

UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA

Faculté des Sciences de l'Ingénieur

Département de Chimie Industrielle

MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : Génie des Procédés

**PREPARATION DE CHARBON ACTIF A PARTIR DE
NOYAUX D'OLIVES - APPLICATION COMME SUPPORT
CATALYTIQUE DANS LA REACTION D'HYDROGENATION
DE L' α -METHYLE STYRENE-**

Par

M^{me} : CHOTT Meriem épouse GHOUINI

Devant le jury composé de

O. MOHAMMEDI	Professeur, U. de Blida	Président
F. AMMOUR	Chargé de cours, E.N.S.H, Blida	Examineur
O. BOURAS	Maître de conférences, U. de Blida	Examineur
N. BOUCHENAFSA-SAÏB	Maître de conférences, U. de Blida	Co- Rapporteur
R. ISSAADI	Professeur, U. de Blida	Rapporteur

Blida, Juin 2008

ABSTACT

The present work is registered in the scope of the valorisation of Algerian agricultural wastes: «olive stones». These later undergo a chemical activation at relatively moderate temperatures [400-600°C] with the help of chemical agents ZnCl₂, H₃PO₄ and KOH. The activation with ZnCl₂ generates activated carbons with interesting surface areas (1174 m²/g) whereas the activation with H₃PO₄ produces activated carbons with appreciable surface acidity (643 meqg/100 g of carbon). These two properties confer on the activated carbon a good potential as catalyst support.

The resulting activated carbons were characterized by different techniques such as: nitrogen physisorption (B.E.T), Boehm titration, elementary analysis, infra-red spectroscopy (FTIR).

The palladium is deposited on the prepared carbon materials at variable loads (1%, 3%, 5%) by two different methods (evaporation of solvent and precipitation).The catalysts obtained were tested in the hydrogenation of α -methyl styrene reaction in liquid phase at atmospheric pressure and 40 °C. Parameters such as stirring velocity, mass of catalyst, temperature of reaction were studied. It was shown that for a load of 3 % and a reaction time of 2 h, the conversion reaches 100%; the reaction is selective towards cumene at 100 %.

RESUME

Ce présent travail s'inscrit dans le cadre de la valorisation d'un déchet agricole Algérien : « les noyaux d'olives ». Ces derniers subissent une activation chimique à des températures relativement modérées [400-600 °C] moyennant les agents $ZnCl_2$, H_3PO_4 et KOH . L'activation au $ZnCl_2$ génère des charbons actifs avec des surfaces spécifiques intéressantes ($1174 \text{ m}^2/\text{g}$) alors que l'activation à l' H_3PO_4 produit des charbons actifs avec une acidité de surface appréciable ($643 \text{ meqg}/100 \text{ g}$ de charbon). 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 (B.E.T), le dosage de Boehm, l'analyse au carbone et la spectroscopie infra-rouge (IRTF).

Le palladium est déposé sur les matériaux carbonés à des teneurs variables (1%, 3% et 5%) en utilisant deux méthodes différentes (évaporation de solvant et précipitation). Les catalyseurs obtenus sont testés dans la réaction d'hydrogénation de l' α -méthyle styrène en phase liquide à pression atmosphérique à 40 °C. Des paramètres tels que la vitesse d'agitation, la masse du catalyseur, la température de réaction sont étudiés. Il a été montré que pour une teneur de 3 %, et un temps de 2 heures, la conversion atteint 100 % ; la réaction est sélective envers le cumène à 100 %.

REMERCIEMENTS

Je remercie ALLAH, le
tout puissant, à qui nous devons tout.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé sous la direction de monsieur R. ISSAADI, professeur à l'université de Blida en collaboration avec madame N.SAIB BOUCHENAFI, maître de conférences à l'université de Blida.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements et ma sincère gratitude à madame N.SAIB- BOUCHENAFI pour m'avoir initiée à la recherche, pour m'avoir guidée, pour l'immense aide, pour ses encouragements et son soutien moral.

Mes remerciements s'adressent aussi à monsieur R.ISSAADI pour m'avoir encadré, pour ses conseils précieux qui m'ont toujours orientée et pour m'avoir menée à développer un raisonnement et une rigueur scientifique.

Je tiens à remercier madame O. MOHAMMEDI, professeur à l'université de Blida, pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de présider le jury, et aussi pour m'avoir autorisée de travailler au sein de son laboratoire. Qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Mes remerciements vont aussi à madame AMMOUR, chargée de cours à l'E.N.S.H (Blida), et monsieur O. BOURAS, maître de conférences à l'université de Blida, pour avoir aimablement accepté d'examiner mon travail.

Je remercie tout le personnel de l'institut de chimie industrielle et surtout les techniciens et ingénieurs de laboratoires, pour m'avoir aidée et soutenue et en

particulier, M^{elle} N.TERADI KEBIR et M^r B.BENHALIMA du laboratoire d'analyse, pour leur aide dans l'analyse chromatographique des produits.

Mes sincères remerciements vont à mes chers parents qui étaient toujours derrière mes réussites et mon avancement dans les études. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude et de ma profonde reconnaissance. Que mes frères et sœurs croient en ma sincère reconnaissance pour leur soutien et leur encouragement.

J'exprime ma sincère reconnaissance à mon mari pour son aide, sa compréhension et sa patience.

Mes remerciements s'adressent aussi à mes amies et mes collègues, pour leurs encouragements, ainsi que tous ceux qui m'ont aidée d'une manière ou d'une autre.

LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1 (a)	: Structure du charbon actif.	20
Figure 1.1 (b)	: Structure d'un grain de charbon actif.	21
Figure 1.2	: Quelques groupements oxygénés de surface.	23
Figure 3.1	: Schéma du dispositif catalytique.	50
Figure 3.2	: Chromatogrammes de la réaction d'hydrogénation de l' α -méthyle styrène.	51
Figure 4.1	: Spectre infra-rouge du charbon activé au $ZnCl_2$ (CAZ).	58
Figure 4.2	: Spectre infra-rouge du charbon commercial.	58
Figure 4.3	: Spectre infra-rouge du charbon activé au KOH (CAK).	59
Figure 4.4	: Spectre infra-rouge du charbon activé à l' H_3PO_4 (CAP).	59
Figure 4.5	: Effet de la vitesse d'agitation et du temps de réaction sur le taux de conversion.	62
Figure 4.6	: Limitations diffusionnelles internes et externes dans le cas d'une réaction exothermique.	63
Figure 4.7	: Effet de la masse du catalyseur et du temps de réaction sur le taux de conversion.	64
Figure 4.8	: Evolution de la concentration en réactif au sein d'un grain de Catalyseur.	67
Figure 4.9	: Effet de la nature du support sur le taux de conversion.	69
Figure 4.10	: Effet de la teneur en palladium sur le catalyseur supporté par le CAZ	70
Figure 4.11	: Effet de la nature du support sur le taux de conversion.	71
Figure 4.12	: Effet de la teneur en palladium sur le support activé au KOH (CAK) dans la réaction de l'AMS.	72
Figure 4.13	: Effet de la teneur en palladium sur le support activé à l' H_3PO_4 (CAP) dans la réaction de l'AMS.	72

Figure 4.14	: Effet de la teneur en palladium sur le support CAZ dans la réaction de l'AMS.	73
Figure 4.15	: Effet de la température sur le catalyseur commercial.	74
Figure 4.16	: Effet de la température sur le catalyseur Pd/CAP.	75
Figure 4.17	: Variation de la concentration pour le catalyseur Commercial.	76
Figure 4.18	: Variation de la concentration pour le catalyseur Pd/C.	76
Figure 4.19	: Droites d'ARRHENIUS obtenues pour les deux Catalyseurs.	77
Tableau 3.1	: Attribution des différentes bandes d'absorption infrarouge relevées sur des charbons actifs.	45
Tableau 3.2	: Temps de rétention des différents produits.	52
Tableau 4.1	: Valeurs de la surface spécifique obtenues par les trois agents activants comparée à celle du catalyseur commercial.	54
Tableau 4.2	: Composition élémentaire des charbons préparés.	56
Tableau 4.3	: Résultats de l'acidité totale obtenus sur les trois supports ainsi que sur le catalyseur commercial.	57
Tableau 4.4	: Taux de conversion en fonction de la vitesse d'agitation.	61
Tableau 4.5	: Evolution du temps de la réaction en fonction de la masse du catalyseur pour un taux de conversion =100%.	65
Tableau 4.6	: Constantes de vitesses à différentes températures pour les deux catalyseurs.	77
Tableau 4.7	: Energies d'activation des deux catalyseurs	78

TABLE DES MATIERES

RESUME

REMERCIEMENTS

TABLE DES MATIERES

LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES ET TABLEAUX

INTRODUCTION.....	10
1. LE CHARBON ACTIF : GENERALITES, PREPARATIONS ET PROPRIETES CATALYTIQUES	
1.1. Introduction.....	13
1.2. Préparation du charbon actif.....	14
1.3. Mécanisme d'activation.....	17
1.4. Les matériaux carbonés comme supports catalytiques.....	18
1.5. Structure du charbon actif.....	19
1.6. Avantages du charbon actif en catalyse.....	23
1.7. Méthodes de préparation des catalyseurs supportés par le charbon actif.....	24
1.8. Formes avancées du charbon actif.....	26
1.9. Effet de la surface spécifique et la porosité du charbon.....	27
1.10. Effets de la chimie de surface du charbon.....	29
1.11. Influence de l'inertie chimique du carbone.....	31
2. LES APPLICATIONS DU CHARBON ACTIF DANS LES PROCEDES CATALYTIQUES	
2.1. Introduction.....	32
2.2. L'utilisation du charbon actif comme support catalytique dans la chimie fine.....	32
2.3. Le charbon actif, support catalytique dans le contrôle de l'environnement.....	39
2.4. Le charbon actif utilisé comme catalyseur.....	40
3. PREPARATION ET CARACTERISATION DES SUPPORTS ET CATALYSEURS	
3.1. Préparation des catalyseurs supportés sur le charbon actif.....	42
3.2. Techniques de caractérisation.....	44
3.3. Tests catalytiques : la réaction d'hydrogénation de l' α -méthyle styrène.....	49
3.4. Analyse des produits et exploitation des résultats.....	52

4. RESULTATS ET DISCUSSION	
4.1. Caractérisation des supports carbonés.....	54
4.2. Tests catalytiques dans la réaction d'hydrogénation de l' α - méthyle styrène.....	60
CONCLUSION.....	79
APPENDICES	
A. Liste des symboles et des abréviations	
B. Chromatogrammes obtenus dans la réaction d'hydrogénation de l' α - méthyle styrène	
REFERENCES	

INTRODUCTION

Le charbon actif joue un rôle important dans l'industrie chimique, pharmaceutique et alimentaire [1]. 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.

Un intérêt croissant est accordé à la bonne exploitation du charbon actif en catalyse grâce à ses propriétés physico-chimiques intéressantes notamment : la diversité de sa porosité (micro, méso et macropores), sa surface spécifique élevée et la fonctionnalité de sa surface.

La structure poreuse du charbon actif se compose d'une distribution variée de tailles de pores, ce qui facilite l'accès des réactifs à la phase active, ainsi que la diffusion des produits de cette dernière. De plus, sa surface spécifique élevée permet une bonne dispersion d'une phase active [2]. Cette dernière est constituée généralement de métaux nobles. [3,4]

Les groupements de surfaces du charbon actif sont identifiés par différentes techniques telles que les méthodes chimiques de titrage (dosages acido-basiques de Boehm), la spectroscopie infrarouge (IRTF) et la désorption à programmation de températures (TPD). Ces différentes analyses montrent l'existence de plusieurs fonctions oxygénés se trouvant à la surface du charbon actif à savoir : les groupements carboxyliques, les groupements carbonylés, les phénols, les quinones et les lactones [5]. Dans le cadre de la préparation des catalyseurs supportés, ces groupements oxygénés assurent un meilleur contact avec le précurseur métallique lors de l'étape d'imprégnation et par conséquent, ils permettent un meilleur ancrage du métal noble.

Les méthodes de préparation du charbon actif peuvent se subdiviser en deux catégories : la méthode physique (activation physique) et la méthode chimique (activation chimique). L'activation physique est réalisée en deux étapes qui sont la carbonisation et l'activation. Dans ce cas, la matière première est tout d'abord carbonisée et ensuite activée par de la vapeur d'eau (H_2O) et le dioxyde de carbone (CO_2). Cette méthode exige de hautes températures ($> 800\text{ }^{\circ}C$), et elle produit du charbon actif avec une surface spécifique élevée en provoquant de grandes pertes de masses (rendements faibles). Pour l'activation chimique, la carbonisation et l'activation se font simultanément en une seule étape, et dans ce cas, la matière première préalablement imprégnée avec un agent activant, est pyrolysée sous une atmosphère inerte. A la différence de l'activation physique, l'activation chimique nécessite des températures modérées d'activation généralement entre $400\text{ }^{\circ}C$ et $600\text{ }^{\circ}C$, cependant, l'inconvénient majeur de cette méthode est le lavage de l'agent activant qui pose un problème environnemental [1].

Le $ZnCl_2$ et l' H_3PO_4 ont été communément utilisés comme agents activateurs depuis longtemps [6-9]. Récemment, les hydroxydes alcalins tels que le KOH et le NaOH ont été employés comme de nouveaux agents activateurs afin de préparer un charbon actif avec des propriétés texturales importantes (surface spécifique élevée et une porosité contrôlée) [10-12].

Le charbon et les matériaux lignocellulosiques tels que le bois, les lignines, les noyaux de fruits (noix de coco, noyaux de pêche, noyaux de dattes, noyaux d'olives,...etc.) ont été utilisés comme matières de départ pour la préparation du charbon actif. Plusieurs travaux y ont été consacrés [13-17]. De tels déchets agricoles sont généralement beaucoup moins chers que les autres matières premières, et génèrent des charbons actifs avec des surfaces spécifiques très importantes.

L'objectif de notre étude est la valorisation d'un déchet agricole abondant en Algérie : le noyau d'olive, en vue de le transformer en charbon actif qui servira comme support catalytique dans les réactions catalytiques. Notre réaction test est la réaction d'hydrogénation de l' α -méthyle styrène. Cette réaction est utilisée très souvent comme une réaction modèle [18-20] qui présente des cinétiques rapides.

De plus, elle est fortement influencée par les limitations diffusionnelles. Le produit de la réaction est le cumène, c'est un intermédiaire clé dans la fabrication du phénol et de l'acétone, deux produits de valeur dans l'industrie pétrochimique [21].

Le mémoire comprend deux grandes parties :

1. une première partie théorique dans laquelle nous présentons l'étude bibliographique effectuée. Cette partie est fractionnée en deux chapitres. Le premier chapitre est consacré au charbon actif où nous exposons des généralités sur le charbon actif, ses différents procédés de préparation, ainsi que ses propriétés catalytiques appréciables. Le second chapitre est réservé à l'application du charbon actif comme support ou catalyseur dans les différents procédés catalytiques de valeur dans l'industrie chimique et surtout dans le contrôle de l'environnement qui constitue un axe prometteur de recherche actuellement.

2. une deuxième partie expérimentale comporte en premier lieu, la préparation de nos catalyseurs, leurs caractérisations par les différentes techniques disponibles et en dernier lieu, les tests catalytiques réalisés afin de tester les performances de nos catalyseurs. Cette partie expérimentale sera suivie d'une discussion générale des résultats auxquels nous aboutissons, ainsi que les conclusions issues de cette étude.

CHAPITRE 1

LE CHARBON ACTIF : GENERALITES, PREPARATIONS ET PROPRIETES CATALYTIQUES

1.1 Introduction

Les procédés catalytiques représentent plus de 90% des procédés de fabrication chimique utilisés à travers le monde. Le rôle d'un catalyseur consiste essentiellement à augmenter la vitesse de la réaction impliquée, ainsi que le contrôle de sa sélectivité.

Les matériaux carbonés ont été utilisés depuis longtemps dans la catalyse hétérogène car ils peuvent agir directement comme des catalyseurs ou des supports catalytiques [22,23]. Néanmoins et d'après le guide de la réaction catalytique publié par Jonson Matthey (un des principaux fournisseurs de catalyseurs dans le monde) qui inclut une liste de 69 réactions organiques catalysées par des métaux précieux, 9 seulement parmi celles-ci utilisent le carbone comme un matériau support [24]. Néanmoins, un intérêt croissant dans ce domaine est accordé au charbon actif et la recherche a été orientée vers la compréhension de tous les aspects physiques et chimiques des matériaux carbonés [22-24].

Le charbon actif offre une grande flexibilité pour adapter les propriétés du catalyseur à des besoins spécifiques [22-24]. Cependant, la croissance future liée à l'utilisation des matériaux carbonés en catalyse dépendrait d'une compréhension meilleure et d'un contrôle ultérieur des propriétés chimiques et texturales. Ceci peut être exploité dans le design d'un catalyseur performant.

Il a été montré Par RADOVIC et SUDHAKAR [24], que certains matériaux carbonés sont déjà exploités dans une large échelle et pour des nouvelles applications industrielles importantes. Il reste cependant vrai que la principale

utilisation des matériaux carbonés en catalyse semble être sous forme de support catalytique avec un nombre réduit d'applications où il est envisagé comme un propre catalyseur.

1.2 Préparation du charbon actif

Les charbons actifs sont préparés par la pyrolyse des matériaux carbonés d'origine végétale tels que : le bois, le charbon, les noyaux de fruits, ou des polymères synthétiques et des dérivés phénoliques, suivie d'une activation.

La pyrolyse d'un matériau carboné en absence d'air implique la décomposition thermique des molécules organiques, l'évolution des produits gazeux et goudronneux et enfin, l'obtention d'une masse carbonée poreuse et solide.

Les charbons poreux ainsi obtenus comportent essentiellement des macropores et sont des matériaux inactifs avec une surface spécifique de l'ordre de quelques mètres carrés par gramme [25]. Après activation chimique ou physique, des matériaux poreux ayant de grandes surfaces spécifiques sont développés [26].

1.2.1 La carbonisation

C'est une décomposition thermique du matériau carboné lors de laquelle la plupart des éléments non carbonés comme l'hydrogène et l'oxygène sont éliminés sous forme gazeuse par une décomposition pyrolytique de la matière première en donnant naissance à des atomes libres de carbone élémentaire qui sont ensuite regroupés dans des formations cristallographiques organisées qui ressemblent à un graphite élémentaire cristallin [26].

L'arrangement mutuel des cristallins est irrégulier provoquant des interstices libres entre les cristallins. Ainsi, la carbonisation implique une décomposition thermique du matériau carboné éliminant les espèces non carbonées et produisant une masse carbonée fixe et une structure rudimentaire de pores [27]. Le processus est généralement effectué à des températures

inférieures à 800 °C dans un flux continu d'une atmosphère inerte. La qualité et le rendement du produit carbonisé sont fonction de la vitesse de chauffe, de la température finale et du temps d'imprégnation. La microporosité est formée aux alentours de 500 °C. Certains de ces pores sont bloqués par des produits goudronneux (fraction lourde du matériau). Ces derniers sont évaporés durant l'activation lorsque la température atteint environ 800 °C.

1.2.2 L'activation

Durant la carbonisation, les interstices libres présents dans le charbon deviennent remplis ou partiellement bloqués par le carbone amorphe résultant de la déposition des substances goudronneuses. Le produit carbonisé résultant a une petite capacité d'adsorption [26].

1.2.2.1 L'activation chimique

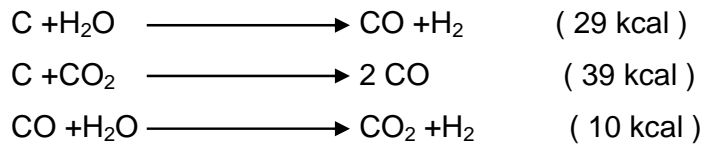
L'activation chimique est réalisée avec le bois comme matière première. Au début, le bois est imprégné avec une solution concentrée d'agent activant, ce qui conduit à une dégradation du matériau cellulosique. Le matériau ainsi imprégné est ensuite pyrolysé entre 400 °C et 600 °C en absence de l'air. Le produit pyrolysé est refroidi et lavé pour éliminer l'agent d'activation. En calcinant la matière première imprégnée, on aboutit à la formation du charbon suivie d'une aromatisation et d'une création d'une structure poreuse. Une variété d'agents activants est utilisée, notamment : l'acide phosphorique, le chlorure de zinc, l'acide sulfurique, les hydroxydes de métaux alcalins et les carbonates et chlorures de Ca^{2+} , Mg^{2+} et Fe^{3+} [25, 27].

Tous les agents activants sont des agents déshydratants qui influencent la décomposition pyrolytique et inhibent la formation du goudron. Ils diminuent aussi la formation des produits de décomposition comme l'acide acétique, le méthanol...etc, et augmentent la teneur en carbone par l'élimination sélective de l'hydrogène et de l'oxygène sous forme d' H_2O au lieu des CO_x ou des hydrocarbures [28].

1.2.2.2 L'activation physique

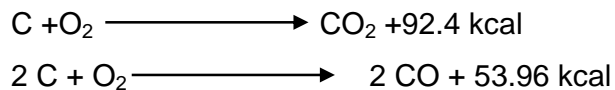
A la différence de l'activation chimique, l'activation physique requiert souvent des températures plus élevées. c'est un processus dans lequel le produit carbonisé développe une structure poreuse de dimensions moléculaires et une surface spécifique étendue dans une gamme de températures de 800-1000 °C en présence de gaz oxydants tels que : les vapeurs d'H₂O, le CO₂ et l'air [29].

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 qui 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 avec la vapeur d'eau favorise l'oxydation externe et le développement de pores plus larges [26]. L'activation est associée d'une perte en carbone et donc d'une diminution du poids de la matière carbonée. La perte de masse augmente linéairement avec la température et le temps d'activation. L'activation à des températures basse génère le développement de méso et macro pores.

Dans le cas de l'activation avec l'oxygène, les deux réactions suivantes ont lieu :



Ces réactions sont très agressives et ont lieu sur la surface des grains causant une perte de masse excessive.

1.3 Mécanisme d'activation

La structure des pores ainsi que la distribution de leurs tailles sont largement dictées par la nature de la matière première et la méthode de préparation. Les atomes de carbone diffèrent des autres atomes dans leurs réactivités selon leur arrangement spatial. L'activation élimine la fraction du carbone désorganisé, en exposant les feuilletts aromatiques à l'action de l'agent activant, ce qui mène au développement de la structure microporeuse [26]. Comme l'activation est associée à une perte de masse de la matière carbonée, l'étendue de la consommation du matériau carboné est prise comme une mesure de degrés d'activation [26].

A une température particulière, la perte de masse augmente avec le temps d'activation. Dans la première phase, le carbone désorganisé est brûlé préférentiellement quand la consommation est d'environ 10 % ce qui conduit à l'ouverture des pores bloqués. Ultérieurement, le carbone du cycle aromatique commence à brûler, produisant des sites actifs et des pores plus larges. Dans la dernière phase, la réaction d'activation excessive provoque un effondrement des murs par l'agent activant et une perte de masse de plus de 70 % ce qui favorise l'augmentation des pores transitionnels et des macropores. Le volume des micropores diminue et donc aucune augmentation significative de la capacité d'adsorption ou de la surface spécifique.

L'activation avec une consommation de 50-70 % cause une augmentation du volume total d'adsorption de 0,6-0,83 cm³/g [30]. Comme cette augmentation est associée principalement avec un élargissement de pores, la surface spécifique reste presque constante. De plus, les atomes de carbone qui sont localisés à des positions de défauts pour le cycle aromatique possèdent des valences résiduelles due à l'existence des électrons impairs qui sont riches en énergie potentielle et par conséquent, ces atomes de carbone sont plus réactifs et ils ont une tendance à former des complexes oxygénés à la surface durant l'activation [27].

Ainsi, le mécanisme d'activation peut être visualisé comme une interaction entre l'agent activant et les atomes de carbone qui forment la structure du produit carbonisé intermédiaire provoquant une large surface spécifique interne utile avec

des pores interconnectés de dimensions désirées et des groupements fonctionnels de surface.

1.4 Les matériaux carbonés comme supports catalytiques

Plusieurs catalyseurs industriels consistent en des matériaux ou des composés métalliques supportés sur un matériau dont le rôle est de maintenir la phase active dans un état hautement dispersé. Cependant, il est bien connu que le rôle du support ne se limite pas seulement à cette fonction, mais il peut aussi contribuer à l'activité catalytique et réagir avec d'autres ingrédients du catalyseur durant le procédé de fabrication, cette interaction entre la phase active et le support peut affecter l'activité catalytique [31].

Les critères majeurs d'un catalyseur commercial dont le support est du charbon actif sont : la composition chimique, la surface spécifique, la stabilité et les propriétés mécaniques. L'avantage envisagé en déposant la phase active sur le support est d'assurer une meilleure dispersion tout au long du système poreux afin de garantir une large surface active par unité de masse de catalyseur, d'autre part, un catalyseur supporté sur un matériau poreux facilite le flux des gaz à travers le réacteur ainsi que la diffusion des réactifs à travers les pores pour accéder à la phase active. Il améliore aussi la dissipation de la chaleur de réaction et il augmente la résistance à l'empoisonnement [32].

La sélection d'un support est basée sur un ensemble de caractéristiques désirables [33] telles que : l'inertie chimique, la stabilité sous les conditions de réaction et de régénération, les propriétés mécaniques adéquates, la forme physique appropriée pour un réacteur donné, la surface spécifique élevée (en général ,mais pas toujours exigée), la porosité et la nature chimique. Parmi une large gamme de supports existants, seuls trois supports en pratique combinent de façon optimale ces caractéristiques et sont par conséquent de valeur en catalyse. Ce sont : les alumines, les silicates et le carbone (principalement le charbon actif).

Le potentiel du charbon actif comme support catalytique n'a pas été encore complètement exploité, quoique il y a un volume considérable de littérature dédiée à ce domaine durant les 20 dernières années [22,24], ce grand volume

de recherche est principalement du au fait que le charbon a certaines caractéristiques qui sont très appréciables et qui ne sont pas atteintes avec d'autres supports.

Les supports carbonés ne peuvent pas être utilisés dans les réactions d'hydrogénation à des températures supérieures à 500 K ou en présence d'oxygène à des températures supérieures à 500 K où ils peuvent être dégradés en donnant respectivement le méthane et le dioxyde de carbone (CO₂).

Parmi les différents types de matériaux carbonés utilisés comme support (le carbone, le noir de carbone, le charbon actif, le carbone couvert par l'alumine, les composés de graphite intercalés, la fullerène, les nanotubes ...etc), le charbon actif avec une surface spécifique élevée et le noir de carbone sont des matériaux carbonés de choix en catalyse.

1.5 Structure du charbon actif

Les charbons actifs ont une structure poreuse souvent avec des quantités relativement faibles d'hétéroatomes liés chimiquement au squelette carboné principalement l'oxygène et l'hydrogène. Ils peuvent contenir aussi plus de 15 % de la matière minérale dont la nature et la teneur est en fonction du précurseur, qui est donnée généralement comme une teneur en cendres [25]. Il est admis que la structure moyenne (figure 1.1 (a)) consiste à des feuillets et des bandes aromatiques, parfois recourbés. La structure désorganisée du matériau dépend du précurseur et de son traitement [34].

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

goudron et autres produits décomposés qui deviennent du carbone désorganisé. Ce carbone désorganisé est le premier à réagir avec le gaz dans le procédé d'activation provoquant une certaine porosité qui rend le carbone un excellent adsorbant. Les pores ainsi résultant appartiennent à différents groupes : les micropores dont le diamètre (d) est inférieur à 2 nm, les mésopores ($2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$) et les macropores ($d > 50 \text{ nm}$) (figure 1.1 (b)) [32].

Bien que l'adsorption est favorisée par les micropores, les méso et les macropores jouent des rôles importants dans chaque procédé d'adsorption car ils servent comme passage de l'adsorbât aux micropores, du fait que peu de micropores sont placés à la surface externe de la particule carbonée. Il est donc possible de comprendre l'importance d'un contrôle approprié du procédé d'activation pour obtenir du charbon actif pour des applications spécifiques, du moment où un tel contrôle permet la maîtrise de la porosité [24].

Les propriétés adsorptives du charbon actif ne sont pas déterminées seulement par sa structure poreuse, mais aussi par sa composition chimique. Dans le graphite, où la structure est hautement développée, l'adsorption a lieu principalement par les forces de Van Der Waals, mais l'arrangement aléatoire des feuillets aromatiques du charbon actif est à l'origine des valences incomplètement saturées et des électrons impairs, ce qui influence le comportement de l'adsorption, spécialement pour les molécules polaires où polarisables [25].

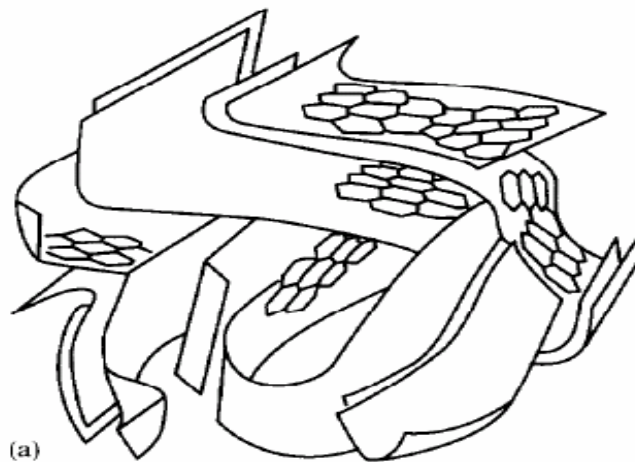


Figure1. 1(a) : Structure du charbon actif

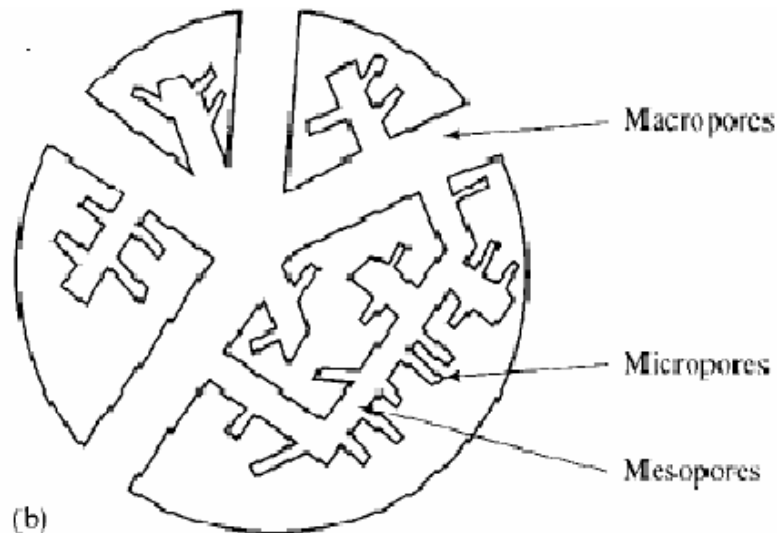


Figure 1.1(b) : Structure d'un grain de charbon actif

1.5.1 Structure chimique du charbon actif

Le charbon actif est associé avec une quantité appréciable d'hétéroatomes tels que l'oxygène et l'hydrogène qui sont dérivés soit du matériau de départ, soit liés chimiquement à la structure durant la préparation . Il comporte aussi les composants inorganiques de cendre.

La présence d'oxygène et d'hydrogène dans les groupements de surface est estimée à 30 % (mol) d'hydrogène et 15 % (mol) d'oxygène[35], .Cette teneur a un grand effet sur les propriétés adsorptives du charbon actif [36]. L'origine de ces groupements de surface peut être la matière première de départ (originale), le procédé d'activation ou un traitement oxydant secondaire après préparation (post-traitement).

Ainsi, et malgré que le polymère dichloro-vinyle (PVDC), le phénol, le formaldéhyde et autres polymères produisent du carbone exempt en oxygène et avec seulement des traces d'hydrogène, ces carbones peuvent chimisorber l'oxygène en créant des groupements de surface d'oxygène. Ces derniers sont de loin les plus importants et influencent les caractéristiques et le comportement extérieur de l'adsorption du charbon actif, et de ce fait, ils ont fait l'objet de beaucoup d'attention ces dernières années [23].

Les atomes insaturés de carbone se trouvent au bord des plans de base des atomes de carbone dans la structure de graphite, où la liaison est terminale. Ces emplacements sont associés aux concentrations élevées des électrons impairs qui jouent, par conséquent, un rôle significatif dans la chimisorption.

Dans le graphite cristallin, le secteur de bord est petit comparé à celui du plan basal, et le graphite ne présente pas une chimisorption significative de l'oxygène. Cependant, les carbones microcristallins, comme les charbons actifs, ont des structures plus désordonnées et plus de secteur de bord, qui ont comme conséquence une plus grande affinité pour la chimisorption d'oxygène.

Les plans de base des microcristallites dans le charbon actif peuvent de plus, contenir des défauts divers, des dislocations et des discontinuités qui sont également des emplacements pour la chimisorption d'oxygène [23]. D'ailleurs, et du fait que les charbons actifs soient fortement poreux, de grandes surfaces spécifiques internes par unité de masse sont développées et donc, de larges surfaces actives pour la chimisorption d'oxygène. Quand l'oxygène moléculaire est introduit à la surface du carbone, cela traduit qu'il est soit adsorbé physiquement (d'une manière réversible), soit chimisorbé à la surface.

La nature de l'adsorption dépend principalement de la température à laquelle l'adsorption a lieu. D'une façon générale, à des basses températures l'adsorption est complètement réversible, quand la température augmente la chimisorption de l'oxygène est favorisée et les molécules se dissocient en atomes qui réagissent chimiquement avec les atomes de carbone en formant des groupements surfaciques d'oxygène [37]. Ces groupements de surface d'oxygène peuvent résulter également par réaction avec d'autres gaz oxydants (l'ozone, le protoxyde d'azote (oxyde nitreux), l'oxyde nitrique, l'anhydride carbonique, etc.), et aussi par des solutions oxydantes (acide nitrique, hypochlorite de sodium, peroxyde d'hydrogène, etc.).

La nature et la quantité de ces complexes de surface d'un carbone donné sont affectées par sa surface spécifique, la dimension de ses particules et la teneur en cendres, aussi bien que la température et le degré de carbonisation.

La nature précise des structures carbone-oxygène n'est pas encore entièrement établie, mais les résultats de plusieurs études employant différentes techniques expérimentales concluent qu'il peut y avoir plusieurs types d'oxygène fonctionnels, comme illustré dans fig.1.2 [24]; la présence de ces groupements extérieurs donne aux charbons actifs un caractère acido-basique. Les informations générales ci-dessus prouvent que la structure de carbone offre une flexibilité inégalée pour concevoir en fonction des propriétés de catalyseurs des besoins spécifiques. Cette flexibilité est une conséquence d'une structure poreuse qui détermine le chargement de la phase active, une structure chimique qui influence l'interaction avec des molécules de natures différentes, et un éventail de sites actifs.

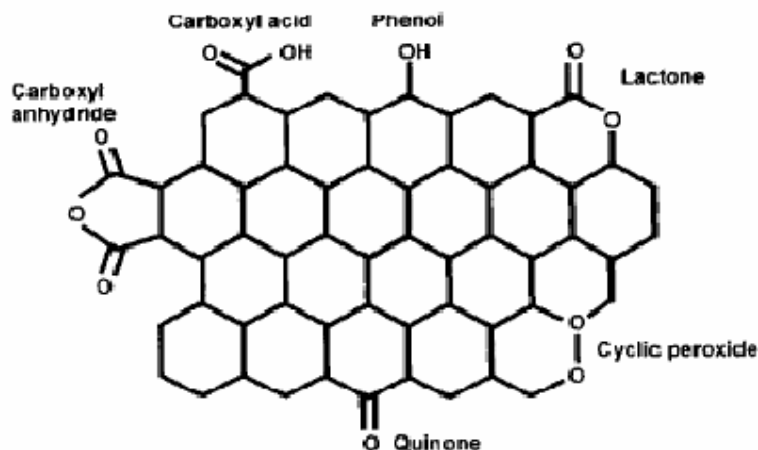


Figure 1.2 : Quelques groupements oxygénés de surface

1.6 Avantages du charbon actif en catalyse [32]

- La structure de carbone est résistante aux milieux acides ou basiques.
- La structure est stable à des températures élevées (même au-dessus de 1000 K).
- La structure poreuse peut être travaillée pour obtenir la distribution de tailles de pores recherchée.

- Des carbones poreux peuvent être préparés avec différentes formes physiques (granules, pelotes, tissu, fibres, etc.); bien que le carbone soit habituellement hydrophobe, la nature chimique de la surface peut être modifiée pour augmenter l'hydrophilicité, et des carbones égaux avec les propriétés d'échange ionique.
- La phase active peut être facilement récupérée des catalyseurs épuisés en brûlant le support carboné (très important quand la phase active est un métal précieux)
- Le coût des supports carbonés est généralement inférieur aux supports conventionnels tels que l'alumine et la silice.

Depuis longtemps, un inconvénient des charbons actifs comme supports de catalyseur était la présence de la matière minérale, résultante du précurseur ou introduite pendant le procédé de préparation. Il est vrai que plusieurs charbons actifs ont des teneurs en cendres entre 10-15 %, particulièrement s'ils sont préparés à partir du charbon. Il est aujourd'hui possible de préparer des carbones poreux avec une teneur en cendres très basse en choisissant un précurseur approprié [24].

1.7 Méthodes de préparation des catalyseurs supportés par le charbon actif

La préparation des catalyseurs supportés par le carbone est effectuée principalement par imprégnation (excès de solution ou voie humide) ou par échange ionique, ceci implique que le support est en contact avec une solution du précurseur de catalyseur, et par conséquent, l'interaction de la solution avec la surface de carbone est critique.

Les charbons actifs sont préparés d'une façon à exhiber un éventail de taille de pores, en facilitant de ce fait, l'accès de la phase active pendant la préparation du catalyseur et en réalisant des dispersions de catalyseur élevées. Cependant, la structure chimique du charbon actif est également très importante parce que la capacité d'adsorption est déterminée par la structure poreuse et la nature chimique de la surface [37].

Ainsi, tandis que l'adsorption sur une surface propre de graphite est déterminée par des forces de dispersion, l'ordre aléatoire des cristallites et la présence des hétéroatomes dans le charbon actif induit la création des sites actifs qui influencent le comportement de l'adsorption. Par conséquent, les carbones ayant la même surface spécifique mais préparés par différentes méthodes peuvent montrer des caractéristiques nettement différentes d'adsorption, ce qui est probablement une des raisons principales de l'usage rare du carbone comme support de catalyseur. Heureusement, les dernières années ont vu une augmentation considérable de la compréhension du rapport entre les propriétés physiques et chimiques des matériaux carbonés et de leur efficacité catalytique [32].

1.7.1 Imprégnation par échange d'ions

C'est la méthode la plus sensible à la nature de la surface du charbon, à sa fonctionnalité chimique et à son interaction avec le précurseur du catalyseur. Elle a le plus grand potentiel de produire des catalyseurs hautement dispersés. Elle consiste à faire contacter le charbon avec une solution de précurseur qui permet souvent d'établir un équilibre. La solution du précurseur est ensuite éliminée par filtration. Le catalyseur résultant est retenu, lavé et séché et puis converti à une forme active par réduction avec de l'hydrogène, ou par un traitement chaud dans une atmosphère inerte. La préparation du catalyseur est ainsi dictée par la capacité d'adsorption ou d'échange ionique du support [38, 39].

1.7.2 Imprégnation avec un excès de solution

C'est la méthode la plus commune et la plus aisée. Le support est agité avec une solution de précurseur qui contient typiquement la quantité désirée du catalyseur à être transférée ou échangée sur le support. Un liquide qui facilite le mouillage est parfois ajouté. Après décantation, l'évaporation du solvant ou filtration (mais pas par lavage), une partie du précurseur de catalyseur est adsorbée sur la surface du support et l'autre partie peut être retenue à l'intérieur des pores des particules du support et dans l'espace entre les particules. Après un séchage ultérieur, la majorité de l'espèce active reste sur la surface du support, ce

qui nous amène à dire que la distribution de taille des particules pourrait être tout à fait hétérogène [40-42].

1.7.3 Imprégnation à sec

Elle est appelée aussi l'imprégnation du volume poreux du support carboné. La solution du précurseur catalytique dont la concentration correspond à l'imprégnation voulue du catalyseur, est ajoutée au charbon goutte à goutte accompagnée par une agitation rigoureuse, jusqu'à ce que l'addition de la dernière goutte résulte la formation d'une boue épaisse, indiquant que le volume poreux a été entièrement rempli. L'utilisation de cette technique de préparation conduit généralement à une dispersion meilleure et une distribution de taille de particules plus homogène que dans le cas d'une imprégnation humide [43, 44].

1.7.4 Autres méthodes

La déposition physique des vapeurs [45-47] ou la déposition chimique des vapeurs de carbonyles [48] est parfois une méthode préférée pour la préparation des catalyseurs supportés par le graphite. La précipitation ou la co-précipitation est parfois utilisée pour préparer les catalyseurs largement utilisés tels que le palladium déposé sur charbon (Pd/C) et le platine déposé sur charbon (Pt/C) [49-51].

1.8 Formes avancées du charbon actif

A l'addition des formes classiques que possède le charbon actif telle que la forme granulaire et la forme poudre, de nouvelles formes sont développées pour élargir encore plus le domaine d'application ainsi que l'efficacité de ces matériaux.

Les tamis moléculaires de carbone (CMS) peuvent être considérés comme un type spécial de charbon actif. Un des avantages possibles du carbone poreux est la présence des pores fendre-formés. Ces tamis pourraient avoir un rôle significatif en catalyse hétérogène une fois utilisés comme supports de catalyseur ou des catalyseurs, puisqu'en plus des caractéristiques communes partagées

avec tous les supports carbonés, la sélectivité de forme est très importante grâce à l'existence de micropores sous forme de fendre. Les avantages additionnels du CMS sont non seulement qu'ils peuvent être préparés avec un plus grand volume de pore que les zéolites conventionnels, mais également que la taille des pores peut être ajustée sur la bonne largeur par des méthodes relativement simples [32].

1.9 Effet de la surface spécifique et la porosité du charbon actif

Une grande surface spécifique et une porosité bien développée sont essentielles pour réaliser de grandes dispersions en métal, qui a généralement comme conséquence une activité catalytique élevée. Si, d'autre part, l'ajout d'un promoteur est essentiel pour le catalyseur, la présence d'une surface spécifique élevée est très importante. La surface spécifique et la porosité disponibles dans le charbon actif sont généralement beaucoup plus grandes que celles disponibles dans l'alumine ou la silice, bien qu'il soit également vrai qu'une proportion très grande de la surface spécifique est contenue dans les micropores [33].

Il y a beaucoup d'exemples de l'effet prévu de la porosité et de la surface spécifique sur l'activité catalytique. Ainsi, dans une étude avec le noir de carbone (V3G) soumis à différents degrés de gazéification à l'air pour augmenter la surface spécifique, on a constaté qu'à mesure que la surface spécifique de l'échantillon original augmente de 62 à 136 m²/g, la dispersion du platine déposé sur le charbon (Pt/C) (la dispersion est la fraction des atomes en métal qui sont sur la surface de la particule par rapport aux atomes chargés initialement) augmente de 0,17 à 0,35 [52]. Pour un métal complètement différent, le molybdène, supporté sur des charbons actifs (préparés à partir du même précurseur mais avec l'augmentation de la porosité et de la surface spécifique), l'activité pour l'hydrodésulfuration de thiophène (HDS) augmente avec la surface spécifique jusqu'à atteindre 1200 m²/g et reste ensuite constante (le chargement en métal était constant pour tous les catalyseurs) [53].

La porosité du charbon actif utilisé comme support pour des catalyseurs de HDS a été considérée par Laine et al [54, 55] comme responsable de l'activité élevée de ces catalyseurs par rapport aux supports d'alumine conventionnels.

Ces auteurs ont constaté qu'il y a une corrélation entre l'affinité du support pour le soufre et l'activité catalytique et suggèrent que contrairement aux supports conventionnels d'alumine, les micropores étroits dans le charbon actif qui sont inaccessibles aux molécules encombrantes de réactif, abaissent la pression de vapeur du soufre jusqu'à un tel point qu'ils créent une force d'entraînement pour le transfert de soufre à partir du composé actif aux micropores (effet d'évier), de ce fait produisant des vacances d'emploi actives. Ces auteurs ont également proposé que la forme de pore soit une condition nécessaire pour l'effet d'évier, parce que le pore fendre-formé permet l'attaque du soufre accumulé entre les murs de pore par l'hydrogène de n'importe quel côté du pore, pour être désorbé sous forme de H_2S . L'effet d'évier n'est pas observé pour la silice microporeuse.

La surface spécifique élevée des carbones poreux est principalement concentrée dans la microporosité. Ceci peut être un inconvénient pour la préparation du catalyseur et l'activité catalytique dans le cas où de grandes molécules sont impliquées (par exemple HDS des matières de base de pétrole). En outre, les particules de la phase active placées sur la porosité du support peuvent poser des problèmes d'accessibilité des réactifs et des produits aux micropores produits, de ce fait limitant l'efficacité de la microporosité.

Il existe des rapports dans lesquels en dispersant des particules de Pt sur les carbones fortement microporeux, on constate que la dispersion augmente linéairement avec l'augmentation du nombre de pores dans une dimension donnée de pore, comme gamme de mesopores de 9-11 nm [56]; un cas similaire a été décrit pour le cobalt soutenu sur les charbons actifs [32].

Beaucoup d'autres exemples de catalyseurs supportés par le charbon actif prouvent qu'une surface spécifique accessible et grande couplée avec une bonne distribution de tailles de pores est une nécessité mais pas une condition suffisante pour la préparation de catalyseurs proportionnés avec une dispersion maximale [23].

1.10 Effets de la chimie de surface du charbon actif

Selon les commentaires ci-dessus, il est important d'identifier le rôle de la nature chimique de la surface du charbon actif pour la préparation des catalyseurs optimisés. Quelques exemples seront employés pour illustrer cet effet important de la chimie de surface du charbon actif. On a réalisé au milieu des années 70 que ni la surface spécifique du support ni sa structure poreuse n'étaient suffisantes pour expliquer plusieurs propriétés des catalyseurs supportés par le charbon actif [22.23] et vers la fin des années 80, l'importance alors négligée de la chimie de surface de carbone a commencé à être analysée en détail.

Bien que le charbon actif soit considéré comme un matériau inerte en comparaison avec d'autres supports de catalyseur tels que l'alumine et la silice, sa surface a une proportion de sites actifs, constituée par des valences insaturées aux bords et aux positions de défauts des cristallites hexagonaux graphitiques constituées par les atomes inertes de carbone. La proportion de ces emplacements actifs augmente avec l'augmentation de la porosité et de la surface spécifique. La présence des hétéroatomes (principalement l'oxygène, l'hydrogène et l'azote) introduit également des sites actifs sur la surface du charbon actif, et par conséquent, la surface de carbone n'est pas aussi inerte qu'il pourrait prévoir.

Les groupements extérieurs de l'oxygène sont du plus grand intérêt pour la préparation des catalyseurs supportés par le charbon actif, puisque les méthodes communes telles que l'imprégnation par excès de solution ou par échange ionique nécessitent de mettre en contact le charbon actif avec une solution du précurseur de catalyseur. Pour une première approximation, on pourrait considérer que, comme le faisaient MACHECK et coll. [57], la distribution d'un métal tel que le Pt sur la surface du support dépend du solvant utilisé pour l'imprégnation. Puisque le carbone est essentiellement non hydrophile en nature, il a une très basse affinité aux solvants polaires tels que l'eau et une affinité élevée pour les solvants non polaires tels que l'acétone. Le précurseur en métal (acide chloroplatinique dans ce cas) sera situé sur la surface externe de la particule de carbone quand on utilise l'eau comme solvant, mais il peut pénétrer à l'intérieur de la porosité lorsqu'on utilise l'acétone, de ce fait, menant à une distribution plus

uniforme dans toute la particule. Cependant, ces auteurs n'ont pas identifié le lien de ces résultats avec la chimie de surface du charbon actif. Beaucoup d'autres auteurs ont constaté que les propriétés des catalyseurs n'étaient pas simplement une fonction de la porosité, mais la première tentative de clarifier l'influence des groupements fonctionnels extérieurs sur l'activité des catalyseurs [58].

Prado-Burguete et coll. [59, 60] ont examiné et clarifié l'effet des groupements de surface d'oxygène sur la dispersion et l'agglomération des catalyseurs de platine déposé sur charbon (Pt/C). Ils ont choisi un noir de charbon de surface spécifique élevée, qui a été soumis à un traitement thermique à l'hydrogène à 950 °C pour ramener les groupements de surface de l'oxygène au minimum. Ensuite, ils l'ont oxydé avec des solutions de H₂O₂. De cette façon, plusieurs supports avec la même porosité mais avec des proportions différentes en oxygène dans les groupements de surface étaient disponibles. En maintenant toutes les variables de préparation fixées pour tous les catalyseurs il était possible d'analyser l'effet des groupements de surface de l'oxygène. Ces auteurs ont conclu que les groupements acides introduits par traitement avec H₂O₂ diminuent l'hydrophobicité du carbone rendant de ce fait, la surface plus accessible au soluté du précurseur métallique pendant l'imprégnation, et que les groupements fonctionnels d'oxygènes contenus dans les supports carbonés jouent un rôle important dans la dispersion finale en métal puisque tous les supports ont la même porosité et les catalyseurs ont été préparés en utilisant le même procédé expérimental [59]. En outre, les groupements moins acides de l'oxygène présents augmentent l'interaction du précurseur métallique ou la particule métallique avec le support et ainsi réduisent au minimum la possibilité d'agglomération des catalyseurs platine déposé sur charbon (Pt/C). Les groupements les plus stables de surface de l'oxygène sont plus efficaces pour l'ancrage des particules de platine (la réduction sous l'hydrogène a été effectuée à 350 °C, la température à laquelle les groupements moins stables de l'oxygène se sont décomposées) en augmentant la stabilité thermique des particules de platine soutenues.

1.11 Influence de l'inertie chimique du charbon actif

La présence des groupements de surface d'oxygène est bénéfique dans beaucoup d'aspects de préparation, de la dispersion et de l'activité des catalyseurs supportés par le carbone. Cependant, si on considère qu'un des avantages principaux des supports carbonés par rapport aux supports oxydes conventionnels comme l'alumine et la silice, est la réductibilité facile du métal sur le support, la présence des groupements de l'oxygène serait nuisible [32].

Il devrait réaliser que le charbon actif soit un support idéal de ce type d'étude puisque, contrairement à l'alumine et à la silice, l'interaction carbone-phase active est faible et le comportement du catalyseur est essentiellement régi par la nature chimique de la phase active; ainsi, l'effet d'ajout d'autres métaux ou promoteurs peut être étudié sans problème des effets indésirables avec le support.

Un bon exemple de l'exploitation de l'inertie relative de la surface du charbon actif dans la catalyse est le cas des catalyseurs de fer déposé sur charbon (Fe/C) pour l'hydrogénation de monoxyde de carbone (CO). La grande surface spécifique du charbon actif comme support de fer a certains avantages par rapport aux supports oxydés typiques car il fournit une dispersion élevée et empêche l'agglomération dans sa petite structure de pore et son inertie facilite la présence du fer avec une valence de 0 dans le catalyseur [32,61]. Sur un support tel que l'alumine, les cations de fer réagissent fortement avec la surface de support, par conséquent le précurseur s'oxyde et il devient difficile d'avoir le fer à une valence nulle.

Vannice et ses collègues [61,62] ont effectué une étude étendue sur les catalyseurs de fer supportés par le charbon actif en utilisant différents carbones et méthodes de préparation et ont constaté que des catalyseurs fortement dispersés de Fe/C pourraient être préparés sur des charbons actifs de grandes surfaces spécifiques par suite de l'interaction chimique faible entre le fer et la surface de carbone. Un des raisons de l'intérêt pour des catalyseurs de Fe/C est la possibilité d'obtenir une sélectivité élevée pour les oléfines légères dans l'hydrogénation de CO puisque les catalyseurs de Fe/C sont plus sélectifs aux oléfines que les catalyseurs de Fe/Al₂O₃, et du Fe/SiO₂, [45, 61, 62].

CHAPITRE 2

LES APPLICATIONS DU CHARBON ACTIF DANS LES PROCÉDES CATALYTIQUES

2.1 Introduction

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

2.2 L'utilisation du charbon actif comme support catalytique dans la chimie fine

La plupart des travaux concernant l'utilisation du charbon actif dans la chimie fine, s'intéressent aux réactions d'hydrogénation et d'oxydation [32]. Récemment, quelques rapports concernant les processus catalytiques de la chimie fine où le charbon actif est utilisé comme support, ont étudié plusieurs réactions, comme l'hydrochloration de l'acétylène catalysé par le chlorure de mercure [63], la déshydratation du méthanol catalysé par l'acide 1,2-tyngstophosphorique [64] et la conversion de l'acide lactique en acide acrylique et 2,3-pentanedione [65].

2.2.1 Réactions d'hydrogénation

L'utilisation la plus fréquente des matériaux carbonés comme support catalytique est la réaction d'hydrogénation en phase liquide par des métaux précieux [66]. Les réactions catalytiques en phase gazeuse sont beaucoup moins réalisées dans l'industrie.

Dans plusieurs cas, le carbone est le seul choix possible comme support car les autres supports ne peuvent pas résister aux conditions sévères de la réaction chimique. Un exemple typique en ce sens, est la purification de l'acide téréphtalique, qui est un intermédiaire clé pour la production des polyesters [1], où la combinaison d'un faible pH est une température relativement élevée (>280 °C) exclut l'utilisation des supports plus conventionnels tels que les silicates et les alumines.

Dans la plupart des applications, plusieurs types de métaux peuvent catalyser une réaction particulière, mais il y a des cas où un métal particulier est favorisé. A titre d'exemple le Pd pour l'hydrogénation des composés nitroaromatiques et le Pt pour l'hydrogénation des composés halonitroaromatiques [67].

2.2.1.1 L'hydrogénation des oxydes de carbone

Due à l'augmentation de l'émission de l'oxyde de carbone (CO) et le dioxyde de carbone (CO₂), l'utilisation des catalyseurs supportés sur charbon actif est devenue de plus en plus intéressante, en vue de l'élimination de ces deux composants, en les transformant en d'autres matières (par exemple : le méthane et les oléfines légères,...etc). A titre d'exemple citons l'étude très intéressante effectuée par MORENZO-CASTILLA et coll. [68] ciblant l'hydrogénation de CO et CO₂ en méthane (CH₄) sur le catalyseur Ro supporté sur charbon actif.

VANNICE et coll. [69,70] ont utilisé des catalyseurs dérivés des clusters carbonylés de métaux et ils ont examiné leur potentiel dans le contrôle de la sélectivité dans les réactions de synthèse de FISCHER-TROPSH. Il a été montré que les catalyseurs supportés sur le noir de carbone d'une surface spécifique élevée avec un promoteur tel que K et /ou Mn actifs et sélectifs sont efficaces dans la production des oléfines légères à partir de ces oxydes de carbone [71,72]

2.2.1.2 Synthèse de l'ammoniaque

La synthèse de l'ammoniaque sur des catalyseurs supportés sur le carbone est d'un intérêt industriel fondamental [67]. AIKA et coll. [73] ont trouvé que la vitesse de la réaction sur un catalyseur au Ruthénium est remarquablement accélérée par l'addition d'un métal alcalin. De même, les dernières recherches de SHUR et son équipe [74,75] et KALUCKI et MORAWSKI [76] rapportent que le ruthénium et/ou le fer utilisés comme catalyseurs dispersés sur un support carboné avec un promoteur tel que le césium et/ou le potassium, sont actifs pour la synthèse d'ammoniac. On enregistre une augmentation de 40 % dans la production de l'ammoniaque en utilisant un catalyseur au Ruthénium supporté sur le charbon avec un promoteur tel que le Baryum additionné d'un alcalino-terreux [67].

2.2.1.3 L'hydrogénation des composés aromatiques

Bien que les catalyseurs supportés par le carbone disponibles commercialement ont été utilisés dans ces réactions pendant des décennies, la recherche continue à ce jour sur ce type de catalyseurs afin d'en améliorer les performances.

L'hydrogénation du benzène est typiquement sélectionnée non seulement comme une réaction modèle de l'hydrogénation des hydrocarbures aromatiques [77], mais aussi comme une réaction test pour la performance de différents catalyseurs, spécialement le palladium supporté sur charbon [78], et le platine supporté sur charbon [79]. Les oxydes de terre rare peuvent aussi être utilisés

comme promoteurs des catalyseurs Ni/C [80] et Fe/C [81]. La réaction d'hydrogénation du benzène est considérée être insensible à la structure [82] et les résultats cinétiques ne sont typiquement pas affectés par les complications dues à la variation de la taille des particules du catalyseur. GUERRERO-RUIZ et coll. [83] exploitent cette même réaction avec le Thiophène (HDS) pour évaluer l'effet de l'addition d'un second métal aux catalyseurs Fe/C que la présence du fer sur les catalyseurs [Fe-Co, Fe-Ni, Fe-Ru, Fe-Pt, Fe-Rh, Fe-Pd] est responsable à la diminution de l'activité catalytique. L'hydrogénation du nitrobenzène a été récemment examinée sur le catalyseur Pt/C [84] et Pd/C [85].

L'hydrogénation du phénol sur les catalyseurs Pt/C a été étudiée par SRINIVAS et coll. [79] ; il a été trouvé que l'addition du Cr et V favorise la formation du cyclohexanone, cependant l'addition de Zr favorise la production du cyclohexanol.

HARRIKA et coll. [86], et MACHEK et coll. [87] ont utilisé l'hydrogénation du nitrobenzène pour évaluer l'effet des conditions de préparation des catalyseurs Pt/C sur la dispersion métallique ainsi que sur l'activité catalytique.

2.2.1.4 L'hydrogénation des alcènes et des alcynes

SCHMITT et WALKER [88] ont synthétisé un catalyseur au platine supporté sur des tamis moléculaires au carbone et ont étudié ses performances dans l'hydrogénation du butène. TRIMM et COOPER [89], ont montré les performances d'un catalyseur similaire dans l'hydrogénation du propylène. MALLAT et coll. [23] ont étudié l'effet de la désactivation du Cu sur la performance des catalyseurs Pd-Cu/C dans la réaction d'hydrogénation du cyclohexène. La même réaction est étudiée récemment sur des catalyseurs supportés par le graphite par MASTALIR et ses collaborateurs [90] et sur le Pd/C par SIMONOV et coll. [91].

RYNDIN et coll. [92] ont exploré l'activité des catalyseurs hautement dispersés Pd/C dans l'hydrogénation sélective des alcynes en phase gazeuse.

PHILLIPS et coll. [93] ont examiné l'effet des divers prétraitements des catalyseurs sur l'activité et la sélectivité des catalyseurs supportés sur le carbone

suivants : Fe-Rh, Fe-Pr, Fe-Pr-Pd, Fe-Ce, Fe-Ce-Pd, Co-Ce, Co-Ce-Pd et les catalyseur de palladium dans la réaction d'hydrogénation/ isomérisation de 1-butène.

La réaction d'hydrogénation sélective de 2-butyne-1,4-diol (B3) en 2-butène-1,4-diol (B2) a été étudiée par JOANNET et RENKEN [94] comme réaction modèle afin de tester les performances des catalyseurs supportés sur les structures fibreuses du charbon actif. La réaction d'hydrogénation sélective du 2-butyne-1,4-diol (B3) en 2-butène-1,4-diol (B2) est testée sur un catalyseur commercial au palladium supporté sur de la poudre de charbon actif. Un ordre nul voire légèrement négatif a été trouvé pour le (B3) et égal à un pour l'hydrogène. L'activité obtenue pour ce catalyseur est grande mais sa sélectivité initiale est particulièrement faible. Un effet de support a été testé et mis en évidence. Deux supports (CaCO_3 et Al_2O_3) ont donné des vitesses de réaction environ deux fois plus faibles que celles du support carboné mais une sélectivité initiale proche de 99 %. L'hydrogénation sélective dans un autoclave muni d'un agitateur contenant le catalyseur structuré est testée. Une cinétique a été étudiée et a montré que le support fibreux ne change pas les ordres de réaction par rapport au catalyseur commercial.

2.2.1.5 L'hydrogénation des aldéhydes et cétones

Dans cette catégorie, la réaction la plus fréquente est la réaction d'hydrogénation de l'aldéhyde cinnamique en alcool cinnamique [95,96]. Les catalyseurs supportés par le carbone sont à base de métaux précieux [97,98] tels que Pt-Fe [40], Pt-Co [96] et Rh-Fe [99]. l'activité et surtout la sélectivité sont très dépendantes de la variation de la taille des particules du catalyseur ainsi que de la présence des promoteurs et des impuretés existantes sur le support carboné. L'hydrogénation du citral a été étudiée par GALVAGNO et coll. [98,100] sur les catalyseurs Ru/C, Ru-Sn/C [101] et Pt-Sn [102] et par Court et coll. [103] sur les catalyseurs bimétalliques de Ni supportés sur le carbone.

2.2.1.6 L'hydrogénation des composés nitreux

L'hydrogénation des composés nitreux est généralement utilisée pour la production des amines, qui sont des intermédiaires importants pour les teintures et les produits pharmaceutiques. Les aspects industriels de ces réactions ont été analysés par STRATZ [104] et récemment par BAUMEISTER et coll. [105].

L'hydrogénation du nitrobenzène est une réaction fortement exothermique et très rapide sur la plupart des métaux. Cette réaction est réalisée en phase gazeuse sur un lit fixe ou fluidisé, ou bien en phase liquide dans un réacteur agité. Du moment où la réaction produit de l'eau, le support préféré est le charbon dû à son hydrophobicité [106].

KOSAK [107] a publié une invention sur l'hydrogénation catalytique des halonitroaromatiques en amines correspondants. Cette réduction est d'autant difficile du à la déshalogénéation extensive qui pourrait y avoir lieu durant le processus. Cette invention consiste à minimiser au maximum la formation des produits déshalogénés durant la préparation des halo-amines aromatiques à des températures allant de 25 °C à 200 °C et une pression d'hydrogène au moins de 100 p.s.i. Le catalyseur préféré à ce type de réactions est le platine ou le palladium déposé sur charbon actif, ce dernier est le meilleur à résister sous des conditions sévères de l'hydrogénation. Des composés phosphoreux additionnés au catalyseur sont utilisés comme agents inhibiteurs de la déshalogénéation, ce qui apparaît être relié à la présence des groupements acides.

2.2.2 Les réactions d'oxydation

Le grand nombre de rapports sur l'utilisation du charbon actif comme support catalytique dans les réactions d'oxydation, concerne particulièrement l'oxydation sélective des alcools ; aldéhydes ; cétones et acides, avec l'utilisation particulière des métaux nobles, avec ou sans promoteurs. A titre d'exemple, VANDAM et al [108] ont comparé l'activité et la sélectivité d'un support carboné dopé par le Ru, Rh, Pd, Fe et Pt, pour la réaction d'oxydation du méthanol. Le même groupe a étudié la stabilité et l'activité de la réaction d'oxydation du glucose 1- phosphate réalisée en phase gazeuse et catalysé par du platine sur charbon actif.

SAMANT et RANGEI [109] ont utilisé le carbone comme support catalytique pour l'électro-oxydation du méthanol. Le support carboné est synthétisé par condensation de l'acide 1,3- dihydroxybenzoïque avec le formaldéhyde dans le but d'obtenir un support carboné d'une grande mésoporosité qui est en faveur d'une bonne dispersion métallique et favorise la progression du processus électrochimique ayant lieu durant l'oxydation du méthanol. Le catalyseur utilisé étant le platine déposé sur charbon. Il a été trouvé que l'activité du platine pour l'oxydation du méthanol est meilleure en milieu alcalin qu'en milieux acide.

ANNIE et TATRABOUET [110] ont visé l'étude de la réaction d'oxydation du phénol par le peroxyde d'hydrogène en présence de catalyseurs constitués de fer déposé sur un support carboné (charbon actif ou graphite) à température ambiante et pression atmosphérique. Ces catalyseurs sont très actifs (malgré un phénomène d'adsorption assez conséquent pour ceux supportés sur charbon actif), les conditions optimales étant obtenues pour un milieu parfaitement aéré, à un pH de 3,7. La stabilité des catalyseurs supportés sur charbon actif a pu être améliorée par ajout de cérium sur le catalyseur. Toutefois, un catalyseur préparé *in situ* par ajout du support seul et d'une solution de fer(III) dans le milieu réactionnel ainsi qu'un catalyseur préparé par adsorption d'une solution de fer(III) suivi uniquement d'un séchage (sans calcination) ont été trouvés plus actifs que les catalyseurs ayant subi une calcination.

TOURIA et DENISE [111] ont cherché à réaliser l'oxydation des acides oxalique, formique et acétique par le dioxygène moléculaire en utilisant un charbon actif comme catalyseur. Un résultat important du présent travail utilisant un charbon actif issu de bois, est que la réaction engendre des produits consommables et non polluants et que le charbon actif utilisé est facilement recyclable. Le processus est par conséquent propre et sobre. D'un point de vue pratique ce mode de traitement est une opération simple à mettre en oeuvre et permet un assainissement efficace d'effluents contenant un mélange d'acides carboxyliques. Une application industrielle de ce mode de traitement est possible.

2.3 Le charbon actif, support catalytique dans le contrôle de l'environnement

Un nombre important d'études menées par KAPTEIJN et coll. [23] a montré l'efficacité du charbon actif utilisé comme support pour les catalyseurs métalliques alcalins dans les réactions de réduction de NO. Ce même groupe s'est penché de plus près sur les avantages d'un support carboné pour des catalyseurs tel que le Cu et le Cr dans la purification des gaz d'échappement automobile (l'oxydation de CO et la réduction de NO).

Récemment, les associations environnementales ont parfaitement développé l'utilisation des supports carbonés dans le domaine environnemental. Dupont [112] a utilisé un nouveau processus de fabrication du THF (tetrahydrofurane), lui même utilisé dans la réaction d'hydrogénation de l'acide maleique. Il a pu aboutir à une grande sélectivité.

DEPONT et MATTEY [113] ont pu développé l'hydrogénation sélective du CFC-12 (un principal gaz réfrigérant destructeur de la couche d'ozone) en utilisant Pt/C et d'autres catalyseurs.

ORDONEZ et DIEZ [114] se sont intéressés à l'hydrodechloration du tetrachloroéthylène par des catalyseurs supportés sur charbon actif, notamment le palladium et le platine. L'hydrodechloration pourrait être une alternative intéressante durant lequel les composés organochlorés sont transformés en hydrocarbures et en chlorures d'hydrogène. Le tetrachloroéthylène (CCl₄) est un composé très nuisible à l'environnement et à la santé humaine, ses propriétés cancérigènes ont été extensivement prouvées. Cependant, il est largement utilisé dans le lavage à presse et dans la préparation des fibres du textile, procédés dans lesquels les déchets organiques résultants contiennent plus de 15% du tetrachloroéthylène. Ce dernier est difficilement remplaçable dans le lavage à presse, dû à ses propriétés physiques et chimiques intéressantes ; il est ininflammable et un solvant efficace pour la graisse et plusieurs d'autres composés organiques. Le charbon actif s'est avéré être le support le plus approprié pour cette transformation parmi les autres supports conventionnels tels que les alumines et les silicates qui pourraient être attaqués par le chlorure d'hydrogène formés par la réaction de l'hydrodechloration. Les chercheurs ont

testé les catalyseurs platine et hydrogène déposés sur charbon actif dans la réaction de l'hydrodecholoration du tetrachloroéthylène dans le toluène à 250 °C et à 5 bars.

Le travail effectué par FERRAZ et GASPAR [115] analyse l'activité catalytique des charbons actifs imprégnés et préparés avec des noyaux d'olives, pour éliminer le benzène des émissions atmosphériques à travers une oxydation catalytique complète à 525 K. Des oxydes de métaux non coûteux ont été utilisés comme espèces actives telles que : CoO, Co₃O₄ et CrO₃. Le Co₃O₄ s'est avéré être le meilleur catalyseur pour l'oxydation complète du benzène. Cependant, tous les catalyseurs montrent de bonnes conversions à des températures inférieures à 575 K.

LEMAIGNEN et TONG [116] 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.

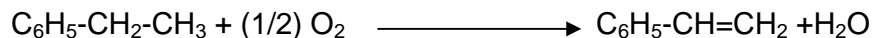
2.4 Le charbon actif utilisé comme catalyseur

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 [117] 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.

JUNTGEN [23] exploite en plus le lien complexe et actif dans la réaction de réduction de NO par NH₃ et la réaction d'oxydation de SO₂, au niveau de la

structure chimique du charbon actif. D'autres réactions catalysées par le charbon actif peuvent être reportées, comme l'hydrolyse du hexanitrocobaltate (III), la décomposition thermique de NO_2 , l'oxydation de H_2S et de n-hexane.

Une importante préoccupation a été faite pour le charbon actif utilisé comme catalyseur dans la réaction d'oxydehydrogénation d'éthylbenzène ($\text{ph-CH}_2\text{-CH}_3$) transformé en styrène (ph-CH=CH_2) à 300-500 °C :



On constate que l'équilibre est plus avantageux dans cette réaction exothermique, comparé par la réaction d'hydrogénation endothermique commerciale (réalisée au dessus de 600 °C) ; cette réaction est très intéressante non seulement par ses résultats scientifiques significatifs, mais aussi par ses considérables potentiels économiques.

PEREIRA et coll. [118] 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.

CHAPITRE 3

PREPARATION ET CARACTERISATION DES SUPPORTS ET CATALYSEURS

3.1 Préparation des catalyseurs supportés sur le charbon actif

3.1.1 Préparation des supports

Les noyaux d'olives (N.O) ont subi des opérations suivantes : un lavage à l'eau distillée, un séchage dans l'étuve à 110 °C pendant 24 h et ensuite un broyage et un tamisage permettant l'échantillonnage.

Trois variétés de charbons actifs sont préparés par activation chimique des noyaux d'olives moyennant les agents chimiques tels que : ZnCl_2 , KOH et H_3PO_4 .

3.1.1.1 Activation des noyaux d'olives au ZnCl_2 [28]

La fraction des noyaux d'olives ayant le diamètre compris entre 0,5 et 2mm est retenue et imprégnée avec le ZnCl_2 avec un rapport massique (N.O/ ZnCl_2) de 1 g/g. Le mélange est ensuite homogénéisé à l'aide d'un mortier, placé dans une nacelle et introduit dans un four électrique programmable. La montée de température se déroule jusqu'à la température désirée avec une rampe de 5°C/min, l'activation à la température finale dure 1 heure.

Afin d'éliminer l'excès de l'agent activant, les charbons activés au ZnCl_2 (CAZ) sont lavés à l'acide chlorhydrique (0,1N) à ébullition sous reflux pendant trois heures, ensuite ils sont lavés à l'eau distillée bouillante jusqu'à ce que le test sur le filtrat au nitrate d'argent (AgNO_3) soit négatif. Ils sont enfin séchés à 120 °C dans une étuve pendant 2 h.

3.1.1.2 Activation des noyaux d'olives au KOH [28,119]

L'activation des noyaux d'olives au KOH est réalisée de la même façon qu'avec le $ZnCl_2$, à l'exception que le lavage s'effectue directement à l'eau distillée bouillante jusqu'à ce que le pH soit constant.

3.1.1.3 Activation des noyaux d'olives à l' H_3PO_4 [120]

La poudre des noyaux d'olives de diamètre $d < 100 \mu m$ est retenue et imprégnée avec l' H_3PO_4 concentré (85%) à raison de (1g de N.O /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 jusqu'à un pH constant du filtrat.

3.1.2 Préparation des catalyseurs au palladium déposés sur charbon actif (Pd/C)

Deux techniques d'imprégnation sont utilisées à savoir : l'imprégnation par évaporation de solvant et l'imprégnation par précipitation.

3.1.2.1 L'imprégnation par évaporation de solvant [121]

Le précurseur d'imprégnation $Pd(NH_3)_4Cl_2$ est préparé à partir de $PdCl_2$ par dissolution à l'aide d'une solution de NH_4OH (3 M). L'imprégnation est réalisée avec un volume donné (30 ml) de la solution de palladium de telle sorte à obtenir un catalyseur à la concentration désirée en Pd (3 % et 5 %).

Les supports ainsi imprégnés et séchés, subissent une calcination à 300 °C pendant 3 h, et une réduction à 200 °C pendant 2 h.

3.1.2.2 Préparation par précipitation [122]

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 en suspension.

Le pH de la solution est compris entre 0 et 3. Après une agitation de 15 min, 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 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.

3.2 Techniques de caractérisation

Les supports préparés sont caractérisés par différentes techniques à savoir : l'infra-rouge à transformée de Fourier, l'analyse élémentaire, la physisorption d'azote et le dosage acido-basique de Boehm.

3.2.1 La spectrophotométrie infra-rouge à transformée de Fourier

La spectrophotométrie infra-rouge est une méthode d'analyse classique d'étude des structures des solides. Elle permet d'obtenir des informations globales sur les structures moléculaires d'un composé donné. C'est un outil polyvalent permettant l'analyse qualitative et quantitative de nombreuses espèces moléculaires. Les applications de la spectrométrie infrarouge se classent en trois grandes catégories basées sur les trois régions spectrales de l'infrarouge. La région la plus utilisée est l'infrarouge moyen qui s'étend de 670 à 4000 cm^{-1} où l'on utilise les spectres d'absorption, d'émission et de réflexion. Quant au domaine, de 4000 à 14000 cm^{-1} , il est consacré à l'analyse quantitative de routine de certaines espèces [123].

Nos échantillons ont été analysés par un spectrophotomètre Shimadzu de type FTIR-8900 muni d'un logiciel Hyper-IR. Ces échantillons sont sous forme de pastilles dans le KBr à raison de 250 mg/1mg de charbon actif.

Le tableau 3.1 présente les groupements fonctionnels se trouvant sur la surface des charbons actifs [124].

Tableau 3.1 : Attribution des différentes bandes d'absorption infrarouge relevées sur des charbons actifs [124].

Groupements fonctionnels	Nombres d'ondes (cm ⁻¹)		
	1000-1500	1500-2050	2050-3700
C-O dans les éthers	1000-1300		
Les alcools	1049-1276		3200-3640
Groupements phénoliques :			
C-OH	1000-1220		
O-H	1160-1200		2500-3620
CARBONATES	1100-1500	1590-1600	
C=C aromatique		1585-1600	
quinones		1550-1680	
Acides carboxyliques	1120-1200	1665-1760	2500-3300
lactones	1160-1370	1675-1790	
Anhydrides carboxyliques	980-1300	1740-1880	
C-H			2600-3000

3.2.2 Analyse au carbone

Cette technique nous confère le pourcentage des éléments C, H, N, O présents dans notre matériau. Le pourcentage de l'oxygène est déduit par différence.

L'analyse est effectuée sur un appareil Perkin Elemer Series II2400. L'erreur est estimée à moins de 0,7 % pour chaque échantillon. Le principe de l'analyse repose sur la combustion totale de l'échantillon.

La quantité du produit à introduire dans le four est de 2 mg, la combustion se fait à une température $T=800\text{ }^{\circ}\text{C}$, sous un flux de gaz vecteur (oxygène pur).

3.2.3 Titrage de Boehm

3.2.3.1 Principe

Les groupements fonctionnels de surface du charbon actif peuvent présenter un caractère acide ou basique, voir amphotère, ces sites acides ou basiques de surface sont neutralisables une fois le charbon mis en suspension dans une solution basique ou acide. Dans ce sens et afin d'estimer les propriétés acides de surface, Boehm [125] 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 [126] : 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 [122].

3.2.3.2 Mise en oeuvre

Seule l'acidité totale est considérée dans notre étude. Les différentes suspensions sont constituées de 0,3 g de charbon dans 30 ml de solution basique (NaOH) 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 milliéquivalents de sites acides par 100 g de charbon [122].

3.2.4 Surface spécifique à un point (B.E.T à un point)

3.2.4.1 Principe de la B.E.T à un point

L'approche utilisée pour caractériser la texture poreuse des charbons actifs repose couramment sur une technique basée sur le phénomène d'adsorption des gaz (souvent le N₂, CO₂ ou le Kr pour les basses surfaces spécifiques) à leur surface à température constante, qui donne des valeurs significatifs.

La surface totale d'un support est une de ces caractéristiques essentielles. De manière générale, on parle plutôt de surface spécifique (surface rapportée à la masse d'échantillon) exprimée en m².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. Ce modèle est appliqué dans un domaine de pression relative du gaz adsorbé comprise entre 0,05 et 0,35.

Ce modèle repose également sur plusieurs hypothèses [127] :

- 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):

$$\frac{\left(\frac{P}{P_0}\right)}{V_a \cdot \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{C-1}{C \cdot V_m} \cdot \left(\frac{P}{P_0}\right) \dots\dots\dots(3.1)$$

Où :

P : Pression partielle du gaz d'analyse.

V_a : Volume adsorbé.

P_0 : Pression de saturation du gaz.

V_m : Volume d'une monocouche.

C : Grandeur thermodynamique caractéristique d'un couple adsorbant_ adsorbat.

$$C = \exp\left(\frac{Q_{ads} - Q_L}{RT}\right) \dots\dots\dots(3.2)$$

Avec :

Q_{ads} : Chaleur d'adsorption.

Q_L : 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 [127]:

$$\frac{P/P_0}{V_a \cdot \left(1 - P/P_0\right)} = \frac{1}{V_m} \cdot \left(P/P_0\right) \dots\dots\dots(3.3)$$

Ce cas de figure permet la détermination rapide en considérant un seul point (volume adsorbé, P/P_0).

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} (m^2/g) à l'aide de :

$$SP = \frac{N}{22400} \cdot \frac{V_m \cdot \sigma_m}{m} \dots\dots\dots(3.4)$$

Où :

$\sigma_m = 16.2 \text{ \AA}^2$ pour N_2 à 77 K.

N : le nombre d'Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23}$ molécules / mole).

m : masse de l'échantillon.

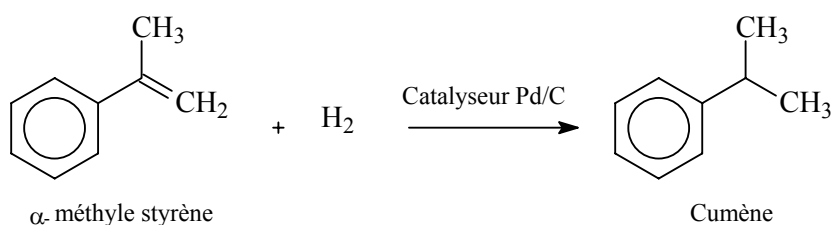
La droite obtenue en portant $\frac{\left(\frac{P}{P_0}\right)}{\left[V_a \cdot \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)\right]}$ en fonction de $\left(\frac{P}{P_0}\right)$ donne accès à V_m et donc à la surface spécifique.

3.2.4.2 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 $H_2/N_2 = 95/5$ 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.

3.3 Tests catalytiques : la réaction d'hydrogénation de l' α -méthyle styrène

Les tests impliquant la réaction d'hydrogénation de l' α -méthyle styrène 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.



Le réacteur est d'abord rempli avec le mélange constitué du solvant (cyclohexane), réactif (α -méthyle styrène) 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 (H_2) est introduit avec un débit de 0,1 l/h. Le schéma du dispositif expérimental est illustré par la figure 3.1.

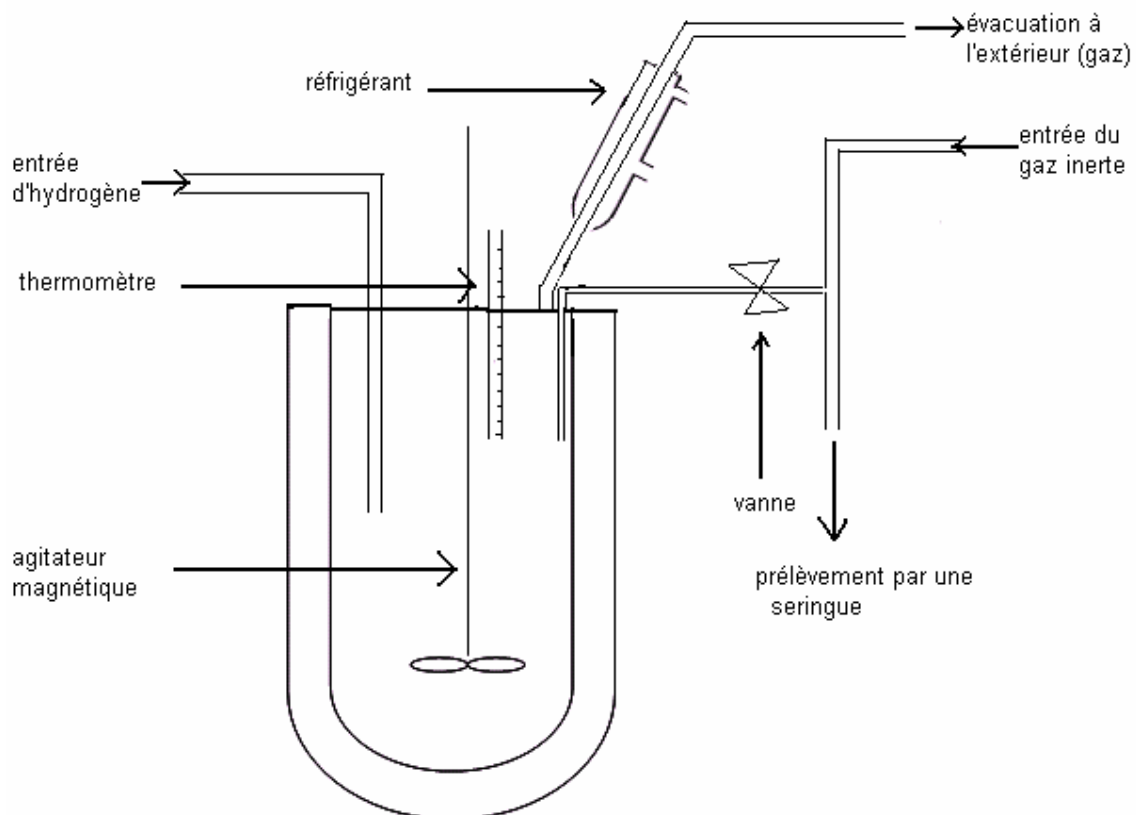


Figure 3.1 : Schéma du dispositif catalytique

La cinétique est alors suivie par des prélèvements successifs. Les échantillons liquides sont prélevés à l'aide d'une seringue, et analysés par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'un CPG Shimadzu type GC 17 A muni d'un détecteur FID et d'une colonne capillaire (SE30) de diamètre intérieur de 0.25 mm et une longueur de 25 m .

Les conditions opératoires du chromatographe sont :

- Température de détecteur : 220 °C.
- Température de l'injecteur : 200 °C.
- Débit du gaz vecteur (Hélium) de 20 $\mu\text{l}/\text{min}$ et pression de 80 kPascal.

- Programmation de température : de 60 °C à 130 °C avec une vitesse de 8 °C/min.

La durée d'une analyse chromatographique est d'environ 5 minutes.

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

Des exemples de chromatogrammes obtenus par ces conditions sont présentés sur la figure 3.2 suivante :

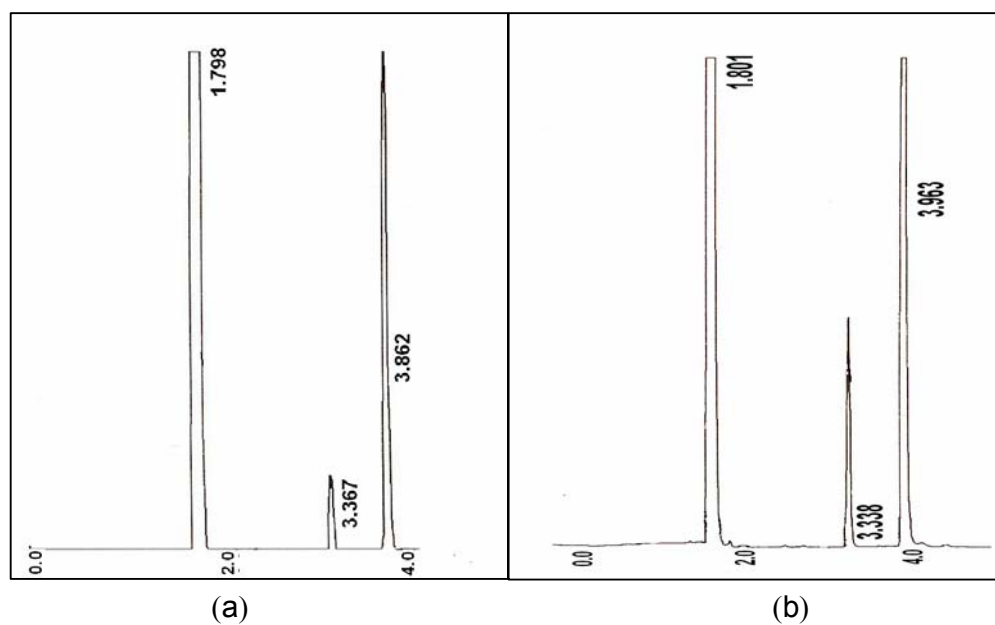


Figure 3.2 : Chromatogrammes de la réaction d'hydrogénation de l' α -méthyle styrène

(a) 5 % Pd/CAP (évaporation de solvant).

(b) 5 % Pd/CAZ (évaporation de solvant).

Le tableau 3.2 présente les temps de rétention des différents produits.

Tableau 3.2 : Temps de rétention des différents produits.

Produit	Temps de rétention (min)
Cyclohexane	1.8
Cumène	3.4
α -méthyle styrène	3.9

3.4 Analyse des produits et exploitation des résultats

L'analyse chromatographique des produits se fait par intégration des pics chromatographiques. Le paramètre majeur caractéristique de l'activité catalytique est le taux de conversion. La réaction étant stœchiométrique et sélective envers le cumène à 100%, donc le taux de conversion (α) peut être défini comme suit :

$$\alpha = \left[\frac{N_i}{N_i + N_d} \right] \times 100 \dots\dots\dots(3.5)$$

Où :

i : produit de réaction donnée.

d : la molécule de départ qui n'a pas réagi.

N_i : nombre de moles de produit i formé.

N_d : nombre de moles de produit de départ n'ayant pas réagi.

3.4.1 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 [128] :

$$k = A \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \Leftrightarrow \ln k = \frac{-E_A}{RT} + cte \dots\dots(3.6)$$

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

T= température (K).

E_A = énergie apparente d'activation de la réaction de transformation de l'hydrocarbure.

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

$$\ln(k) = f\left(\frac{1}{T}\right) \dots\dots\dots(3.7)$$

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 à l'AMS se détermine comme suit :

$$V = \frac{dC_{AMS}}{dt} = kC_{AMS}^n \Leftrightarrow \ln V = \ln K + n \ln C_{AMS} \dots\dots\dots(3.8)$$

Avec :

V = vitesse de réaction.

n = ordre de réaction.

On trace d'abord le graphe $C_{AMS}=f(t)$, à partir duquel on calcule les pentes ($V = dC_{AMS} / dt$) à chaque point, ensuite on trace la droite $\ln V = f(\ln C_{AMS})$ de pente n (ordre de réaction) et d'ordonnée à l'origine $\ln k$.

CHAPITRE 4

RESULTATS ET DISCUSSION

4.1 Caractérisation des supports carbonés

4.1.1 Les caractéristiques texturales

Dans le but d'étudier l'effet de la température d'activation sur la surface spécifique des différents supports, on s'est proposé de faire varier la température d'activation pour l'agent chimique $ZnCl_2$, entre 400 °C et 600 °C. Cette gamme de températures correspond au développement de la porosité par activation chimique pour la plupart des dérivés lignocellulosiques, et de calculer ensuite les surfaces spécifiques des charbons qui en résultent par la méthode de B.E.T à un point. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1 : Valeurs de la surface spécifique obtenues par les trois agents activants comparées à celle du catalyseur commercial.

Type de charbon	Températures d'activation (°C)	A_{sp} B.E.T (m^2/g)
CAZ	400	941
	450	1174
	500	805
	600	881
CAP	400	505
	450	434
	500	400
CAK	500	97
Catalyseur commercial	Inconnue	925

CAZ : charbon activé au $ZnCl_2$.

CAP : charbon activé à l' H_3PO_4 .

CAK : charbon activé au KOH.

Les résultats montrent que les charbons actifs obtenus par activation chimique des noyaux d'olive au ZnCl_2 (CAZ) présentent les meilleures surfaces spécifiques, elles sont pratiquement doublées par rapport à celles obtenues par les charbons actifs préparés par activation chimique à la même température des noyaux d'olive à l' H_3PO_4 (CAP). En effet, l'acide phosphorique développe des charbons plus mésoporeux [120] par la dégradation de la structure carbonée. Cet effet est d'autant plus important que la température est élevée. En effet on enregistre une diminution de la surface spécifique de $505 \text{ m}^2/\text{g}$ à $434 \text{ m}^2/\text{g}$ lorsqu'on passe de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ à $450 \text{ }^\circ\text{C}$.

L'activation au KOH (CAK) à $500 \text{ }^\circ\text{C}$ génère une très faible surface spécifique, liée au fait que la porosité s'est peu développée. Peut être que la température de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ n'est pas suffisante pour activer les charbons avec le KOH. En effet, il a été montré par MOLINA-SABIO et RODRIGUEZ-REINOSO [28] que le KOH nécessite des températures d'activation élevées et les meilleures surfaces spécifiques ne se développent qu'entre 850 et $900 \text{ }^\circ\text{C}$ dans le cas de l'agent activant KOH.

Dans le cas de l'activation au ZnCl_2 , et dans le domaine de températures étudié [400 - $600 \text{ }^\circ\text{C}$], la température d'activation des noyaux d'olives a très peu d'effet sur la surface spécifique des charbons actifs résultants. Ainsi, nous retiendrons que la température d'activation conduisant à la meilleure surface spécifique est de $450 \text{ }^\circ\text{C}$ ($1174 \text{ m}^2/\text{g}$). Quant aux agents H_3PO_4 et KOH, ils développent des surfaces de $505 \text{ m}^2/\text{g}$ à $400 \text{ }^\circ\text{C}$ et $97 \text{ m}^2/\text{g}$ à $500 \text{ }^\circ\text{C}$ respectivement.

4.1.2 L'analyse au carbone

Les teneurs de C, H, N, O, ainsi que le rapport H/C sont présentés au tableau 4.2 suivant :

Tableau 4.2 : composition élémentaire des charbons préparés.

type de charbon actif	Composition élémentaire				
	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	H/C
CAP (400 °C)	59,27	2,26	1,66	36,81	0,038
CAZ (450 °C)	64,76	2,57	1,35	31,32	0,04
CAK (500 °C)	34,62	0,71	1,13	63,54	0,021

D'après ces résultats, on constate que le charbon actif qui possède la teneur la plus élevée en carbone est le charbon activé au $ZnCl_2$ (CAZ), elle représente environ le double de celle du charbon activé au KOH (CAK). Ce dernier a une teneur faible en carbone (< 50 %). Ce résultat va dans le même sens que la valeur de la surface spécifique calculée (97 m^2/g) et montre que l'activation par KOH à 500 °C n'a pas eu lieu.

Le rapport (H/C) est caractéristique du degré d'aromaticité. Il est de l'ordre de 0,038 pour le charbon CAP, 0,04 pour le charbon CAZ et 0,021 pour l'échantillon CAK. Ce dernier semble être le plus aromatisé, ce qui signifie qu'il comporte plus de cycles d'où le faible pourcentage d'hydrogène, tandis que les deux autres ont pratiquement un degré d'aromaticité similaire.

4.1.3 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. Le tableau 4.3 englobe les valeurs de l'acidité totale obtenues pour les trois supports. Les résultats sont comparés à ceux d'un charbon actif commercial du type Avocado.

Tableau 4.3 : Résultats de l'acidité totale obtenus sur les trois supports ainsi que sur le catalyseur commercial.

Type de charbon	Nombre des sites acides (méqg/100g)
Noyaux d'olives	14
CAP (400 °C)	643
CAZ (450 °C)	285
CAK (500 °C)	571
Catalyseur commercial	357

L'activation permet d'augmenter l'acidité des charbons comparés aux noyaux d'olives qui sont pratiquement neutres. De plus, la nature de l'agent activant a un effet remarquable sur l'acidité de surface des charbons actifs. De tous les charbons, le CAP semble être le plus acide avec 643 meqg / 100 g. On remarque aussi que l'activation partielle des noyaux d'olives au KOH provoque elle même une acidité de surface élevée. La valeur de l'acidité générée par l'activation au $ZnCl_2$ est comparable à celle du charbon commercial.

4.1.4 Fonctionnalité de surface par I.R.T. F

L'analyse infra-rouge des différents échantillons permet l'obtention des spectres présentés dans la figure 4.1, 4.2, 4.3 et 4.4 ci-dessous.

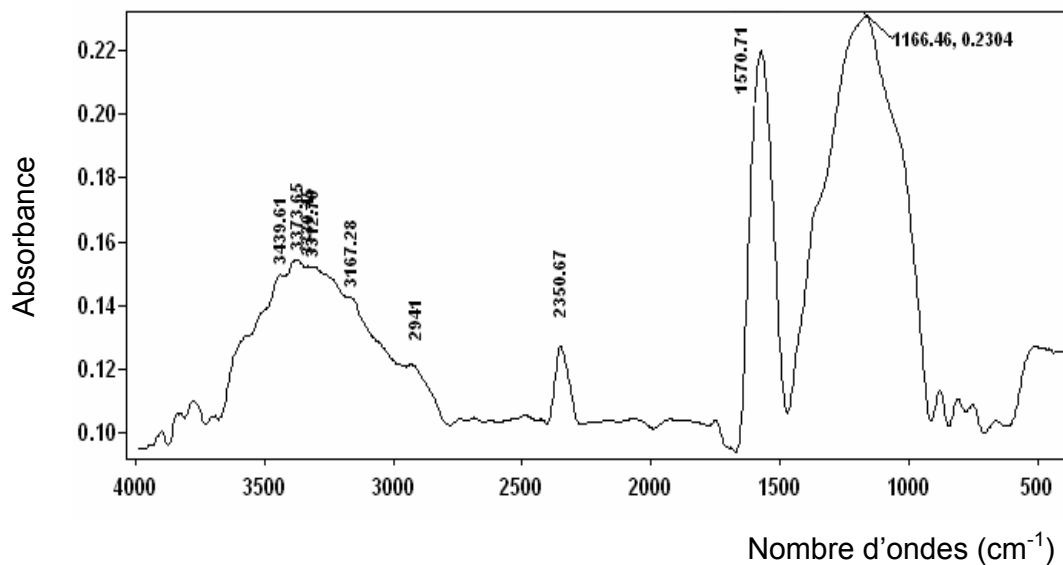


Figure 4.1 : Spectre infra-rouge du charbon activé au ZnCl_2 (CAZ).

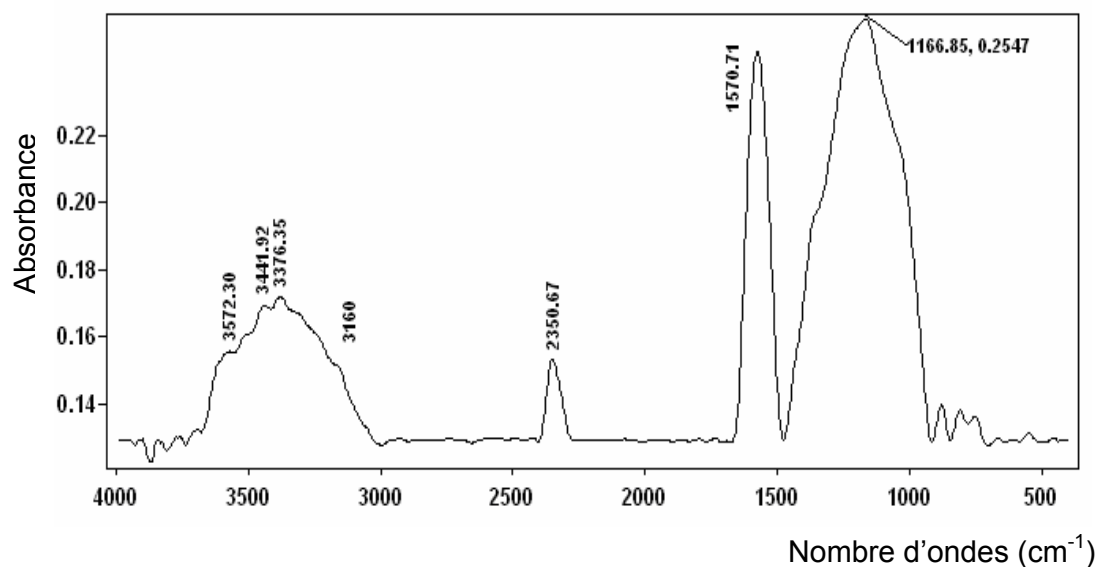


Figure 4.2 : Spectre infra-rouge du charbon commercial.

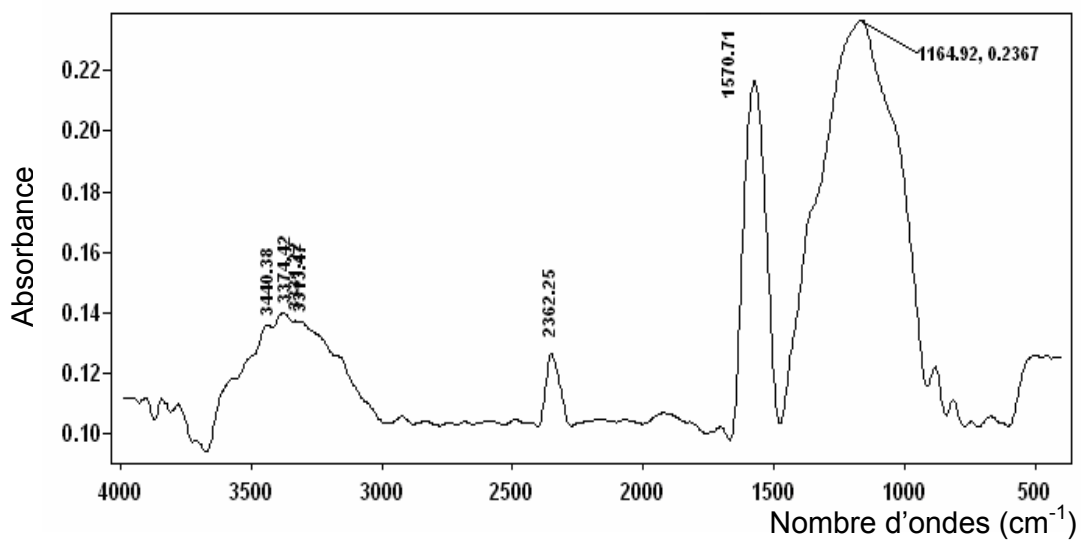


Figure 4.3 : Spectre infra-rouge du charbon activé au KOH (CAK).

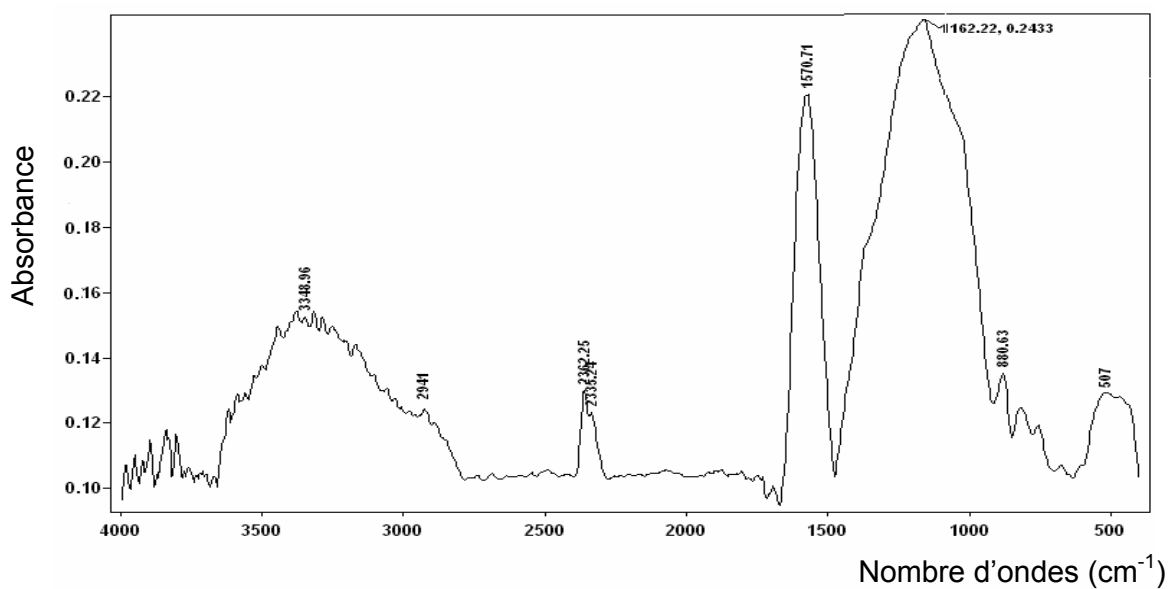


Figure 4.4 : Spectre infra-rouge du charbon activé à l' H_3PO_4 (CAP).

L'interprétation des spectres est compliquée du fait que plusieurs groupements absorbent dans la même longueur d'ondes, donc chaque bande peut inclure la contribution de divers groupements fonctionnels [124].

Tous les charbons montrent une bande large d'absorption à environ 3440 cm^{-1} attribuable à la vibration de la liaison OH. Cet élargissement est probablement lié au fait que les groupements OH de surface peuvent interagir avec les molécules d'eau adsorbées par les charbons de l'environnement.

On observe aussi une bande large à 1160 cm^{-1} correspondant à la vibration de deux groupements, les groupements phénoliques et les groupements lactoniques. Les bandes à 1560 cm^{-1} et à 2360 cm^{-1} correspondent respectivement à la vibration des quinones et à la vibration de la liaison N-H.

Le charbon commercial et le CAP montrent de petites bandes à 2940 cm^{-1} attribuables à la vibration de la liaison C-H. La bande à 507 cm^{-1} se trouvant sur le charbon CAP est attribuable à la vibration de la liaison P-OH, ceci suggère qu'une petite quantité de l'acide phosphorique a été emprisonnée dans le charbon pendant l'activation [129].

4.2 Tests catalytiques dans la réaction d'hydrogénation de l' α -méthyle styrène

4.2.1 Choix du solvant

Afin de choisir le meilleur solvant pour le réactif α -méthyle styrène (AMS) qui est une substance très réactive, plusieurs solvants tels que : les alcools, les oléfines, les paraffines ont été testés. Tous ces produits ont réagi avec l'AMS, la réaction se manifeste par l'apparition d'un trouble, suivi par le dépôt d'un précipité blanc.

Le cyclohexane a prouvé une grande stabilité vis-à-vis l'AMS, d'où son choix comme un solvant pour la réaction d'hydrogénation. Le cyclohexane présente l'avantage d'être un solvant apolaire qui solubilise l'hydrogène mieux que les autres solvants polaires [106].

4.2.2 Etude des phénomènes diffusionnels

4.2.2.1 La diffusion externe

Pour déceler l'existence de la diffusion externe, on a fait varier la vitesse d'agitation de 100, 300 et 500 tr/min et on a calculé les taux de conversion correspondants. On s'est fixé les paramètres opérationnels constants suivants :

- la masse du catalyseur commercial Pd/C (5 %) du type Avocado de 0,1 g,
- la température de la réaction de 40 °C,
- la concentration en réactif de 0,25 M et le volume de la solution de 400 ml.

Les résultats de la cinétique en fonction de l'agitation sont regroupés dans le tableau 4.4 suivant :

Tableau 4.4 : Taux de conversion en fonction de la vitesse d'agitation.

Temps (min)	5	10	20	30	40	50	60	70	80	100	120
Agitation (tr/min)	Taux de conversion (%)										
100	3,36	3,66	8,1	12,84	17,03	18,1	21,36	25,4	28,25	30,10	33,01
300	8,44	11,09	21,91	31,55	45,97	57,59	58,68	68,84	75,20	82,77	88,17
500	5,8	12,54	24,82	48,03	63,24	73,75	89,7	100	100	100	100

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

Pour mieux voir cet effet, on porte sur un graphique (figure 4.5) le taux de conversion en fonction de la vitesse d'agitation pour les temps de réaction suivants : 20 min, 40 min et 60 min.

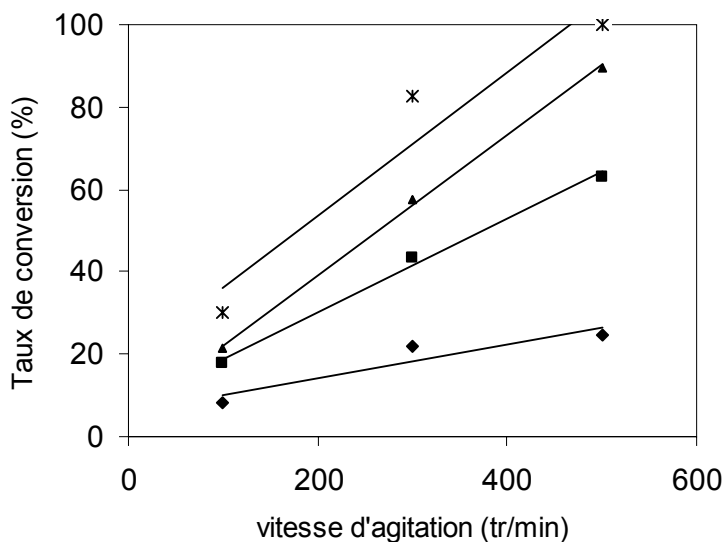


Figure 4.5 : Effet de la vitesse d'agitation et du temps de réaction sur le taux de conversion. ♦ 20 mn ; ■ 40 mn ; ▲ 60 mn ; x 100 mn.

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 et dans ce cas, 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, soit 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.

Lorsque la consommation des réactifs sur la surface et la formation de produits provoquent dans cette région des gradients de concentrations, un courant de diffusion s'établit donc au voisinage de l'interface solide-fluide qui a pour effet d'abaisser sa concentration de la valeur C_h au sein de l'espace intergranulaire à la valeur C_s sur la surface externe du grain (figure 4.6). Cette figure schématise l'évolution de concentration en réactif et de la température lorsqu'on passe de la phase homogène (C_h, T_h) à la surface du catalyseur (C_s, T_s) et lorsque l'on pénètre à l'intérieur du grain de catalyseur.

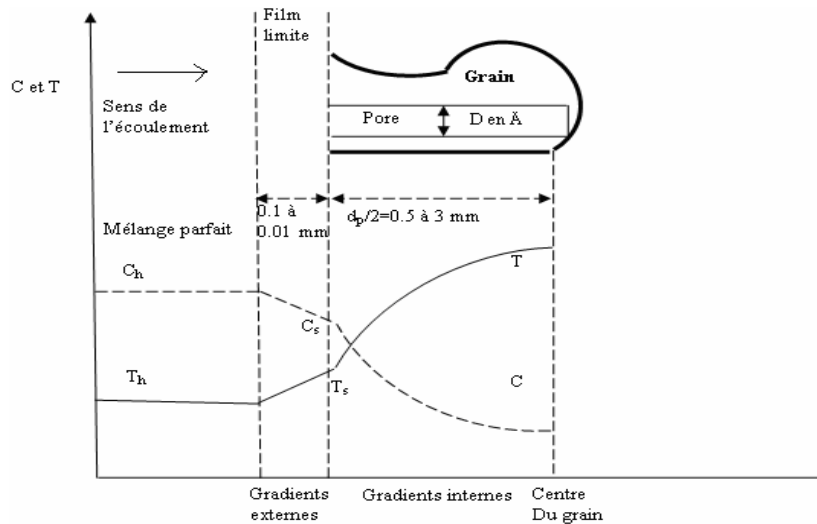


Figure 4.6 : Limitations diffusionnelles internes et externes dans le cas d'une réaction exothermique

En absence de limitation diffusionnelle externe, les valeurs de C_s et T_s sont égales à celles de C_h et T_h existant en phase homogène et, par conséquent, accessibles à la mesure ; mais s'il existe des limitations diffusionnelles extragranulaires, il faut encore franchir la couche limite entourant le grain du catalyseur d'épaisseur δ .

Pour une réaction isotherme d'ordre un, on aura donc la série d'égalités suivantes :

$$r = V \rho_r = \eta_1 k_i S \rho_r C_s = k_s A_s (C_h - C_s) \quad (4.1)$$

ρ_r : La masse spécifique du lit catalytique (densité de remplissage)

k_s : Le coefficient de transfert du réactif au travers du film laminaire.

η_1 : Facteur d'efficacité sur lequel on reporte les modifications apportées à la vitesse de la réaction chimique par les limitations diffusionnelles.

k_i : Constante de vitesse intrinsèque par m^2 de surface.

S : Surface spécifique du catalyseur.

L'égalité permet d'exprimer C_s en fonction de C_h , accessible à l'expérience :

$$C_s = \frac{k_s A_s C_h}{k_s A_s + \eta_1 k_i S \rho_r} \quad (4.2)$$

On constate bien que d'après l'égalité (1) qu'il y a une proportionnalité entre la vitesse de réaction (r) et le coefficient de transfert du réactif (K_S) qui est de son tour fortement proportionnel à la vitesse d'agitation du milieu [130].

4.2.2.2 La diffusion interne

Afin de vérifier l'absence de la diffusion interne, on opère avec différentes masses du catalyseur 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 précédent.

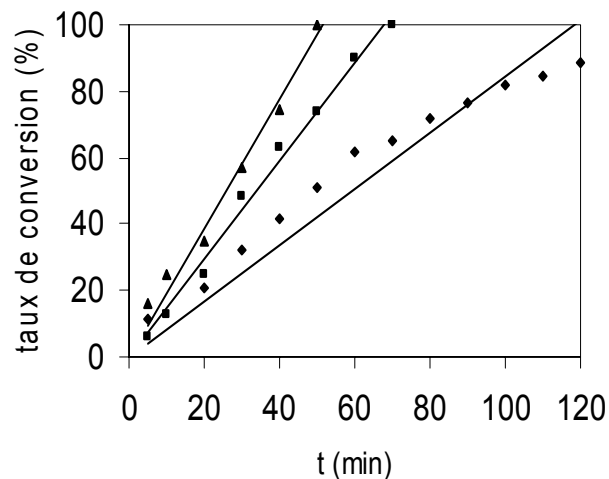


Figure 4.7 : Effet de la masse du catalyseur et du temps de réaction sur le taux de conversion ◇ : $m = 0,05$ g ; ■ : $m = 0,1$ g ; △ : $m = 0,15$ g.

D'après le graphique 4.7, on remarque bien que le taux de conversion augmente avec l'augmentation de la masse du catalyseur et cela suivant une logique proportionnelle comme c'est illustré par le tableau 4.5 suivant :

Tableau 4.5 : Evolution du temps de la réaction en fonction de la masse du catalyseur pour un taux de conversion =100 %.

Masse du catalyseur (g)	Temps de réaction (min)
0.05	140
0.1	70
0.15	50

Le tableau montre un rapport de proportionnalité bien évident entre la masse du catalyseur et le temps de réaction. On peut voir par exemple qu'il y a un facteur de 2 entre les masses de catalyseur 0,05 g et 0,1 g et les temps de réaction correspondants 140 min et 70 min. ce qui suggère que la réaction se déroule bien en surface. S'il y avait un phénomène de diffusion interne, la proportionnalité n'aurait pas lieu d'être.

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.

Pour établir de nouvelles expressions de vitesse qui tiennent compte de ces gradients de concentration, on cherche pour des cas simples quelles sont les formes que prend l'équation de vitesse lorsque interviennent des limitations diffusionnelles ? On pourra ainsi cerner les paramètres sur lesquels il faudra agir pour accroître les vitesses de diffusion en vue de mieux utiliser l'activité chimique potentielle du catalyseur.

Pour le cas (a) en absence de limitations diffusionnelles : C_s reste constante dans le grain : $C = C_s$.

La vitesse de consommation du réactif s'écrira alors, pour un ordre apparent égal à l'unité.

$$R_1^* = V v \rho_\theta = k_i S v \rho_\theta C_s \quad (4.3)$$

k_d : Constante fictive de diffusion.

v : Volume du grain.

Pour le cas (b) : en présence de limitations diffusionnelles. Lorsque l'intérieur du grain n'est pas assez rapidement alimenté en réactif pour travailler au maximum de son potentiel.

$k_d \leq k_i S$: C_s diminue lorsqu'on va de l'intérieur à l'extérieur du grain.

L'expression de la vitesse apparente de réaction doit tenir compte des limitations diffusionnelles intragranulaires ; on écrira alors :

$$R_1 = \eta_1 R_1^* \quad (4.4)$$

Si R est la vitesse de réaction rapportée au grain de catalyseur, l'approche du problème consiste à faire intervenir un facteur d'efficacité η défini comme le rapport de la vitesse de réaction observée, R , à la vitesse que l'on aurait obtenue en absence de limitations diffusionnelles intragranulaires, R^* . La figure 4.8 illustre de façon très simplifiée les différences introduites par l'absence ou la présence de limitations diffusionnelles dans l'évolution de la concentration en réactif au sein du grain de catalyseur.

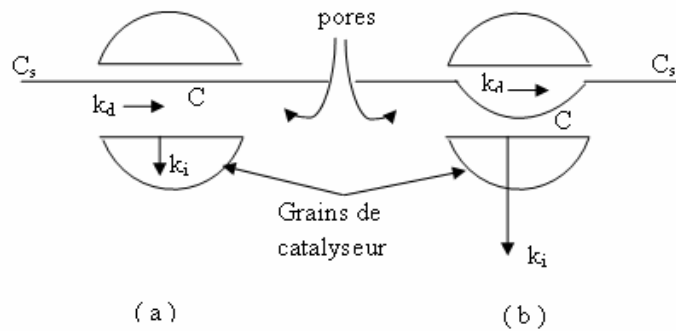


Figure 4.8 : Evolution de la concentration en réactif au sein d'un grain de Catalyseur

Dans le cas simple d'une réaction irréversible, isotherme, d'ordre apparent égal à l'unité et se déroulant en phase gazeuse sur un grain de catalyseur sphérique, l'expression de η_1 telle qu'elle peut se déduire de la théorie de Thiele-Wheeler [130], prend la forme suivante :

$$\eta_1 = \frac{R_1}{R_1^*} = \frac{3}{\varphi_1} \left[\frac{1}{\tanh \varphi_1} - \frac{1}{\varphi_1} \right] \quad (4.5)$$

φ_1 : module de Thiele : c'est un nombre adimensionnel qui traduit une mesure de la grandeur relative de la vitesse de réaction par rapport à la vitesse de diffusion et donné par l'expression suivante :

$$\varphi_1 = \frac{d_p}{2} \sqrt{\frac{k_i \rho_\theta S C}{D_e C}} = \frac{d_p}{2} \sqrt{\frac{k_i \rho_\theta S}{D_e}} \quad (4.6)$$

D_e : coefficient de diffusion effectif du réactif dans les pores.

Les valeurs faibles de η_1 définissent le domaine chimique tandis que les valeurs élevées situent le domaine diffusionnel. Entre ces deux zones, se trouve une zone intermédiaire où la diffusion de matière et la réaction chimique ont des vitesses comparables.

* dans le domaine chimique, η_1 est voisin de 1, et l'on a :

$$R_1 = R_1^* = V v \rho_\theta = \frac{1}{6} \pi d_p \rho_\theta k_i S C_s \quad (4.7)$$

La valeur de C_s (concentration au voisinage de la surface extérieure du grain) pouvant être assimilée à C_h en absence de limitations diffusionnelles externes.

Dans le domaine diffusionnel, η_1 tend vers $3/\phi_1$ et on a pour R_1 , l'expression suivante :

$$R_1 = 3/\phi_1 R_1^* \quad (4.8)$$

Ou encore, compte tenu des équations (4.7) et (4.8) :

$$R_1 = \pi d_p^2 \sqrt{D_e \rho_\theta k_i S} C_s \quad (4.9)$$

La valeur V , vitesse spécifique (rapportée au gramme de catalyseur) est alors donnée par l'équation suivante :

$$V = \frac{R_1}{v \rho_\theta} = \frac{6}{d_p} \sqrt{\frac{D_e k_i S}{\rho_\theta}} C_s \quad (4.10)$$

Pour une activité chimique, k_i donnée et une surface spécifique, S , donnée, on voit que pour accroître l'efficacité du catalyseur, il faut diminuer d_p , diminuer ρ_θ (c'est-à-dire augmenter le volume poreux), et accroître D_e , ce qui peut également se réaliser par augmentation de la porosité et dans certains cas de la macroporosité [130].

4.2.3 Tests catalytiques des catalyseurs préparés par évaporation de solvant

Les catalyseurs Pd/C à 5 % préparés, sont testés dans la réaction d'hydrogénation de l'AMS (0,25M) à 40 °C à pression atmosphérique avec 0,1 g de catalyseur.

Les résultats comparés à ceux obtenus avec le catalyseur commercial Pd/C (5 %), sont donnés sous forme de graphique en portant le taux de conversion en fonction du temps de la réaction (figure 4.9).

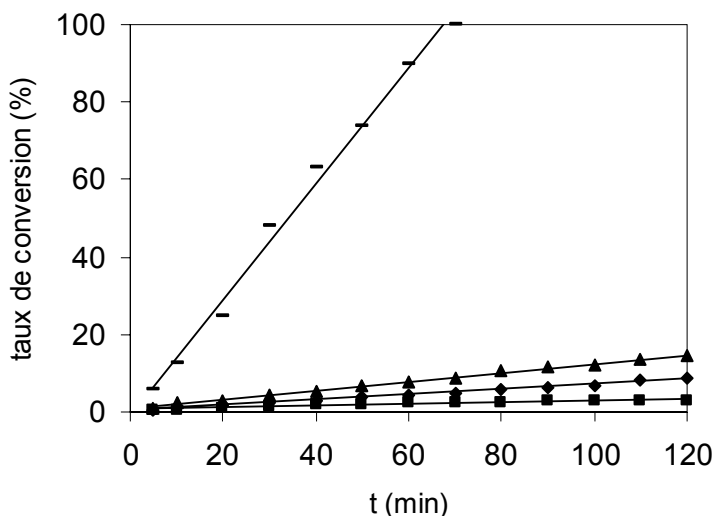


Figure 4.9 : Effet de la nature du support sur le taux de conversion

– Pd/C ; ▲ Pd/CAP ; ◆ Pd/CAZ ; ■ Pd/CAK.

Les courbes représentant la conversion en fonction du temps sont des droites qui passent par l'origine, d'où on déduit que la réaction d'hydrogénation de l'AMS est d'ordre 0 par rapport à l'AMS. Ce même résultat est démontré dans le travail effectué par Wolffenbuttel et Nijhuis [18] sur un catalyseur de type Ni / Al₂O₃.

D'après le graphe, on observe que les différents catalyseurs préparés par ce type d'imprégnation (évaporation de solvant) présentent de faibles taux de conversion par rapports à ceux obtenus par le catalyseur commercial. Le catalyseur Pd/CAP présente les meilleurs taux de conversion et atteint au bout de 2 heures de réaction un taux de conversion de 16 %.

❖ Effet de la teneur en palladium

Afin de voir l'effet de la teneur en palladium sur les catalyseurs préparés par évaporation de solvant, le support CAZ est pris comme exemple. Deux teneurs en palladium sont étudiées à savoir 3 % et 5 %.

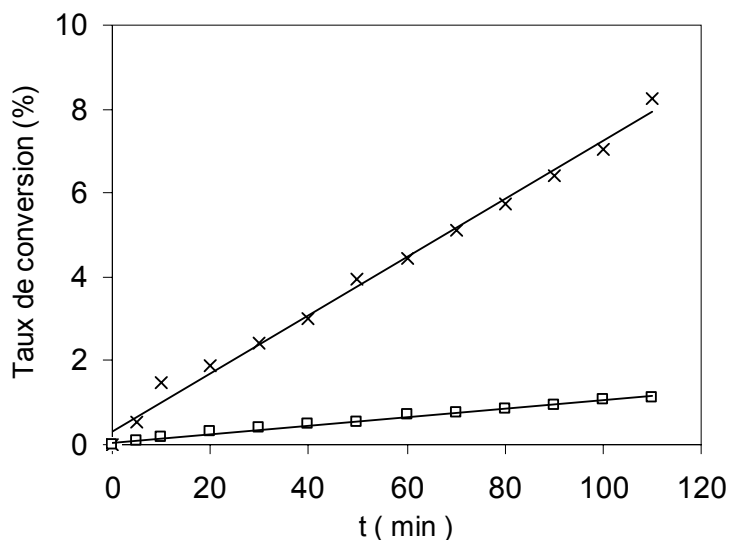


Figure 4.10 : Effet de la teneur en palladium sur le catalyseur supporté par le CAZ. □ : 3 % ; x : 5 %.

Le graphe montre que les taux de conversion augmentent avec l'augmentation de la teneur en palladium. Ce résultat est attendu du fait que la réaction d'hydrogénation est une réaction du type métallique donc proportionnelle à la teneur du métal et à sa dispersion.

4.2.4 Catalyseurs préparés par précipitation

Les catalyseurs Pd/C préparés par précipitation sont également testés dans la réaction d'hydrogénation de l'AMS dans les mêmes conditions opératoires que précédemment.

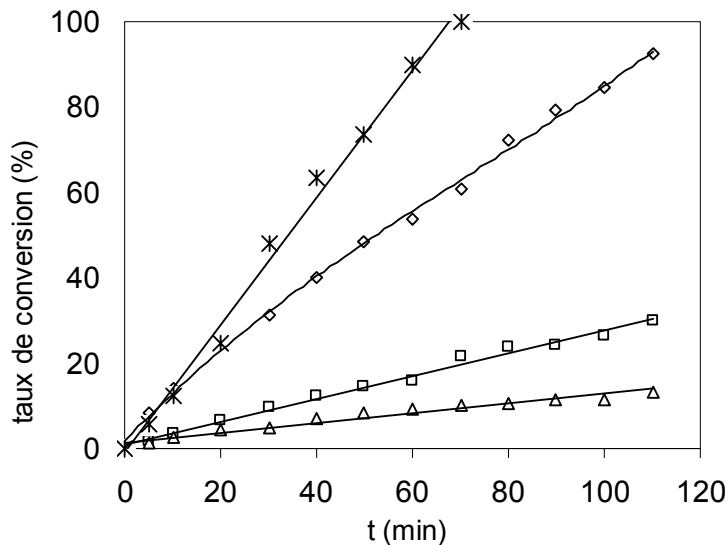


Figure 4.11 : Effet de la nature du support sur le taux de conversion.

x Pd/C ; ◇Pd/CAZ ; □ Pd/CAP; △ Pd/CAK .

D'une manière générale, la méthode de précipitation semble être de loin meilleure que la précédente. De plus, le support catalytique conduisant à la meilleure activité catalytique est le CAZ, qui atteint un taux de conversion de 100% après 2 h de réaction.

L'augmentation de la conversion va dans le même sens que celle de la surface spécifique des catalyseurs. On montre ainsi un ordre décroissant de l'activité catalytique avec la diminution de la surface spécifique des supports suivants : CAZ ($1174 \text{ m}^2/\text{g}$) > CAP ($505 \text{ m}^2/\text{g}$) > CAK ($97 \text{ m}^2/\text{g}$). Le rôle de la surface spécifique pourrait être à l'origine d'une bonne dispersion et donc répartition du métal, permettant de bonnes activités catalytiques. Le catalyseur commercial ($925 \text{ m}^2/\text{g}$) présente toujours les meilleures conversions.

D'un autre côté, l'acidité du support semble jouer un rôle secondaire dans la réaction de l'AMS. En effet, le catalyseur Pd/C commercial et le catalyseur Pd/CAZ présentent les plus faibles acidités avec respectivement 357 et 285 meqg/100 g charbon.

4.2.4.1 Effet de la teneur en palladium pour les différents catalyseurs

Les supports carbonés CAZ, CAP et CAK sont imprégnés par précipitation à différentes fractions massiques en palladium (1 %, 3 %, 5 %), les résultats de l'activité catalytique dans la réaction de l'hydrogénation de l'AMS pour chaque support à différentes teneurs en palladium sont reportés sur les graphes illustrés par les figures 4.12, 4.13 et 4.14 suivantes :

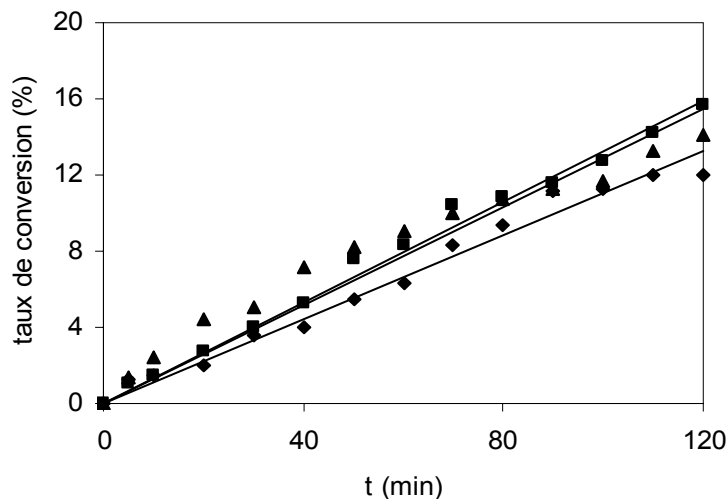


Figure 4.12 : Effet de la teneur en palladium sur le support activé au KOH (CAK) dans la réaction de l'AMS. ♦ Pd/CAK=1 % ; ■ Pd/CAK=3 % ; ▲ Pd/CAK=5 %

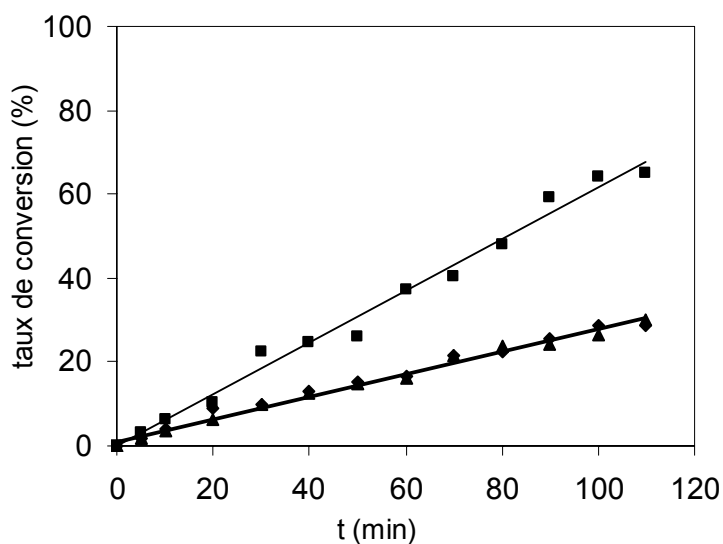


Figure 4.13 : Effet de la teneur en palladium sur le support activé à l' H_3PO_4 (CAP) dans la réaction de l'AMS. ♦ Pd/CAP=5 % ; ■ Pd/CAP=3 % ; ▲ Pd/CAP=1 %

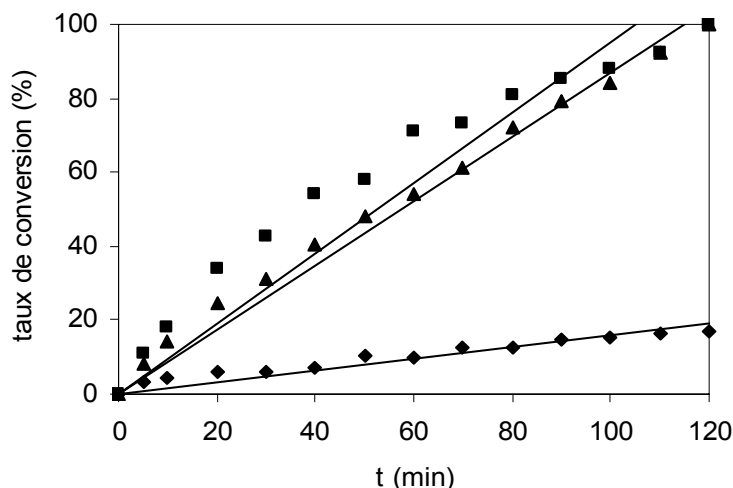


Figure 4.14 : Effet de la teneur en palladium sur le support CAZ dans la réaction de l'AMS. ♦ Pd/CAZ=1 % ; ■ Pd/CAZ=3 % ; ▲ Pd/CAZ=5 %

On remarque que l'ensemble des courbes représentant le taux de conversion en fonction du temps sont des droites qui passent par l'origine et ce, quelque soit le support catalytique ainsi que la teneur en palladium, donc l'ordre de réaction (0) est respecté par les différents catalyseurs.

L'activité catalytique sur le catalyseur Pd/CAK est similaire pour les trois teneurs en palladium, ceci pourrait être expliqué par la formation d'agrégats d'atomes de palladium sur les sites réactionnels pour des teneurs qui excèdent le 1 %. Ces agrégats formeraient des blocs de Pd dont l'intérieur n'est pas accessible, et limiteraient l'activité catalytique. De plus, la surface spécifique ($97 \text{ m}^2/\text{g}$) peut être considérée comme assez faible pour mieux disperser le Pd.

Le catalyseur Pd/CAP présente de meilleures conversions pour une teneur en palladium de 3 %, et atteint au bout de 2 h une conversion de 75 %, ceci pourrait être dû à une meilleure dispersion du catalyseur (Pd/CAP = 3 %) sur le support CAP de surface spécifique égale à $505 \text{ m}^2/\text{g}$. de même que précédemment, on peut conclure que la diminution de l'activité catalytique pour la

teneur 5 % pourrait être due à la formation d'agrégats pour des teneurs supérieures à 3 %.

Pour le CAZ, on remarque que les teneurs en palladium 3 % et 5 % donnent des conversions proches et atteignent les deux une conversion de 100 % au bout de 2 h avec la teneur de 3 % qu'avec une teneur de 5 %. Pour la teneur de 3 %, les résultats sont légèrement meilleurs, ce qui peut être dû à une meilleure dispersion obtenue par cette teneur.

4.2.4.2 Effet de la température de réaction

Les résultats de conversion de l'AMS à différentes températures de réaction sur les catalyseurs palladium déposés sur charbon sont schématisés sur les figures 4.15 et 4.16 qui représentent respectivement l'effet de la température sur le catalyseur commercial ainsi que sur le catalyseur Pd/CAP préparé par précipitation.

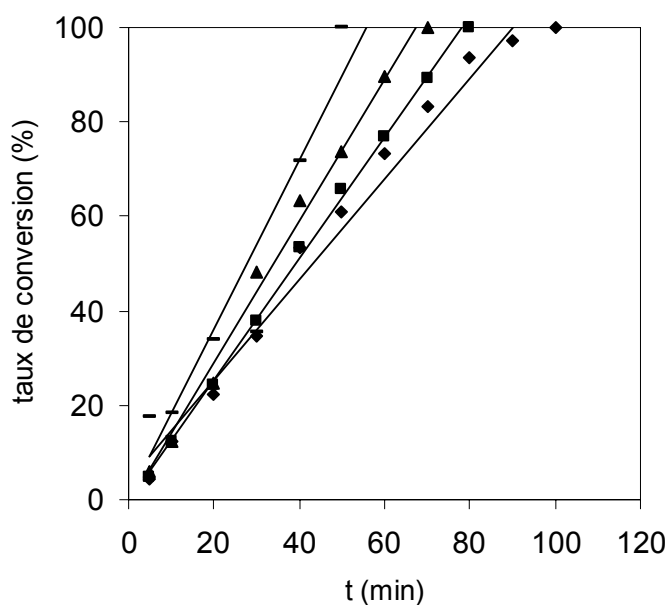


Figure 4.15 : Effet de la température sur le catalyseur commercial.

◆ T=20 °C ; ■ T=30 °C ; ▲ T=40 °C ; – T=50 °C

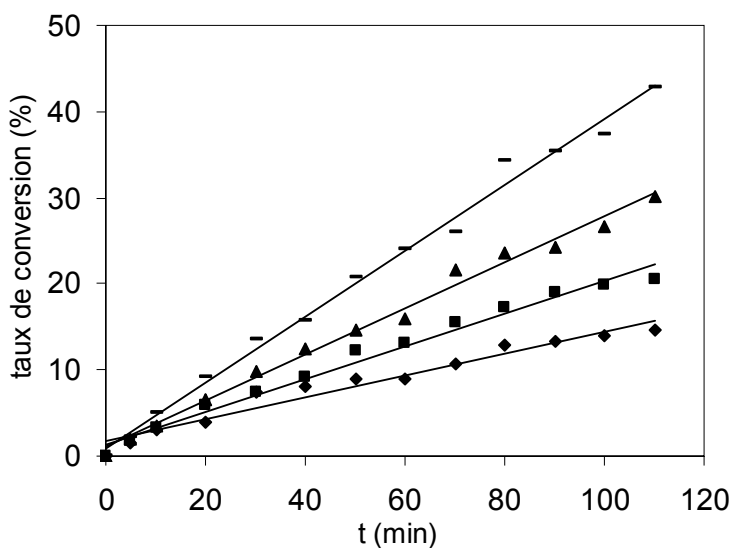


Figure 4.16 : Effet de la température sur le catalyseur Pd/CAP.

◆ T=20 °C ; ■ T=30 °C ; ▲ T=40°C ; – T=50°C

D'une manière générale, le taux de conversion augmente quand la température augmente pour les deux catalyseurs. Toutefois les vitesses de réactions sont différentes. Par exemple, dans le cas du catalyseur commercial et pour une température de réaction de 30 °C, le taux de conversion atteint 35 % au bout de 30 min, alors qu'il ne dépasse pas 5 % durant le même temps sur le catalyseur Pd/CAP.

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

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

$$\text{On a : } V = \frac{dC_{AMS}}{dt} = KC_{AMS}^n$$

Puisque la réaction est d'ordre 0 ($n=0$), on peut déduire :

$$V = \frac{dC_{AMS}}{dt} = K$$

Pour accéder à la constante de vitesse de la réaction pour chaque température, on trace les courbes $C_{AMS} = f(t)$ pour les différentes températures, et les pentes des droites représentent les constantes de vitesses à ces températures.

La relation qui relie le taux de conversion (α) à la concentration (C_A) est :

$$\alpha = \frac{C_A}{C_{A_0}}, \text{ avec } C_{A_0} = 0.25 \text{ mole/l.}$$

Les droites représentant la concentration en fonction du temps pour les deux catalyseurs sont données sur les figures 4.17 et 4.18 suivantes :

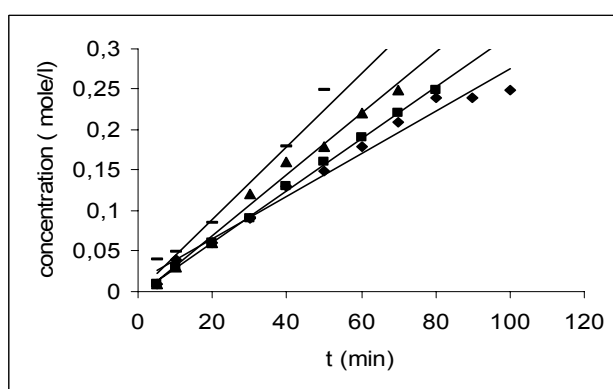


Figure 4.17 : variation de la concentration pour le catalyseur commercial

◆ T=20 °C ; ■ T=30 °C ; ▲ T=40°C ; - T=50°C

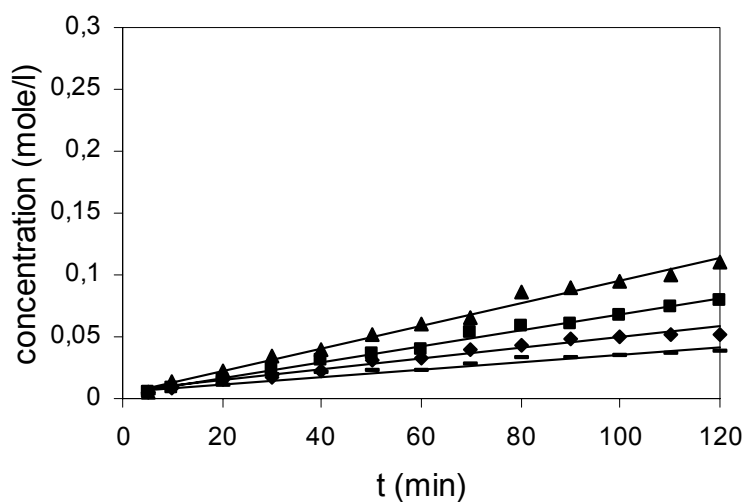


Figure 4.18 : variation de la concentration pour le catalyseur Pd/C

◆ T=30 °C ; ■ T=40 °C ; ▲ T=50°C ; - T=20°C

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

Tableau 4.6 : constantes de vitesses à différentes températures pour les deux Catalyseurs.

Température (°C)	20	30	40	50
Catalyseur	Constante de vitesse (mole/l.min)			
Commercial	0.0026	0.0032	0.0038	0.0045
Pd/C	0.0003	0.0004	0.0007	0.0009

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

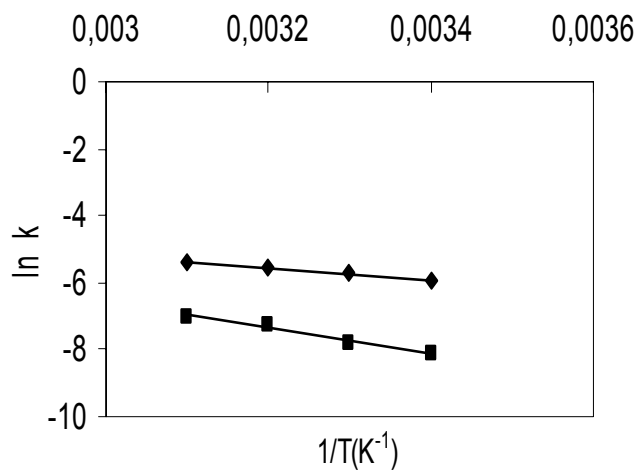


Figure 4.19 : droites d'ARRHENIUS obtenues pour les deux catalyseurs

◆ Catalyseur commercial ; ■ catalyseur Pd/C

Les valeurs de $\ln A$ et de E_n sont reportés sur le tableau 4.7.

Tableau 4.7 : Energies d'activation des deux catalyseurs.

Catalyseur	Ln A	E _n (kcal/mol)
Commercial	0.25	3,64
Pd/ CAP	4.99	7.72

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).

CONCLUSION

Les propriétés physico-chimiques intéressantes que possèdent les charbons actifs résultant de l'activation chimique des noyaux d'olives montrent que ces derniers offrent un bon potentiel comme matière première de départ pour la préparation des charbons actifs.

L'activation des noyaux d'olives par les trois agents chimiques : $ZnCl_2$, H_3PO_4 et KOH conduit à l'obtention des charbons actifs dont les caractéristiques et les propriétés physico-chimiques sont totalement différentes. L'activation au $ZnCl_2$ dans l'intervalle de températures modérées [400-600 °C] génère des charbons actifs avec des surfaces spécifiques très élevées. Tandis que l'activation à l' H_3PO_4 (acide phosphorique concentré) produit des charbons actifs de surfaces spécifiques modérées mais avec probablement une teneur importante en mésopores et une acidité de surface appréciable. L'activation au KOH n'a pas eu lieu dans la gamme de températures étudiées, cela est confirmé par la faible surface spécifique obtenue, ainsi que la faible teneur en carbone. Des températures plus élevées seraient nécessaires pour l'activation.

Des catalyseurs palladium déposés sur charbon actif sont préparés par deux méthodes différentes :

- par évaporation de solvant après imprégnation d'une solution précurseur du palladium.
- par précipitation de palladium.

Les tests catalytiques effectués sur ces catalyseurs préparés dans la réaction d'hydrogénation de l' α -méthyle styrène montrent de très faibles conversions lorsque les catalyseurs sont préparés par évaporation de solvant, comparées à celles obtenues pour les catalyseurs préparés par précipitation.

Le catalyseur préparé à partir du support activé au ZnCl_2 présente la meilleure activité comparé à ceux préparés à partir des supports activés aux H_3PO_4 et KOH . Cette activité est comparable à celle obtenue avec un catalyseur commercial 5% de palladium déposé sur charbon actif.

Les catalyseurs préparés ont été testés dans la réaction d'hydrogénation de l' α -méthyle styrène (réaction modèle et sélective envers le cumène à 100%) qui se déroule dans des conditions douces (pression atmosphérique et température ambiante). Qu'en est-il avec d'autres réactions exigeantes d'un intérêt économique telles que l'hydrogénation des nitroaromatiques et des halonitroaromatiques pour produire les amines correspondantes, qui sont très utilisées dans la chimie fine ?

APPENDICE A
LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

N.O : noyaux d'olives.

ZnCl₂ : chlorure de zinc.

KOH : hydroxyde de potassium.

H₃PO₄ : l'acide phosphorique.

CAZ : charbon activé au ZnCl₂.

CAP : charbon activé à l' H₃PO₄.

CAK : charbon activé au KOH.

AMS : alpha-méthyle styrène.

Pd/C : palladium déposé sur charbon actif.

pH : potentiel d'hydrogène.

B.E.T : l'équation de Brunner, Emmett et Teller.

P : Pression partielle du gaz d'analyse.

V_a : Volume adsorbé.

P_0 : Pression de saturation du gaz.

V_m : Volume d'une monocouche.

C : Grandeur thermodynamique caractéristique d'un couple adsorbant_ adsorbat.

Q_{ads} : Chaleur d'adsorption.

Q_L : Chaleur de liquéfaction.

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

N : Nombre d'Avogadro ($6.023 \cdot 10^{23}$ molécules/mole).

m : masse de l'échantillon.

C_h : concentration dans la phase homogène.

C_s : concentration à la surface du catalyseur.

ρ_r : La masse spécifique du lit catalytique (densité de remplissage).

k_s : Le coefficient de transfert du réactif au travers du film laminaire.

η_1 : Facteur d'efficacité sur lequel on reporte les modifications apportées à la vitesse de la réaction chimique par les limitations diffusionnelles.

k_i : Constante de vitesse intrinsèque par m^2 de surface.

S : Surface spécifique du catalyseur.

k_d : Constante fictive de diffusion.

v : Volume du grain.

φ_1 : Module de Thiele.

D_e : Coefficient de diffusion effectif du réactif dans les pores.

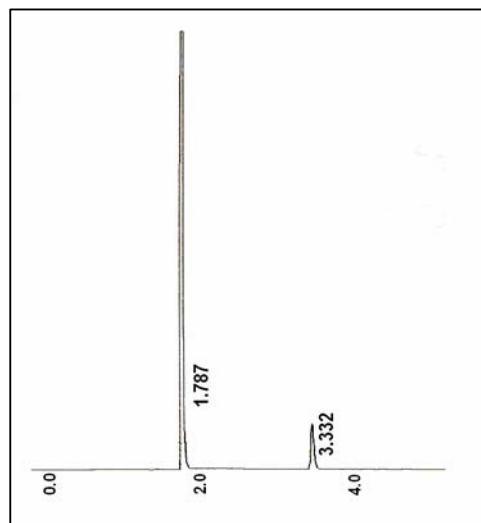
E_a : Energie apparente d'activation.

NaOH : La soude (hydroxyde de sodium).

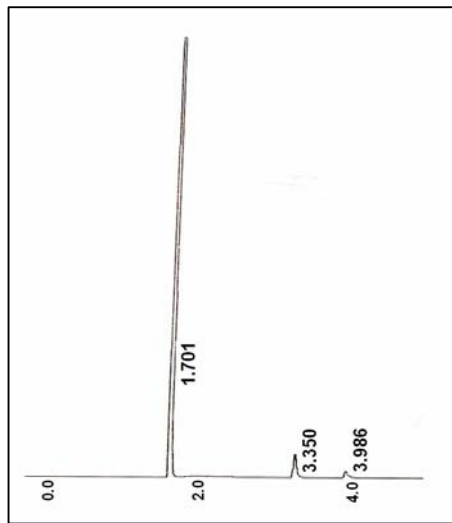
APPENDICE B

CHROMATOGRAMMES OBTENUS DANS LA REACTION D'HYDROGENATION

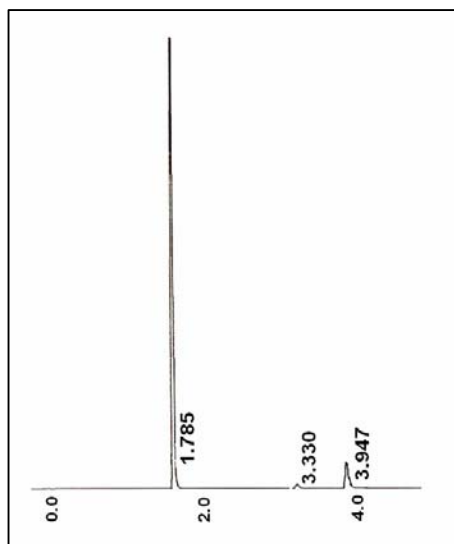
DE L' α -METHYLE STYRENE



(a) catalyseur Pd/CAZ à 5 %
(précipitation).



(b) catalyseur Pd/CAP à 5 %
(précipitation).



(c) catalyseur Pd/CAK à 5 %
(précipitation).

REFERENCES

1. Hayashi, J., Horikawa, T., Takeda, I., Muroyama, K., Ani, F.N., « Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with K_2CO_3 », *carbon*, vol. 40, 2002, pp. 2381-2386.
2. Fuente, A.M., Pulgar, G., González, F., Pesquera, C., Blanco, C., «Activated carbon supported Pt catalysts : effect of support texture and metal precursor on activity of acetone hydrogenation», *app. Catal*, vol. 208, 2001, pp. 35-45.
3. Neri, G., Musolino, M. G., Milone, C., Visco, A. M., Di Mario, A., « Mechanism of 2,4-dinitrotoluene hydrogenation over Pd/C», *j. molec. Catal*, vol 95, 1995, pp. 235-241.
4. Torres, G.C., Jablonski, E.L., Baronetti, G.T., Castro, A.A., de Miguel, S.R., Scelza, O.A., Blanco, M.D., Peña Jiménez, M.A., Fierro, J.L.G., « Effect of the carbon pre-treatment on the properties and performance for nitrobenzene hydrogenation of Pt/C catalysts», *app. Catal*, vol 161, 1997, pp. 213-226.
5. Figueiredo, J.L., Pereira, M.F.R., Freitas, M.M.A, Órfão, J.J.M., «Modification of the surface chemistry of activated carbons», *carbon*, vol. 37, 1999, pp. 1379-1389.
6. Molina-Sabio, M., Rodríguez-Reinoso, F., Caturla, F., Sellés, M.J., «Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid», *Carbon*, vol 33, 1995, pp.1105-1113.
7. Jagtoyen, M., Thwaites, M., Stencel, J., Mc Enaney, B., Derbyshire, F., «Adsorbent carbon synthesis from coals by phosphoric acid activation», *Carbon*, vol.30,1992,pp.1089-1096.
8. Encinar, J. M., Beltrán, F. J., Ramiro, A., González, J. F., « Pyrolysis / gasification of agricultural residues by carbon dioxide in the presence of different additives: influence of variables», *fuel proc. Technol*, vol 55, 1998, pp. 219-233.
9. Hsu, L.Y., Teng, H.S., «Influence of different chemical reagents on the preparation of activated carbons from bituminous coal», *fuel proc. Technol*, vol 64, 2000, pp. 155-166.
10. Lillo-Rodenas, M.A., Lozano-castello, D., Cazorla-Amoros, D., Linares-Solano, A., «Preparation of activated carbons from spanish anthracite : II. Activation by NaOH», *carbon*, vol. 39, 2001, pp. 751-759.
11. Evans, M.J.B., Halliop, E., Mac Donald, J.A.F., «The production of chemically – activated carbon», *carbon*, vol. 37, 1999, pp. 269-274.

12. Verheyen, V., Rathbone, R., Jagtoyen, M., Derbyshire, F., «Activated extrudates by oxidation and KOH activation of bituminous coal», carbon, vol. 33, 1995, pp. 763-772.
13. Martin, M.J., Balaguer, M.D., Rigola, M., «Feasibility of activated carbon production from biological sludge by chemical activation with $ZnCl_2$ and H_2SO_4 », environ technol, vol. 17, 1996, pp. 667-672.
14. Torregrosa, R., Martin-Martinez, J.M., «Activation of lignocellulosic materials : a comparaison between chemical, physical and combined activation in terms of porous structure», fuel, vol.70, 1991, pp. 1173-1180.
15. Caturla, F., Molina-Sabio, M., Rodriguez-Reinoso, F., «Preparation of activated carbon by chemical activation with zinc chloride», carbon, vol. 29, 1991, pp. 999-1007.
16. Ruiz, B.F., Prats, R.D., Mareilla, G.A.F., «Activated carbon from almond shells by Chemical activation. 2. zinc chloride activation temperature influence», Ind. Eng. Chem.Prod.Res.Dev, vol. 23, 1984, pp. 266-271.
17. Tsai, W.T., Chang, C.Y., Lee, S.L., «A low cost adsorbent from agricultural waste corn by zinc chloride activation», bioresource technol, vol. 64, 1998, pp. 211-217.
18. Wolffenbuttel, B.M.A., Nijhuis, T.A., Stankiewiez, A., Moulijn, J.A., «Influence of water on fast hydrogenation reactions with monolithic and slurry catalysts», catal today, vol. 69, 2001, pp. 265-273.
19. Ruthiya, K.C., Van der Schaaf, J., Kuster, B.F.M., Schouten, J.C., «Mechanisms of physical and reaction rhancement of mass transfer in a gas inducing stirred slurry reactor», chem. Ing, vol. 96, 2003, pp. 55-69.
20. Banchemo, M., Manna, L., Sicardi, S., Ferri, A., «Experimental investigation of fast-mode liquid modulation in a trickle-bed reactor», chem.eng.scien, vol. 59, 2004, pp. 4149-4154.
21. Schmidt, R.J., «Industrial catalytic processes - phenol production», app catal, vol. 280, 2005, pp. 89-103.
22. Rodriguez-Reinoso, F., « Porosity in carbon:characterization and applications», Ed. J.W. de Patrick, Edward Arnold, London, 1995 .
23. Radovic, L.R. and Rodriguez-Reinoso, F., « Chemistry and physics of carbon», Ed. P. A. Thrower , Marcel Dekker, New York, vol. 25, 1997.
24. Radovic, L.R. and Sudhakar, C., «Introduction to carbon technologies», Ed. H.Marsh, E.A.Heintz and F.Rodriguez-Reinoso, secretariado de publicaciones, university of Alicante, Alicante, Spain, 1997.

25. Bansal, R.C., Donnet, J.B., and Stoeckli, H.F., «Active carbon», Ed. Marcel Dekker, New York, 1988.
26. Manocha, S.M., «Porous carbons», *Sadhana*, Vol. 28, 2003, pp.335-348.
27. Derbyshier, F. et al, «porosity in carbons : characterization and application», Ed. J.W.Patrik Edward Arnold, London, 1995.
28. Molina-Sabio, M., Rodriguez-Reinoso, F., « Role of chemical activation in the development of carbon porosity», *colloids and surfaces A*, Vol.241, 2004, pp.15-25.
29. ACS, «Active carbon symposium on production and use of carbon based materials for environmental clean up», *Fuel Chem Div*, 41, 1, 1996.
30. Rodriguez, R., «Chemistry and physics of carbon», Ed. P.A.Thrower , vol 21, 1995.
31. Stevenson, S.A., Dumestic, J.A., Baker, R.T.K., and Ruckenstein, E., «Metal-support interactions in catalysis : sintering and redispersion», Van Nostrand Reinhold, New York, 1987.
32. Rodriguez-Reinoso, F., «The role of carbon materials in heterogeneous catalysis», *carbon* vol.36, 1998, pp.159-175.
33. Satterfield, C.N., « Heterogeneous catalysis in practice», Ed. MC Graw-Hill, New York, 1980.
34. Stoeckli, H.F., «Microporous carbons and their characterization: The present state of the art carbon», vol.28, 1990, pp.1-6.
35. Wigmans, T., «Carbon and coal gasification», Ed. J.L.Figueiredo and J.A.Moulijn, Martinus Nijhoff, Dordrecht, 1986.
36. Rodriguez-Reinoso, F., Molina-Sabio, M. and Munecas, M. A., «Effect of microporosity and oxygen surface groups of activated carbon in the adsorption of molecules of different polarity», *j. phys. chem*, vol.96, 1992, pp.2707-2713.
37. Leon C.A. and Radovic, L.R., «Chemistry and physics of carbon», Ed. P.A.Thrower, Marcel Dekker, New York, 1994.
38. Benedetti, A., Cocco, G., Enzo, S. and Pinna, F. , «Crystallite size effect of Pd/charcoal catalysts for benzene hydrogenation», *React. Kinet. Catal. Lett*, vol. 1980, pp.291-295.
39. Pinna F., Signoretto M., Strukul G., Benedetti A., Malentacchi M., Pernicone N., «Ruthenium as a Dispersing Agent in Carbon-Supported Palladium», *j.catal*, vol. 155, 1995, pp. 166-169.

40. Fouilloux, P., Goupil, D., Blanc, B. and Richard, D., « Preparation of catalystsV», Ed. Poncelet, P.A. Jacobs, P. Grange and B. Delmon , Elsevier, Amsterdam, 1991.
41. Noh J.S., Schwarz, J.A. «Relationship between metal ion adsorption and catalytic properties of carbon-supported nickel catalysts», *j.catal*, vol. 127, 1991, pp. 22-33.
42. Moreno-Castilla, C., Porcel-Jimenez, A., Carasco-Marin, F., Ultra-Hidalgo, E., «Pt/carbon catalysts: Effect of pretreatment on the dispersion and morphology of the Pt particles, on their capacity to chemisorb H₂ and on the H₂/n-C₄H₁₀ reaction», *j. molec. catal*, vol. 66, 1991, pp. 329-341.
43. Hegenberger, E., Wu, N.L., Phillips, J., « Evidence of strong interaction between iron particles and an activated carbon support», *j.phys.chem*, vol. 91, 1987, pp. 5067-5071.
44. Leon y Leon, C.A., thèse de doctorat, the Pennsylvania State University, 1993.
45. Jones, V.K., Neubauer, L.R., Bartholomew, C.H., «Effects of crystallite size and support on the carbon monoxide hydrogenation activity/selectivity properties of iron/carbon», *J. Phys. Chem*, vol. 90, 1986, pp. 4832-4839.
46. Handy, B.E., Dumesic, J.A., Sherwood, R.D., Baker, R.T.K., «Morphologies of Sn and Pt-Sn phases on thin films of alumina and graphite», *j.catal*, vol. 124, 1990, pp. 160-182.
47. Tardy, B., Noupa, C., Leclercq, C., Bertolini, J. C., Hoareau, A., Treilleux, M., Faure, J. P., Nihoul, G., «Catalytic hydrogenation of 1,3-butadiene on Pd particles evaporated on carbonaceous supports: Particle size effect», *j.catal*, vol. 129, 1991, pp. 1-11.
48. Omata, K., Mazaki, H., Yagita, H., Fujimoto, K., «Preparation of Nickel-on-Active Carbon Catalysts by CVD Method for Methanol Carbonylation », *cat. lett*, vol. 4, 1990, pp. 123-127.
49. Card, R.J., Schmitt, J.L. and Simpson, J.M., «Palladium-carbon hydrogenolysis catalysts: The effect of preparation variables on catalytic activity», *j.catal*, vol. 79, 1983, pp. 13-20.
50. Inui, T., Suzuki, T. and Takegami, Y., «Granulation of active carbon by different methods and their characteristics for catalyst supports», *carbon*, vol. 22, 1984, pp. 369-374.
51. Torre, T., Arico, A.S., Alderucci, V., Antonucci, V. and Giordano, N., «Analysis of the surface acid-base characteristics of Pt/C catalysts for phosphoric acid fuel cells», *App.Catal A*, vol. 114, 1994, pp. 257-272.
52. Linares-Solano, A., Rodriguez-Reinoso, F., Salinas-Martinez de Lecea, C.,

Mahajan, O.P., Walker, P.L., «Platinum catalysts supported on graphitized carbon black—I : Characterization of the platinum by titrations and differential calorimetry», *carbon*, vol. 20, 1982, 177-184.

53. Martin-Gullon, A., Prado-Burguete, C., Rodriguez-Reinoso, F., «Effect of carbon properties on the preparation and activity of carbon-supported molybdenum sulfide catalysts», *carbon*, vol. 31, 1993, pp. 1099-1105.

54. Laine, J., Severino, F. and Labady, M., «Optimum Ni Composition in Sulfided Ni-Mo Hydrodesulfurization Catalysts: Effect of the Support», *j.catal*, vol. 147, 1994, pp. 355-357.

55. Laine, J., Labady, M., Severino, F. and Yunes, S., «Sink Effect in Activated Carbon-Supported Hydrodesulfurization Catalysts», *j.catal*, vol. 166, 1997, 384-387.

56. Rodriguez-Reinoso, F., Rodriguez-Ramos, I., Moreno-Castilla, C., Guerrero-Ruiz, A. and Lopez-Gonzalez, J.D., «Platinum catalysts supported on activated carbons : I. Preparation and characterization», *j.catal*, vol. 99, 1986, pp. 171-183.

57. Machek, V., Hanika, J., Sporka, K., Ruzicka, V. and Kunz, J., «Relation between the distribution of platinum, its dispersion, and activity of catalysts prepared by impregnation of activated carbon with chloroplatinic acid solutions», *coll. czech. chem. commun*, vol. 46, 1981, pp. 3270-3277.

58. Derbyshire, F. J., de Beer, V.H.J., Abotsi, G.M.K., Scaroni, A.W., Solar, J.M., Skrovanek, D.J., «The influence of surface functionality on the activity of carbon-supported catalysts», *app.catal*, vol. 27, 1986, pp. 117-131.

59. Prado-Burguete, C. Linares-Solano, A., Rodriguez-Reinoso, F., Salinas-Martinez, C., De Lecea, «The effect of oxygen surface groups of the support on platinum dispersion in Pt/carbon catalysts», *j.catal*, vol. 115, 1989, pp. 98-106.

60. Prado-Burguete, C., Linares-Solano, A., Rodriguez-Reinoso, F., Salinas-Martinez De Lecea, C., «Effect of carbon support and mean Pt particle size on hydrogen chemisorption by carbon-supported Pt catalysts», *j.catal*, vol. 128, 1991, pp. 397-404.

61. Jung, H.J., Walker, P.L. and Vannice, M.A., «CO hydrogenation over well-dispersed carbon-supported iron catalysts», *j.catal*, vol. 75, 1982, 416-422.

62. Chen, A.A., Kaminsky, M., Geoffroy, G.L. and Vannice, M.A., « Carbon monoxide hydrogenation over carbon-supported iron-cobalt and potassium-iron-cobalt carbonyl cluster-derived catalysts», *j. phys.chem*, vol. 90, 1986, 4810-4819.

63. Agnew, J.B., Shankar, H.S., «Catalyst deactivation in acetylene hydrochlorination», *Ind.Eng.Chem.prod.Res.Dev.* vol.25, 1986, pp.19-22.

64. Lefebvre, P., Dupont, F., Anroux, A., «Study of the acidity of $H_3PW_{12}O_{40}$ supported on activated carbon by microcalorimetry and methanol dehydration reaction», *React.Kinet. Catal.Lett.* vol.55, 1995, pp.3-9.
65. Gunter, G.C., Langford, R.H., Jackson, J.E., Miller, D.J., «Catalysts and supports for conversion of lactic acid to acrylic acid and 2,3-pentanedione», *ing.eng.chem.res.*34, 1995,974-980.
66. Anonymous, «Precious metal catalyst catalog», Engelhard,1985.
67. Radovic, L.R. and Sudhakar, C., «Introduction to carbon technologies», university of Alicante press, Alicante, Spain,1996.
68. Moreno-Castilla, C.M., Salas-Peregren, A., Lopez-Garzon, F.J. « Hydrogenation of carbon oxides by Ru / activated carbon catalysts obtained from $Ru_3(CO)_{12}$ », *j. molec. catal. A.* vol. 95, 1995, pp. 223-233.
69. Kaminsky, M., Yoon, K.J., Geoffroy, G.L. and Vannice, M.A., « Carbon-supported Fe-Ru catalysts prepared from stoichiometric mixed-metal carbonyl clusters», *j.cata.* vol. 91, 1985, pp.338-351.
70. Venter, J., Kaminsky, M., Geoffroy, G.L.,Vannice, M.A., «Carbon-supported Fe-Mn and K-Fe-Mn clusters for the synthesis of C_2-C_4 olefins from CO and H_2 : II. Activity and selectivity maintenance and regenerability», *j.catal.* vol.105, 1987, pp.155-162.
71. Venter, J., Kaminsky, M.,Geoffroy, G.L., Vannice, M.A., «Carbon-supported Fe-Mn and K-Fe-Mn clusters for the synthesis of C_2-C_4 olefins from CO and H_2 », *j. catal.* Vol. 103, 1987, pp.450-465.
72. Venter, J.J., Chen, A. and Vannice. M.A., «The genesis of carbon supported Fe-Mn andK-Fe-Mn catalysts from stoichiometric metal carbonyl clusters», *j.catal.* vol. 117, 1989, pp. 170-187.
73. Aika, K.I., Hori, H. and Ozaki, A., «Activation of nitrogen by alcali metal promoted transition metal», *j.cata.* vol. 27, 1972, pp. 424-431.
74. Yunusov, S.M., Hatavskaya, M.A.,Shur, V.B. and Volpin, M.E., «Ninth national symposium on catalysis», Madras, India, 1988, OR-21.
75. Yunusov, S.M., Kalyuznaya, E.S., Shur, V.B., Volpin, M.E., Rama Rao, K.S., «Recent developements in catalysis : theory and practice», Ed. B.Viswanathan and C.N.Pillari , Narosa, New Delhi, 1990.
76. Kalucki, K., Morawski, A.W., «Preparation of catalysts V», Ed. G.Poncelet, P.A.Jacobs, P.Gränge, and B.Delmon, Elsevier, Amesterdam, 1991.
77. Yoon, K.J., Walker, P.L., «Benzene hydrogenation over iron. 1. Specific activities and kinetic behavior over unsupported iron and iron dispersed on silicon

dioxide, aluminum oxide, carbon, and doped carbon», *Ind.eng.chem.prod.res.dev.* vol. 22, 1983, pp.519-526.

78. Ryndin, Y.A., Nogin, Y.N., Paukshtis, E.A., «Influence of Pr ions on the properties of Pd supported on ultradispersed diamond and graphite from organo metallic precursors», *j. molec. catal.* Vol.62. 1990, pp.45-56.

79. Srinivas,S.T. and Kanta Rao, P., «Selectivity dependence on the alloying element of carbon supported Pt-alloy catalysts in the hydrogenation of phenol», *appl.cat.A*, vol. 110, 1994, pp. 167-172.

80. Barrault, J., Chafik, A. and Gallezot, P., «Conversion of carbon oxides on carbon supported Nickel-rare earth catalysts», *appl.cata.* vol.67, 1990, pp. 257-268.

81. Rodriguez-Ramos, I., Guerrero-Ruiz, A., « Sulfur resistant carbon-supported Iridium catalysts : cyclohexane dehydrogenation and benzene hydrogenation», *j.cata.* vol.135. 1992, pp.458-466.

82. Coloma, F., Sepulveda-Escribano, A., Rodriguez-Reinoso, F., «Heat-Treated Carbon-Blacks as Supports for Platinum Catalysts», *j.catal.* vol. 154, 1995, pp.299-305.

83. Guerrero-Ruiz, A., Sepulveda-Escribano, A., Rodriguez-Ramos, I., «Carbon supported bimetallic catalysts containing iron», *app.catal.A*, vol. 81, 1992, pp.101-112.

84. De Miguel, S.R., Torres, G., Castro, A.A., Scelza, O.A., «Effect of the carbon burn-off on the performance of activated carbon as a support for hydrogenation catalysts», *React. Kinet. Catal. Lett.* Vol. 51, 1993, pp. 443-447.

85. Hoogenraod, M.S., Broersma, A., Van Dillen, A.J., GEUS, J.W., «Preparation of catalysts VI», Ed. G.Poncelet et al, Elsevier, Amesterdam, 1995.

86. Hanika, J., Machek, V., Nemeč, V. Ruzicka, V. and Kunz, J. «Simultaneous diffusion and adsorption of chloroplatinic acid in charcoal pellet during preparation process of supported platinum catalyst», *j.catal*, vol. 77, 1982, pp. 248-256.

87. Machek, V., Kuznetsov, B. N., Ryndin, Y. A., Kovalchuk, V. I. and Chlebek, J., «Preparation of hydrogenation Pt/activated carbon catalyst from a platinum complex», *react. kinet. catal. lett.* vol. 18, 1981, pp.253-256.

88. Schmitt, J.L., «Carbon molecular sieves as selective catalyst supports», *carbon*, vol. 29, 1991, pp.743-745.

89. Trimm, D.L. and Cooper, B.J., «Propylene hydrogenation over platinum/carbon molecular sieve catalysts», *j. catal.* Vol. 31, 1973, pp.287-292.

90. Mastalir, A., Notheisz, F., Bartok, M., «Transformation of carbon compounds on graphimnet catalysts», *j.molec.catal A*, vol. 99, 1995, pp. 115-121.
91. Simonov, P.A., Morez, E.M., Chuvilin, A.L. and Likholobov, V.A., «Preparation of catalysts VI», Eds G.Poncelet et al, Elsevier, Amsterdam, 1995.
92. Ryndin, Y.A., Stenin, M.V., Boronin, A.I. and Zaikovskii, V.I., «Effect of Pd/C dispersion on its catalytic properties in acetylene and vinylacetylene hydrogenation», *app.cata.* vol. 54, 1989, pp.277-288.
93. Da Silva, S.M. and Philips, J., «Hydroisomerization probe of the catalytic and structural behavior of iron-rhodium particles supported on refractory oxide supports», *j. mol. catal.* Vol. 94, 1994, pp. 97-116.
94. Joannet, E., thèse de doctorat, «Hydrogénation sélective du 2-butyne-1,4-diol avec des catalyseurs de palladium supportés sur des matériaux filamentaux structurés», EPFL, Lausanne, 2004.
95. Giroir-Fendler, A., Richard, D., Gallezot, P., «Heterogeneous catalysis and fine chemicals», Ed. M.Guisnet et al, Elsevier, Amsterdam, 1987.
96. Fouilloux, P., «Heterogeneous catalysis and fine chemicals», Ed. M.Guisnet et al, Elsevier, Amsterdam, 1988.
97. Giroir-Fendler, A., Richard, D. and Gallezot, P., «Heterogeneous catalysis and fine chemicals», Ed. M.Guisnet et al, Elsevier ; Amsterdam, 1988.
98. Galvagno, S., Milone, C., Neri, G. and Pietropaolo, R., «Heterogeneous catalysis and fine chemicals III», Ed. M.Guisnet et al, Elsevier, Amsterdam, 1993.
99. Ehrburger, P., Mahajan, O.P. and Walker, P.L., Jr., «Carbon as a support for catalysts : effect of surface heterogeneity of carbon on dispersion of platinum», *j.cata.* vol. 43. 1976, pp.61-67.
100. Neri, G., Mercadante, L., Donato, A., Visco, A.M. and Galvagno, S., «Influence of Ru precursor, support and solvent in the hydrogenation of citral over ruthenium catalysts», *catal.lett.*, vol. 29, 1994, pp. 379-386.
101. Galvagno, S., Milone, C., Donato, A., Neri, G. and Pietropaolo, R., «Hydrogenation of citral over Ru-Sn/C», *catal.lett.*, vol. 17, 1993, pp.55-61.
102. Neri, G., Milone, C., Donato, A., Mercadante, L. and Visco, A.M., «Selective hydrogenation of citral over Pt-Sn supported on activated carbon», *j. chem. technol. biotechnol.*, vol. 60, 1994, pp.83-88.
103. Court, J., Jablouski, J. and Hamar-Thibault, S., «Heterogeneous catalysis and fine chemicals III», Ed. M.Guisnet et al, Elsevier, Amsterdam, 1993.
104. Stratz, A.M., «Catalysis organic reactions», Ed. J.R.Kosak, Marcel Dekker, New York, 1984.

105. Baumeister, P., Studer, M., Roessler, F., Knozinger, H., Weitkamp, J., «Handbook of heterogeneous catalysis», Wiley, New York, 1997.
106. Figueras, F. and Coq, B., «Hydrogenation hydrogenolysis of nitro-, nitroso-, azo-, azoxy- and other nitrogen containing compounds on palladium», *J. molec. catal. A*, vol. 173, 2001, pp. 223-230.
107. Kosak, J.R., «Catalytic reduction of halonitroaromatic compounds». United States patent, Netherlands, 1977.
108. Van Dam, H.E., Wisse, L.J. and Van Bekkum, H., «Carbon oxidation catalysts: selecting a metal for liquid-phase alcohol oxidations», *Appl. Catal.*, vol. 61, 1990, pp. 187-197.
109. Samant, P.V. and Rangel, C.M., «Carbon supports for methanol oxidation catalysts», *Journal of Power Sources*, vol. 151, 2005, pp. 79-84.
110. Annie, M.L., «Etude de la réactivité et de la nature des espèces actives dans l'oxydation en milieu aqueux du phénol par le peroxyde d'hydrogène, en présence de catalyseurs à base de fer déposé sur support carboné», thèse de doctorat, université de Poitiers, France, 2000.
111. Touria, N., Denise, B., «Rôle des charbons actifs dans les réactions d'oxydation par le dioxygène: application à l'oxydation de divers acides carboxyliques», thèse de doctorat université de Paris 06, Paris, France.
112. Haggin, J., «Innovations in catalysis create environmentally friendly THF process», *C and E News*, 1995.
113. Dodgson, I., «Heterogeneous catalysis and fine chemicals III», Ed. Elsevier, Amsterdam, 1993.
114. Ordonez, S., Diez, F.V., «Characterisation of the deactivation of platinum and palladium supported on activated carbon used as hydrodechlorination catalysts», *Appl. Catal. B: Environmental*, vol. 31, 2001, pp. 113-122.
115. Alvim-Ferraz, M.C.M., Gaspar, C.M.T.B., «Active carbons impregnated before activation of olive stones: catalytic activity to remove benzene from gaseous emissions», *J. Phys. Chem. of Solids*, vol. 65, 2004, pp. 655-659.
116. Lemaigen, L., Tong, C., «Catalytic denitrification of water with palladium based catalysts supported on activated carbons», *Catal. Today*, vol. 75, 2002, pp. 43-48.
117. Coughlin, R.W., «Carbon as adsorbent and catalyst», *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* vol. 8, 1969, pp. 12-23.

118. 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.
119. Lillo-Rodenas, M.A., Cazorla-Amoras, D. and Linares-Solano, A., «Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH, an insight into the chemical activation mechanism», *carbon*, vol. 41, 2003, pp. 267-275.
120. 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.
121. Benomar, S., «Etude du caractère acide des oxydes mixtes $ZrO_2-Al_2O_3$ modifiés par les sulfates -déshydratation des alcools-», mémoire de magister, université de Blida, 2006.
122. 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.
123. Skoog, H.N., «Principe d'analyse instrumentale», Ed. De Boek université, 2003.
124. Figueiredo, J.L., Pereira, M.F.R., Freitas, M.M.A., Órfao, J.J.M., «Modification of the surface chemistry of activated carbons», *carbon*, vol. 37, 1999, pp. 1379-1389.
125. Vordonis, L., Koutsoukos, P. G., Lycourghiotis, A., «Development of carriers with controlled concentration of charged surface groups in aqueous solutions : I. Modification of $\gamma-Al_2O_3$ with various amounts of sodium ions», *j. catal*, vol. 98, 1986 pp. 296-307.
126. Bandoz, 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.
127. 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.
128. 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.
129. Daifullah, A.A.M., Girgis, B.S., «Impact of surface characteristics of activated carbon on adsorption of BTEX», *colloids and surfaces A*, vol. 214, 2003, pp. 181-193.

130. Cours de Marcilly : «II- La cinétique des réactions chimiques en catalyse hétérogène», congrès franco-maghreben, Sidi-Fredj, Alger, Algérie, 1992.