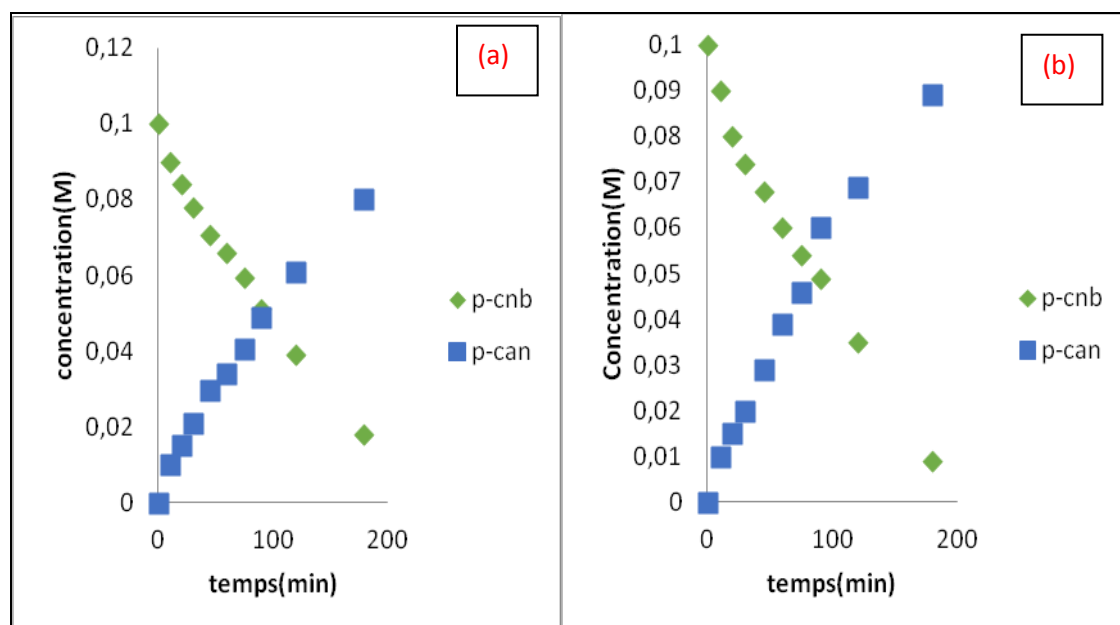


Fig V.6 (a,b). Effet de la concentration du p-CNB (a : 0,1M et b : 0,05 M)

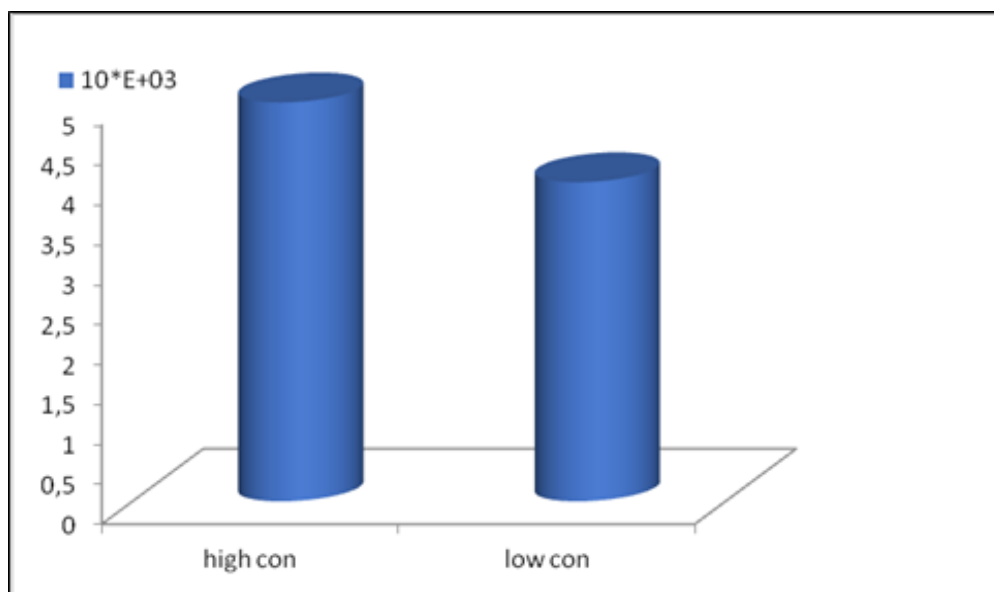


Fig V.7. Effet de la concentration du p-CNB (0,1 et 0,05 M/l) sur la constante apparente de vitesse k (M/g.min)

De toute évidence, la vitesse spécifique est plus importante lorsque la concentration initiale est plus élevée. Ceci explique le plus grand flux du réactif vers le catalyseur solide pour réagir.

V.2.4. Effet du catalyseur monométallique et bimétallique sur la cinétique de la réaction.

Deux catalyseurs mono (3Co/CAP) et bimétallique (2Co-3Ni/CAP) ont été préparés par précipitation. Ces derniers ont été testés dans la réaction d'hydrogénation du p-CNB et représentés sur les Figures V.8 et V.9.

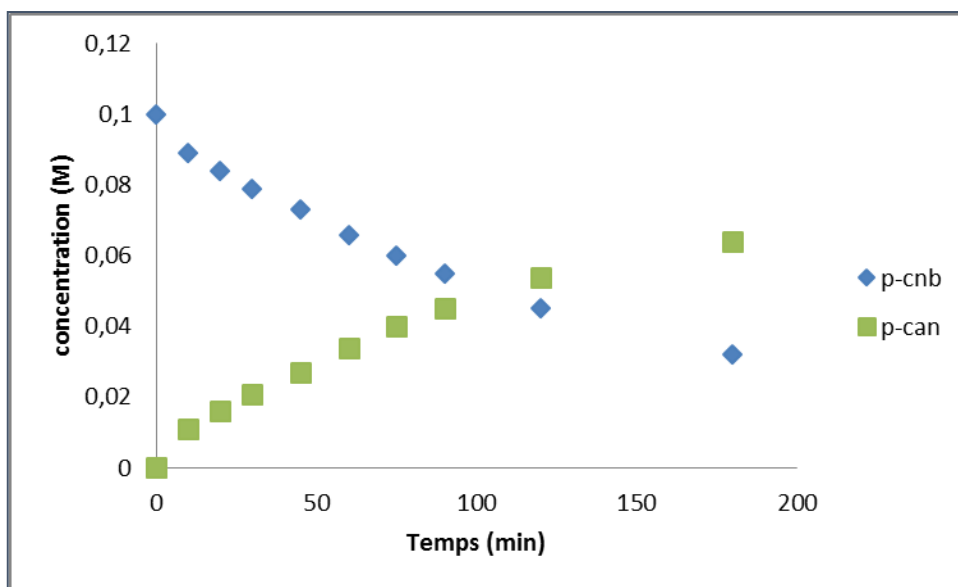
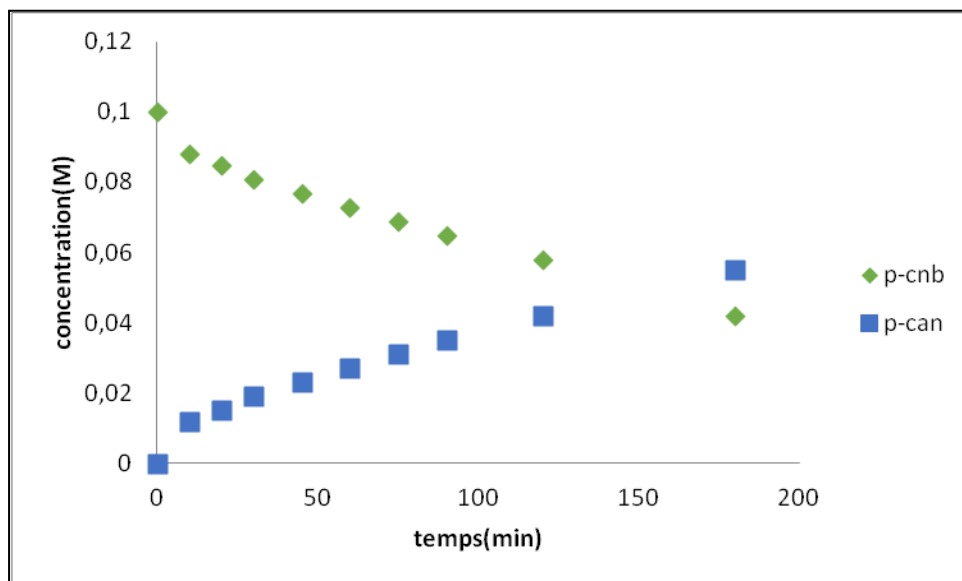


Fig V.8. Cinétique d'hydrogénation du p-CNB sur 3 Co/CAP.

Fig V.9. Effet de l'alliage 2Co-3Ni/CAP sur l'hydrogénation du p-CNB.

L'exploitation de ces graphes conduit à la figure V.10 qui montre la conversion du p-CNB sur les deux catalyseurs mono et bimétallique. Il semble que la méthode de préparation modifie de façon significative la conversion du p-CNB. En effet, pour un temps de 180 min, la conversion du réactif sur le catalyseur monométallique est de 86% alors qu'elle n'est que de 47% sur le catalyseur bimétallique. Ceci montre que l'accès

au nickel devient plus difficile et que le cobalt ne contribue pas suffisamment à la réaction. Toutefois et dans les deux cas, la réaction demeure sélective vis-à-vis du para chloronitroaniline.

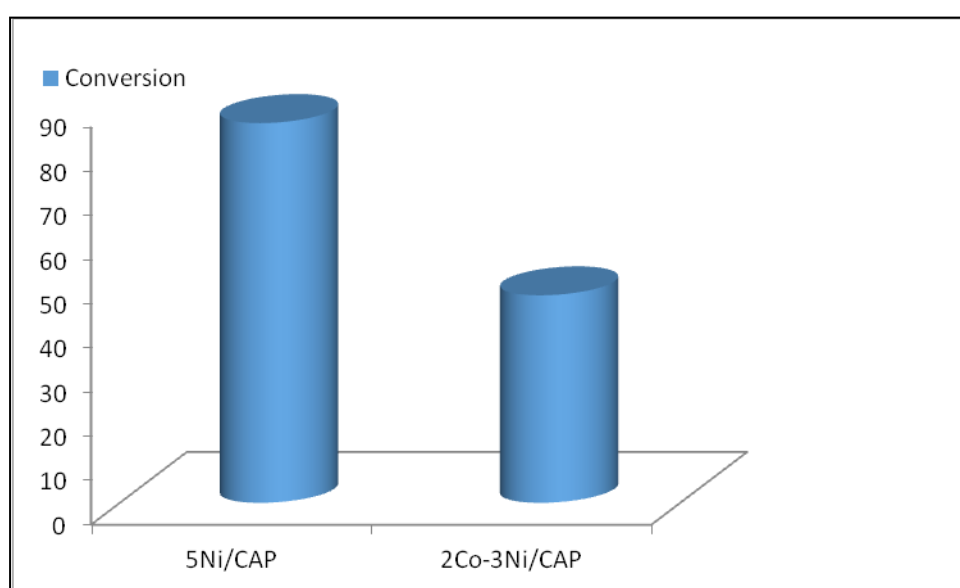


Fig V.10. Effet de l'alliage métallique sur la conversion du p-CNB.

Référence et bibliographie

- [1]. G.C. Bond « General introduction to catalysis by platinum group metals » Chemistry of the platinum group metals, Elsevier, 1991, pp 32, 59.
- [2]. DANIEL CORNET : TECHNIQUE DE L'INGENIEUR. CATALYSE HETEROGENE J L 250-L.
- [3]. Q Cao, KC Xie, YK Lv, WR Bao ; Process effects on activated carbon with large. Specific surface area from corn cob ; Bioresource Technology 97 (2006) 110–115.
- [4]. N. Passé-Coutrin, S. Altenor, D. Cossement, C. Jean-Marius, S. Gaspard, Comparison of parameters calculated from the BET and Freundlich isotherms Obtained by nitrogen adsorption on activated carbons : A new method for Calculating the specific surface area ; Microporous and Mesoporous Materials 111 (2008) 517–522.
- [5]. F. Rodriguez-Reinoso ; The role of carbon materials in heterogeneous Catalysis ; Carbon 36 (3) (1998) 159-175.
- [6]. <http://fr.wikipedia.org/wiki/Alfa>
- [7]. Rédaction : christine CHENE ADRIANOR
- [8]. Ma Elena Fernandez Ibañez, thèse doctorat, université DE NEUCHÂTEL, 2002.
- [9]. Catherine AYRAL, thèse doctorat, université de Toulouse, 2009.
- [10]. Stoeckli, « Microporous carbons and their characterization : the present state of the art », Carbon 28-1, 1990, p 1-6)
- [11]. Baricot -Mendoza, M. 2008. Tailoring activated carbon as catalyst for catalytic wet air oxidation of phenol. Thèse de l'Université at Rovira i Virgili. Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Química (Espagne).
- [12]. Elena Fernandez Ibañez, thèse doctorat, UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL, 2002.
- [13]. Bansal R.C., Donnet J.B. and Stoeckli F. 1988. Active Carbon, Marcel Dekker, New York.
- [14]. A.R. Mohamed, M. Mohammadi, G.N. Darzi ; Preparation of carbon molecular. Sieve from lignocellulosic biomass : A review ; Renewable and Sustainable Energy Reviews 14 (6) (2010) 1591–1599.
- [15]. M. Kobayashi, E. Demirbas, E. Senturk, M. Ince ; Adsorption of heavy metal Ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone ; Bioresource Technology 96 (13) (2005) 1518–1521.

- [16]. Coughlin, 1969 ; Radovic et Rodriguez-Reinoso, 1997 ; Rodriguez-Reinoso, 1998
- [17]. F. Rodriguez-Reinoso ; The role of carbon materials in heterogeneous catalysis ; Carbon 36 (3) (1998) 159-175.
- [18]. J. Trawczynski; Noble metals supported on carbon black composites as catalysts for the wet-air oxidation of phenol; Carbon 41 (8) (2003) 1515–1523.
- [19]. A. Quintanilla, N. Menendez, J. Tornero, J. A. Casas, J.J. Rodriguez; Surface modification of carbon-supported iron catalyst during the wet air oxidation of phenol: Influence on activity, selectivity and stability; Applied Catalysis B: Environmental 81 (1-2) (2008) 105–114.
- [20]. Ordóñez et al. / Applied Catalysis B: Environmental 31 (2001) 113–122.
- [21]. Adriana Napoleão Galdes Dionisio : Electrochimica Acta (2002).
- [22]. P. Gallezot, *Appl. Catal. A: Gen.* 135 • 1998).
- [23]. F. Stuber, J. Font, A. Fortuny, C. Bengoa, A. Eftaxias et A. Fabregat ; Carbon materials and catalytic wet air oxidation of organic pollutants in wastewater ; Topics in Catalysis 33 (1–4) (2005) 3-50.
- [24]. H. B. Boehm ; Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons ; Carbon 32 (5) (1994) 759–769.
- [25]. A. Fortuny, J. Font, A. Fabregat; Wet air oxidation of phenol using active carbon as catalyst; Applied Catalysis B: Environmental 19 (3-4) (1998) 165-173.
- [26]. A. Santos, P. Yustos, T. Cordero, S. Gomis, S. Rodriguez, F. Garcia-Ochoa; Catalytic wet oxidation of phenol on active carbon: stability, phenol conversion and mineralization; Catalysis Today 102–103 (2005) 213–218.
- [27]. OUAFEK NORA, thèse MAGISTER, UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE, Année 2007.
- [28]. D.Cournet, Technique de l'ingénieur, »genie des procédés, catalyse hétérogène », J 1250(1994).
- [29]. P.K.Gallaher, D.W.johnson, thermochim. Acta. , (1972).
- [30]. L.A.M Hermans and J.W GEUS, Preparation of catalysts II, Elsevier, Amsterdam, (1979), p.113.
- [31]. Serge DESPORTES, thèse doctorat, université de TOULOUSE, Année 2005.
- [32]. Laurie BARTHE, thèse doctorat, L'UNIVERSITE DE TOULOUSE, Année 2007.
- [33]. P.T. Anastas, M.M. Kirchoff, T.C.Williamson, Appl. Catal. A: Gen. 221 (2001).
- [34]. M.M. Kirchoff, Resour. Conserv. Recycl. 44 (2005) 237.
- [35]. G. Konnecker, A. Boehncke, S. Schmidt, Fresenius Environ. Bull. 12(2003) 589.

- [36]. 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.
- [37]. H. D. Burge, D. J. Collins, B. H. Davis, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res.* 19 (1980) 389.
- [38]. Nomura K., *J. Mol. Catal. A: Chem.* 130 (1998) 1.
- [39]. F. C. Lizana, S. G. Quero, M. A. Keane, *Appl. Catal., A* 334 (2008) 199.
- [40]. C.F. Winans, *J. Am. Chem. Soc.* 61 (1939) 3564.
- [41]. 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 .
- [42]. P.N. Rylander. M. Kilroy, V. Coven, *Engelhard Ind. Tech. Bull*, 6, 11-16. (1965).
- [43]. 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 of ethylbenzene», *colloids and surfaces A*, vol. 241, 2004, pp.165-171.
- [44]. 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.
- [45]. 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.
- [46] H.B. Cho, J.H. Park, B.E. Hong ET Y.H. Park; Effect of Catalyst Preparation on the Selective Hydrogenation of Biphenol over Pd/C Catalysts; *Bulletin-Korean Chemical Society* 29 (12) (2008) 2434- 2440.
- [47] J, P, Ebcrhart. *Analyse structurale et chimique des Matériaux*, Ed Dunod (1989).
- [48] Madani Nesrine, '' Hydrogenation selective du para chloronitrobenzene sur metaux nobles''(2012).

Annexe

Annexe

Tableau 1. De Cinétique d'hydrogénation du p-CNB sur 5Ni/CAP

Temps	0	10	20	30	45	60	75	90	120	180
p-cnb	0,1	0,09	0,08	0,074	0,068	0,06	0,054	0,049	0,035	0,009
p-can	0	0,01	0,015	0,02	0,029	0,039	0,046	0,06	0,069	0,089

Tableau 2. Cinétique d'hydrogénation du p-CNB sur 5Ni/CAC

Temps	0	10	20	30	45	60	75	90	120	180
p-cnb	0,1	0,092	0,081	0,074	0,064	0,052	0,043	0,038	0,021	0,002
p-can	0	0,012	0,02	0,029	0,036	0,044	0,054	0,06	0,078	0,098

Tableau 3. Cinétique d'hydrogénation du p-CNB sur 3Ni/CAP

Temps	0	10	20	30	45	60	75	90	120	180
p-cnb	0,1	0,094	0,087	0,08	0,075	0,066	0,058	0,051	0,04	0,026
p-can	0	0,006	0,013	0,02	0,028	0,034	0,042	0,049	0,06	0,076

Tableau 4. Cinétique d'hydrogénation du p-CNB sur 3Ni/CAC

Temps	0	10	20	30	45	60	75	90	120	180
p-cnb	0,1	0,091	0,087	0,077	0,072	0,063	0,054	0,051	0,037	0,02
p-can	0	0,009	0,013	0,023	0,029	0,037	0,046	0,049	0,063	0,079

Tableau 5. Effet de la concentration du p-CNB (0,05 M/l)

Temps	0	10	20	30	45	60	75	90	120	180
p-cnb	0,1	0,09	0,084	0,078	0,0705	0,066	0,0595	0,051	0,039	0,018
p-can	0	0,01	0,015	0,021	0,0295	0,034	0,0405	0,049	0,061	0,08

Tableau 6. Cinétique d'hydrogénation du p-CNB sur 3 Co/CAP

Temps	0	10	20	30	45	60	75	90	120	180
p-cnb	0,1	0,088	0,085	0,081	0,077	0,073	0,069	0,065	0,058	0,042
p-can	0	0,012	0,015	0,019	0,023	0,027	0,031	0,035	0,042	0,051

Tableau 7. Effet de l'alliage 2Co-3Ni/CAP sur l'hydrogénation du p-CNB

Temps	0	10	20	30	45	60	75	90	120	180
p-cnb	0,1	0,089	0,084	0,079	0,073	0,066	0,06	0,055	0,054	0,051
p-can	0	0,011	0,016	0,021	0,027	0,034	0,04	0,045	0,046	0,049

Annexe

Tableau 8. Effet de l'alliage sur la conversion du p-CNB

Catalyseurs	Conversion %
5Ni/CAP	86
2Co-3Ni/CAP	47

Tableau 9. Effet de la charge du précurseur et du support catalytique sur la constante apparente de vitesse k (M/g de cat)

Catayseurs	5Ni/CAP	5Ni/CAC	3Ni/CAP	3Ni/CAC
10*E+03	5	5	3	4

Tableau10. Conversion du p-CNB

Catalyseurs	5Ni/CAP	5Ni/CAC	2Co-3Ni/CAP	3Ni/CAP	3Ni/CAC	3Co/CAP
Conversion %	86	91	47	56	69	42