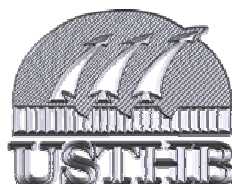


N° d'ordre :

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
Université des Sciences Technologiques Houari Boumediène
Faculté de Chimie



Thèse

Présentée pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

en : Chimie

Spécialité : Chimie Physique

Par : M^{me} **BOUCHENAF**A Naïma née SAIB

Sujet :

**PREPARATION DE CHARBON ACTIF A PARTIR DE NOYAUX DE DATTES ;
CARACTERISATION ET APPLICATION COMME SUPPORT CATALYTIQUE
AU PALLADIUM DANS LA REACTION D'HYDROGENATION
DU NITROBENZENE EN PHASE LIQUIDE.**

Soutenue en septembre 2005, devant le Jury suivant :

- | | |
|---|--------------------|
| - M ^f A. ADDOUN, Professeur, USTHB. | Président |
| - M ^{me} F. ADDOUN, Professeur, USTHB. | Directeur de thèse |
| - M ^{me} O. CHERIFI, Professeur, USTHB. | Examineur |
| - M ^f P. EHRBURGER, Professeur, U. Haute-Alsace. | Examineur |
| - M ^f Z. KESSAÏSSIA, Professeur, USTHB. | Examineur |
| - M ^f H. KHALAF, Professeur, U. Blida. | Examineur |

*L'Homme est un apprenti, la douleur est son maître
Et nul ne se connaît tant qu'il n'a pas souffert.*

Alfred de Musset.

A la mémoire du Professeur Paul GRANGE.

*A mon mari et mes enfants qui me trouvaient
par moments absente.*

*Qu'ils sachent aujourd'hui où j'étais... à la
recherche de la lumière ... de la vérité ...*

*Ce ne fut pas sans souffrance... sans
douleur... je crus même m'être égarée à
jamais...*

*Mais je leur reviens, avec encore plus de
force et plus d'amour. Et ceci en valait tous
les risques et toutes les peines du monde.*

Remerciements

J'adresse mes vifs remerciements au professeur F. Addoun de m'avoir accordée sa confiance, en me soumettant ce présent projet, qui a pu aboutir. Je la remercie également pour l'aide scientifique qu'elle m'a témoignée et surtout pour la liberté qu'elle m'a laissée quant au choix de l'application catalytique.

Je remercie vivement le professeur Z. Kessaïssia pour m'avoir accueillie dans son laboratoire (Etude physicochimique des matériaux et application à l'environnement, USTHB) et pour avoir accepté de m'honorer de sa présence dans mon jury de thèse.

Je remercie le professeur A. Addoun d'avoir bien voulu accepter de présider le jury de ma soutenance. Je saisis l'occasion pour lui témoigner ma profonde gratitude pour les nombreuses discussions scientifiques enrichissantes que nous avons eues, et pour les conseils qu'il m'a toujours prodigués. Je tiens aussi à lui exprimer ma profonde considération pour son côté humble et humain.

Qu'il me soit permis de remercier les membres du jury de ma thèse (dans l'ordre alphabétique) : les professeurs O. Cherifi, P. Ehrburger, Z. Kessaïssia et H. Khalaf qui ont bien voulu m'honorer de leur présence et accepté de juger ce travail.

J'adresse mes vifs remerciements à l'Université Catholique de Louvain (Belgique) pour l'octroi de la bourse qui m'a permis de finaliser cette thèse. Ma reconnaissance va également à l'encontre du professeur C. Duquet et madame L. Bayens.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude au professeur E. Gaigneaux (Directeur de l'unité de catalyse et chimie des matériaux divisés (UCL) Belgique) d'avoir bien voulu accepter de continuer à m'accueillir dans son laboratoire, après la perte tragique du professeur P. Grange. Je le remercie également, d'avoir mis tous les moyens techniques nécessaires à ma disposition. J'adresse un grand merci à toute l'équipe CATA et en particulier à ^{Melle} C. Cellier et M^r P. Eloy pour leur précieuse aide scientifique, sans pour autant omettre M^{me} F. Somers pour sa disponibilité permanente tout au long de mon séjour en Belgique.

Mes vifs remerciements s'adressent au professeur G. Jannes (Directeur du laboratoire de chimie physique) de l'institut Meurice de la Haute Ecole de Lucia de Broocker (Belgique), pour avoir bien voulu m'accepter dans son laboratoire, pour les nombreuses discussions enrichissantes et pour les échanges que nous avons eus, sur le plan scientifique et culturel.

Je tiens à remercier chaleureusement les docteurs P. Verhasselt et V. Dubois (Laboratoire de chimie physique, Meurice) pour la collaboration, les constants encouragements et l'aide scientifique qu'ils n'ont jamais hésité à me témoigner pour la réalisation de cette thèse dont le mérite revient à leur participation. Je saisis aussi l'occasion de témoigner ma gratitude à M^r D. Desmecht pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée sur le plan technique, et pour la relecture de mes articles.

Je remercie sincèrement le professeur J.A.F. Mac Donald (Collège Militaire d'Ontario, Canada) pour les discussions enrichissantes, au travers de ses écrits, qu'elle n'a jamais hésité à me transmettre, et qui ont contribué à éclaircir beaucoup de points obscurs.

J'adresse un tout grand merci à mes amies, les vraies, qui m'ont soutenue, cru en cette thèse, partagé avec moi de dures moments, mais aussi des moments de joie, de plaisir et de folie. Je cite particulièrement (par ordre alphabétique) O. Benturki, C. Beyouhd, Z. Foshka, S. Gueritte, K. Khouli, O. Mohammedi et C. Ould-Rouis.

Mes sincères remerciements se dirigent vers ma sœur et mon beau frère, pour leurs encouragements, et pour avoir bien voulu accepter de s'occuper de mes enfants pendant mes absences dans le cadre de cette thèse.

Je remercie également ma belle sœur pour ses nombreux et judicieux conseils, ainsi que mon frère pour ses «puissants» encouragements qui me parvenaient toujours à point, depuis des milliers de kilomètres, comme une bouffée parfumée et «dopée» d'oxygène.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon mari, dont l'aide et la contribution sont incontestables. Je le remercie également pour le respect et la compréhension qu'il a eu à l'égard de ma passion, pour son amour et sa patience.

Je ne peux poser ma plume, sans remercier du fond d'un grand cœur de maman, mes filles Lina et Selsabil pour les encouragements qu'elles m'ont toujours témoignés, et surtout pour leurs innocentes et sincères prières, afin que cette thèse voit le jour. Egalement, je serre bien fort mon petit bout de bonhomme Rayane pour sa «compréhension» et sa «contribution !!!», en particulier durant les derniers moments de rédaction.

Enfin sans l'amour de ma petite famille, je n'aurai jamais eu la force de poursuivre mon parcours.

SOMMAIRE

Introduction générale	1
Références bibliographiques	3

Chapitre I : Le charbon actif

Introduction	4
1- Structure du charbon actif	5
2-1. Structure physique	5
2-2. Structure chimique	6
3- Origine du charbon actif	9
3-1. Origine des noyaux de dattes	10
3-2. Aspect botanique	12
3-3. Composition biochimique	13
4- Action catalytique des charbons actifs	14
5- Préparation des charbons actifs	14
5-1. Activation physique	14
5-2. Activation chimique	15
5-3. Synthèse bibliographique de l'activation chimique	16
6- Modification des charbons actifs	18
Références bibliographiques	20

Chapitre II : Réaction d'hydrogénation du nitrobenzène

1- Introduction	23
2- Hydrogénation du nitrobenzène	23
2-1. Mécanisme réactionnel	23
2-2. Etude de la réactivité des différents composés de la réaction	25
3- Influence des différents paramètres sur l'hydrogénation du nitrobenzène	28
3-1. Nature du catalyseur	28
3-1-1. Ni de Raney	28
3-1-2. Effet de la nature du métal	28
3-2. Influence des ajouts métalliques	29
3-3. Influence des ajouts non métalliques	30
3-4. Influence du milieu réactionnel	31
3-5. Influence de la pression d'hydrogène	32
3-6. Influence de la température	33
Références bibliographiques	36

Chapitre III : Méthodes et techniques expérimentales

1- Préparation des charbons actifs par activation chimique	37
1-1. Activation à l'acide phosphorique	37
1-2. Activation au chlorure de zinc	37
1-3. Activation combinée au $ZnCl_2/CO_2$	38
2- Modification des charbons actifs	38
2-1. Les rinçages	38
2-2. Le traitement oxydant	39
2-2-1. A l'acide nitrique	39
2-2-2. A l'air	40

3- Caractérisation physicochimique des charbons préparés modifiés et non modifiés...	40
3-1. Caractérisation texturale	40
3-1-1. Densité réelle	40
3-1-2. Surface spécifique	41
a- Définition et principe	41
b- Isotherme de Langmuir	43
c- Le modèle de Bruauner, Emmmett et Teller	44
d- Méthode et procédure envisagées	45
d-1. Méthode volumétrique automatique	45
d-2. Méthode volumétrique à point unique et procédure	46
3-1-3. Volume poreux des solides	46
3-2. Analyse élémentaire	47
3-2-1. Définition et concept	47
3-2-2. Méthode et matériel	47
3-3. Analyse physicochimique par voie de titrage	47
3-3-1. Définition et concept	47
3-3-2. Titrage de Boehm	48
3-4. Spectroscopie de photo émission par rayons X	48
3-4-1. Définition et concept	48
3-4-2. Mise en œuvre	49
3-5. Microscopie électronique	49
3-5-1. Définition et concept	49
3-5-2. Mise en œuvre	51
4- Préparation et caractérisation des catalyseurs	51
4-1. Imprégnation à sec	52
4-2. Séchage du catalyseur	52
4-3. La réduction	53
4-4. Caractérisation par la mesure de la dispersion métallique	53
4-4-1. Définition et concept	53
4-4-2. Méthode et mise en œuvre	54
4-4-3. Exploitation des résultats	56
5- Cinétique de réaction d'hydrogénation	56
5-1. Définition	56
5-2. Méthodes envisagées et matériel utilisé	57
5-2-1. Dispositifs expérimentaux	57
5-2-2. Mode opératoire	59
5-2-3. Analyse chromatographique : matériel et méthode	60
5-3. Exploitation des résultats	61
5-3-1. Cinétique hétérogène	61
Références bibliographiques	63

Chapitre IV : Résultats expérimentaux et discussion

A- Préparation des charbons actifs	65
A-1. Effet de la température d'activation	65
A-1-1. Rendement	65
A-1-2. Densité réelle	67
A-1-3. Surface spécifique et volume poreux	68
A-1-4. Composition élémentaire	72

A-1-5. Composition de surface	73
A-2. Effet du rapport d'imprégnation	76
A-2-1. Rendement	76
A-2-2. Densité et porosité	77
A-2-3. Surface spécifique	80
A-2-4. Composition élémentaire	82
A-2-5. Composition de surface	84
A-2-6. Microscopie électronique à balayage	85
B- <i>Modification des charbons actifs</i>	87
B-1. Préambule	87
B-2. Influence du temps d'oxydation	88
B-3. Influence de l'oxydation sur les propriétés des charbons	89
B-3-1. Perte de masse	89
B-3-2. Surface spécifique	91
B-3-3. Composition de surface	93
B-3-4. Mesure de l'acidité et de la basicité totales	95
C- <i>Caractérisation des catalyseurs</i>	97
C-1. Avant propos	97
C-2. Mesure de la dispersion métallique des différents catalyseurs	97
D- <i>Cinétique de réaction d'hydrogénation du nitrobenzène</i>	102
D-1. Avant propos	102
D-2. Etude cinétique de réaction	102
D-2-1. Absence de limitations diffusionnelles	102
D-2-2. Réaction standard	103
D-2-3. Effet de la concentration initiale du nitrobenzène	106
D-3. Effet du support	109
D-4. Effet du traitement oxydant	112
Références bibliographiques	119
Conclusion	120

INTRODUCTION GENERALE

Les charbons actifs sont utilisés dans plusieurs domaines [1]. Ceci est dû à leurs caractéristiques avantageuses telles que principalement leur texture poreuse très développée, la grande surface spécifique, en conséquence la capacité d'adsorption [2,3] et la stabilité thermique. Parmi les applications, nous citons l'adsorption de vapeurs et de gaz [4-7], la rétention des polluants en phase gazeuse des composés organophosphoriques [8], la rétention des polluants en phase liquide des bactéries [9,10], du mercure II [11,12] et du chrome III [13]. Ils sont aussi utilisés dans la décoloration et la désodorisation de certains liquides et enfin, ils peuvent jouer le rôle de supports catalytiques [14,15].

Il est bien connu que les performances catalytiques d'un catalyseur déposé dépendent beaucoup de la nature du support, de sa méthode de préparation ainsi que l'étape d'imprégnation. De tous les supports, c'est le charbon actif qui nous semble représenter le support idéal tant par sa stabilité thermique que par sa capacité de « retenir » le métal noble. D'autre part, il est possible d'implanter de nouvelles fonctions superficielles acides entrant directement dans l'acte catalytique pour les mécanismes bifonctionnels ou encore permettant simplement une meilleure interaction avec le métal. La littérature [16-18] reporte l'utilisation de charbons en catalyse notamment dans les réactions d'oxydation [19] et d'hydrogénation [20-22]. A titre d'exemple, nous citons l'hydrogénation du nitrobenzène.

Ce présent travail s'inscrit dans la valorisation des déchets agricoles, en particulier les noyaux de dattes et leur utilisation après traitement comme support catalytique dans la réaction d'hydrogénation du nitrobenzène. Toutes les caractérisations physico-chimiques ainsi que les applications seront comparées à un charbon commercial Darco G60 ayant subi les mêmes traitements. Ce travail sera réparti en plusieurs étapes qui sont :

- Préparation de charbons par activation chimique au chlorure de zinc; à l'acide phosphorique et par activation mixte au $ZnCl_2$ combiné à un débit contrôlé de CO_2 .
- Modification de la nature de leur surface par oxydation en phase liquide à l'acide nitrique et en phase gazeuse à l'air. Une étude systématique concerne particulièrement l'oxydation sous air à différentes températures.

- Caractérisation physico-chimique des matériaux obtenus (Surface spécifique, porosité, fonctions acido-basiques superficielles, analyse élémentaire, spectroscopie des photoélectrons X et microscopie SEM) ;
- Préparation de catalyseurs au palladium sur supports aux charbons actifs élaborés, suivie de la mesure de dispersion ;
- Etude cinétique de la réaction d'hydrogénation du nitrobenzène sur Pd/C (effet de la nature du support, effet de l'oxydation des supports carbonés)

Références bibliographiques

- [1]: R.C. Bansal; J.B. Donnet; F. Stoeckli, Active carbon, Marcel Dekker, New York, 1988
p.49
- [2]: Roskill, The economics of activated carbon, 3rd Eds, Roskill Information Services,
London, 1990
- [3]: Z.M. Wang; N. Shindo; Y. Otaka; K. Kancko, Carbon 32 (1994) 515
- [4]: J.B. Donnet; R.C. Bansal; F. Stoeckli, Carbon fibers, Marcel Dekker, New York, 1990
- [5]: A.I. McLeod and S.C. MC Beach, Filtration and Separation (May/ June) 1986
- [6]: I. Mochida; T. Hirayama; S. Kisamori; S. Kawano and F. Fujitsu, Langmuir 8 (1992)
2291
- [7]: J.A.F. McDonald and D.F. Quinn, Carbon 34 (9) (1996) 1103
- [8]: G.G. Jayson; T.A. Lawless and Farihust, J. Coll. Inter. Sci. 86 (1982) 379
- [9]: A. Oya; S. Yoshida; Y. Abe; T. Iizuka; Makiyama, Carbon, 31 (1993) 77
- [10]: A. Oya; S. Yoshida; Y. Abe; T. Lizuka and Makiyama, Carbon 31 (1993) 77
- [11]: Y. Orena and A. Soffer, Electrochim. Acta, 28 (1983) 1649
- [12]: K. Kanelo, Carbon 26 (1988) 903
- [13]: G.G. Jayson; J.A. Sangster; G. Thomson and M.C. Wilkinson in B. Mc Ananey and T.J.
Mays (Editors) Carbon 88, University of Bath, 1988
- [14]: A.M. Polcaro; S. Palmas; S. Dernini, Ind. Eng. Chem. Res., 32 (1993) 1315
- [15]: P.N. Brown; G.G. Jayson; B. Mile; M.C. Wilkinson, Carbon, 27 (1998) 171
- [16]: P. Ehrburger, Adv. Coll. Interface Sci., 21 (1984) 275
- [17]: H. Jüntgen, Fuel 65 (1986) 1436
- [18]: F. Rodriguez-Reinoso in J.V. Patrick (Editors), Porosity in Carbons – Characterization
and Application. Edwards Arnold, London 1994
- [19]: R.A. Sheldon; J. Dakka, Catal. Today 19 (1994) 215
- [20]: S.R. Miguel; J.C. Heinen; A.A. Castro; O.A. Scelza, React. Kinet. Catal. Lett., 40
(1989) 331
- [21]: D.J. Such; T-J. Park; S.K. Ihm, Carbon 31 (1993) 427
- [22]: S. Polizzi; A. Benedetti; G. Fagherazzi; C. Goatin; R. Strazzi; G. Talamini; L. Tonioko,
J. Catal. 106 (1987) 494

1- Introduction :

Les charbons actifs sont d'excellents adsorbants, c'est pourquoi il sont largement utilisés pour purifier, désodoriser, déchlorurer, désintoxiquer, filtrer,...ils sont aussi utilisés dans le domaine de la catalyse comme supports catalytiques En effet, l'utilisation du charbon actif comme support de métaux nobles a une grande importance en catalyse hétérogène et en chimie fine [1] même si elle ne représente qu'une très faible fraction de la production totale par rapport aux usages mentionnés précédemment. A titre d'exemple, en 1994, 313 000 tonnes ont été produites dont seulement 1% a servi de support à des catalyseurs [2]. Les applications des charbons actifs ont un intérêt capital dans divers secteurs économiques incluant les industries alimentaires, pharmaceutiques, pétrochimiques, automobiles, traitement des eaux et des gaz, condition d'utiliser au mieux ces matériaux avec les propriétés et la granulométrie adéquates.

Environ 80 % (222 000 tonnes/année) des charbons actifs en forme de poudre et de granulés sont consommés dans des applications en phase liquide. Tandis que seulement 60000 tonnes/année sont consacrées aux applications en phase gazeuse où la forme est exclusivement granuleuse.

Les propriétés adsorbantes du charbon sont dues à sa grande surface spécifique, sa porosité essentiellement microporeuse et à la haute réactivité de sa surface. En plus de ces propriétés, le charbon actif présente des avantages propres, comparé aux autres matériaux lorsqu'il est utilisé comme support catalytique. On cite notamment le coût relativement faible, l'obtention d'une bonne dispersion des espèces actives à la surface, l'utilisation d'une quantité moindre de précurseur métallique, la récupération aisée des métaux nobles déposés par filtration, la résistance à la corrosion et la possibilité de développement de catalyseurs bifonctionnels. En effet, la présence de plusieurs groupements fonctionnels à sa surface peut se révéler utile dans la réaction catalytique et joue un rôle dans l'activité et la sélectivité des catalyseurs. Aussi, ces groupements permettent d'établir des interactions avec le précurseur lors de l'étape de préparation du catalyseur conduisant à un meilleur ancrage du métal sur le charbon. On comprend alors l'intérêt qui existe à augmenter le nombre de ces groupements au travers d'un traitement oxydant [1, 3, 4].

2- Structure du charbon actif :

2-1. Structure physique :

Le charbon actif est considéré comme étant un arrangement irrégulier de microcristaux. Chaque microcristal serait en fait, un fusionnement d'arrangements hexagonaux de carbone, identiques en structure au graphite, et formés de 5 à 15 couches de plans aromatiques. L'écartement des plans aromatiques est supérieur à 3 Å. La plupart de ces plans sont désorientés les uns par rapport aux autres, ce qui confère aux charbons actifs une structure de type turbostatique, difficile à étudier par diffraction de rayons X.

Selon Bansal et Coll. [5], la structure du charbon se présente comme des paquets de feuilles de papier froissé comme le suggère la figure I-1

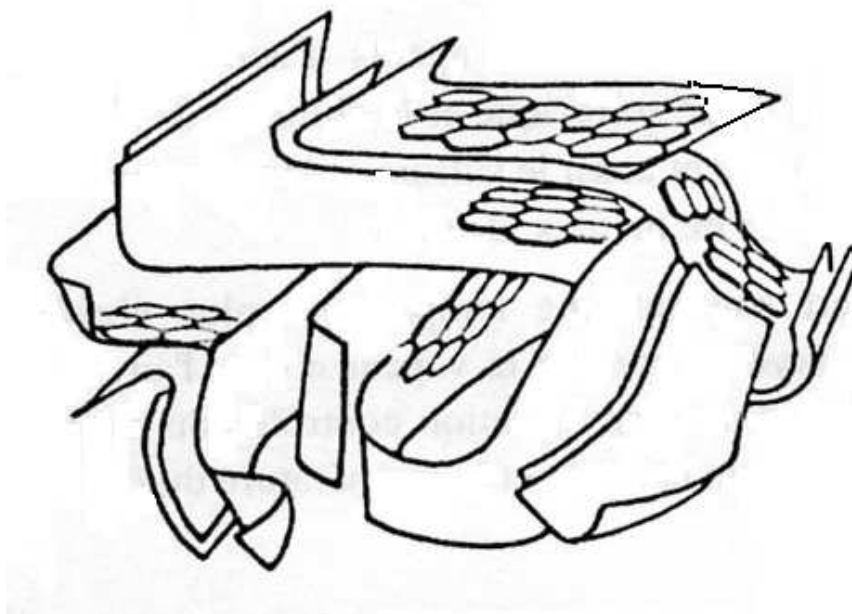


Fig. I-1. Représentation de la structure d'un charbon actif selon Bansal; Donnet et Stoeckli [5]

La surface spécifique de la majorité des charbons commerciaux est de l'ordre de 800 à 2000 m²/g. Le réseau poreux formé dans le charbon actif admet généralement une distribution de la taille des pores classée selon l'union internationale de chimie pure et appliquée [6]. Trois types de pores ont été répertoriés : les macropores, les mésopores, et les micropores comme le montre tableau I-1

Depuis peu, on parle de sous-catégories des micropores dans le vocabulaire des matériaux. On trouve alors mention de supermicropores et d'ultramicropores.

Tableau I-1. Classification des pores selon leurs diamètres

Dénomination	Diamètre des pores \emptyset
Micropores	$< 2\text{nm}$
Supermicropores	$0,7 < \emptyset < 2\text{nm}$
Ultramicropores	$< 0,7 \text{ nm}$
Mésopores	$2 \text{ nm} < \emptyset < 50 \text{ nm}$
Macropores	$> 50 \text{ nm}$

La distribution des tailles des pores et des volumes poreux dépend à la fois du matériau de départ et de la méthode de préparation. Ainsi, il en ressort une multitude de charbons actifs différents.

2-2. Structure chimique :

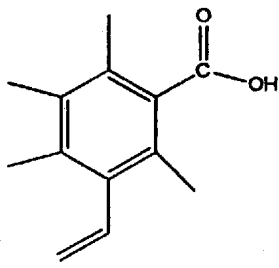
Les charbons actifs contiennent majoritairement du carbone, et en proportions moindres de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote et parfois du soufre qui n'a pu être éliminé sous forme de composés volatils lors de la carbonisation ou de la pyrolyse.

Durant le processus d'activation, des liaisons chimiques s'établissent entre ces hétéroatomes et le squelette carboné. En dehors de ces liaisons, et celles liant les atomes de carbone les uns aux autres, il existe des liens chimiques entre l'oxygène et le squelette carboné. Ils créent une fonctionnalité importante et diversifiée à la surface du solide. Ces fonctions chimiques peuvent être de caractère acide ou basique qui dépendra du nombre et de la force de chacun des types de fonctions de surface présentes.

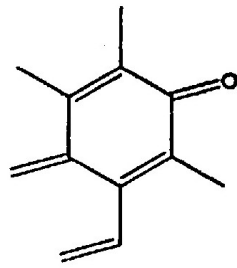
Plusieurs travaux ont été consacrés à la caractérisation des groupements oxygénés de surface et envisagent aussi bien des techniques instrumentales (la spectroscopie infra rouge, la spectroscopie électronique de rayons X, la thermodésorption programmée de CO et CO₂, ...), que les méthodes non instrumentales (la neutralisation acido-basiques, ...).

La surface des charbons actifs peut comporter des fonctions carboxyliques, phénoliques, lactones, aldéhydiques, cétoniques, éthers, quinoniques, hydroquinoniques, et anhydrides comme le montre la figure I-2.

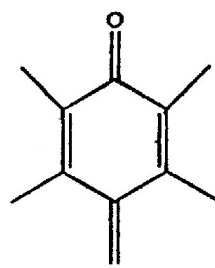
La surface contient également des groupements fonctionnels basiques qui sont moins connus. En dehors des fonctions contenant un atome d'azote, l'existence du type pyrone est avancée alors que celle de structure de type chromène semble être définitivement écartée. Les molécules précitées sont présentées aux figures I-3 et I-4.



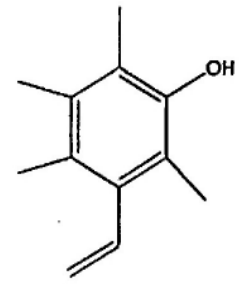
Groupement
carboxylique



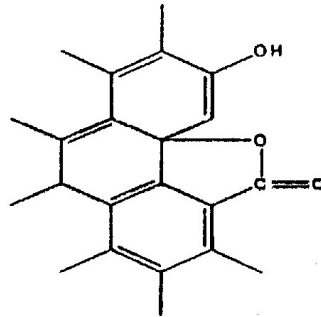
Groupement carboxyl
de type quinone



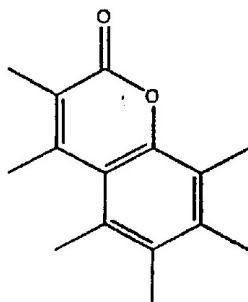
Groupement
quinone



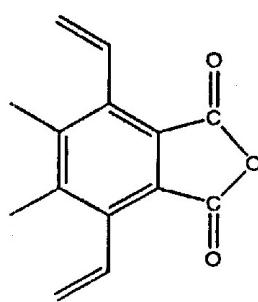
Groupement
phénolique



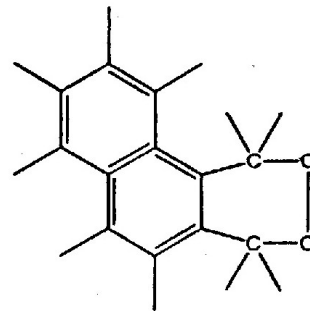
Groupement lactone
de type fluorescéine



Groupement lactone
de type normal



Groupement anhydride
carboxylique



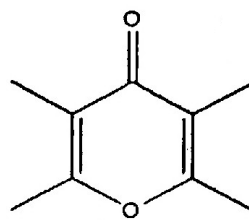
Groupement peroxyde
cyclique

Fig. I-2. Représentation des fonctions de surface des charbons actifs.



Chromènes

Fig I-3. Représentation des molécules basiques de surface des charbons actifs.



γ Pyrone

Fig. I-4. Représentation de la molécule Pyrone.

3.Origine du charbon actif :

Les charbons actifs peuvent être obtenus par traitement convenable d'une très grande variété de matériaux contenant du carbone organique. Parmi ces matériaux, on cite l'huile de palme [7], la houille [8, 9, 10, 11], les polymères [12, 13] et les dérivés lignocellulosiques [14]. Environ 50% des charbons actifs sont produits industriellement, à partir de précurseurs d'origine botanique [15].

Les dérivés lignocellulosiques comptent parmi eux le bois [16, 17], les noyaux d'abricots [18, 19], de pêches [20, 21], les noyaux de dattes [20, 22], ...

Quoique moins utilisés que les autres noyaux à moindre coût, les noyaux de dattes à l'instar des autres précurseurs n'en demeurent pas moins importants et constituent une source potentielle très intéressante de charbon actif.

Comme notre travail a justement pour objectif principal, la valorisation des noyaux de dattes algériennes, il nous a semblé utile avant d'entamer toute autre étude de nous intéresser à leurs propriétés biochimiques, botaniques, ...

3-1. Origine des noyaux de dattes :

Les noyaux de dattes représentent 10 % du poids du palmier dattier [23]. Les palmiers dattiers représentent une denrée précieuse de nombreuses populations et ce, depuis déjà 4500 ans. D'origine d'Afrique du nord et du proche orient, l'humanité leur et redevable d'une gamme étendue de produits dont de nombreuses utilisations locales entrant dans la vie quotidienne (alimentation, constructions, toitures, ustensiles de ménages ...). Par ailleurs, des études assez récentes en épidémiologie ont montré qu'une alimentation riche et prolongée en dattes diminue les risques de maladies chroniques [24].

La majorité des pays producteurs de dattes se situe au proche Orient et au nord de l'Afrique. De part sa géographie, l'Algérie est parmi ces pays privilégiés qui produisent la datte. En effet, le sud Algérien dépend en grande partie de la culture du palmier. Les superficies qui lui sont consacrées représentent 28540 ha, avec un peuplement de 7.500.000 plants qui assurent une production annuelle estimée à 420.000 tonnes en 2003 (voir tableau I-2). Cette production représente environ 6,9 % de la production mondiale [25]. Ce qui confère à l'Algérie la sixième position après l'Irak comme le montre la figure I-5. Toutefois, si de nombreuses variétés de dattes sont exportées ou consommées, des dizaines de milliers de tonnes de dattes restent inutilisées.

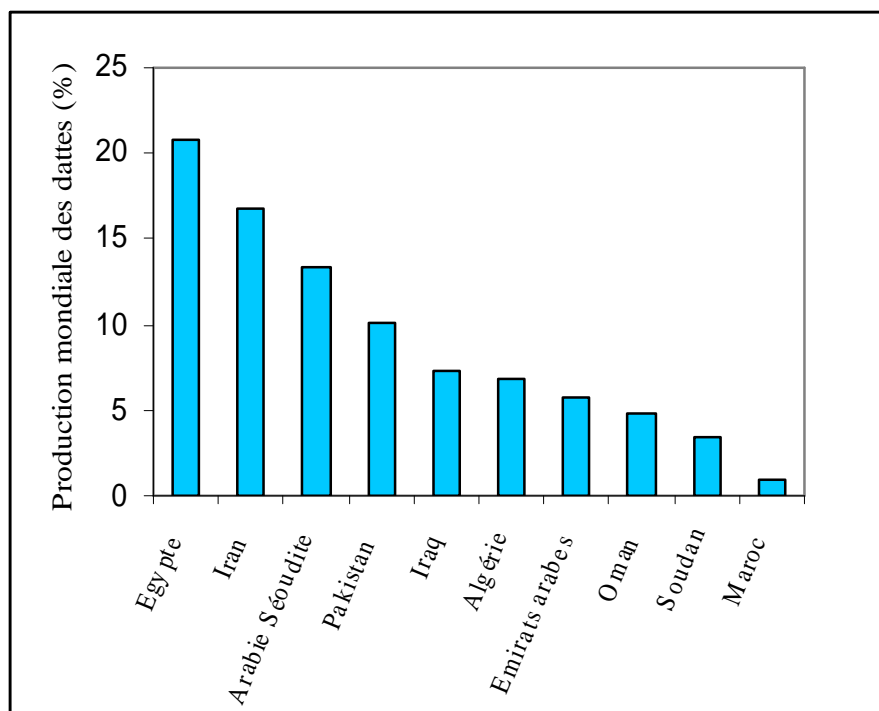


Fig. I-5. Production mondiale des dattes durant la période 1991-2003 [25]

Une enquête effectuée en 1979 dans la wilaya de Biskra [26] a montré qu'une quantité importante de la production de dattes (25%) reste inutilisée, soit 30.000 tonnes de fruits qui constituent les écarts de tri. De tels sous produits constituent une perte de production susceptible pourtant de présenter un intérêt économique non négligeable. A l'échelle mondiale, plus d'un million de noyaux de dattes sont générés annuellement [27]. Ainsi, il s'avère important de trouver un moyen pour valoriser de tels déchets et offrir une alternative économique intéressante aux pays qui produisent les dattes.

Aux Etats Unis par exemple, la poudre de noyaux de dattes est appliquée comme une sorte de graviers pour couvrir les saletés sur les routes. Alors qu'à l'est du monde, ces noyaux sont utilisés comme adjuvants dans la nourriture du bétail [28].

Tableau I.2. Production annuelle de dattes en Algérie [25].

Les années	Productions des dattes (tonnes)
1961-1980	143.752
1981-2000	293.106,47
2001	437.332
2002	418.427
2003	420.000

3-2. Aspect botanique :

Le noyau de datte est plus ou moins volumineux, il est de forme allongée (voir figure I-6). Un endocarpe lisse et pourvu de protubérances latérales en arêtes ou ailettes protège ce noyaux qui présente un sillon ventral et un embryon dorsal. Sa consistance est dure et son poids moyen oscille autour du gramme.

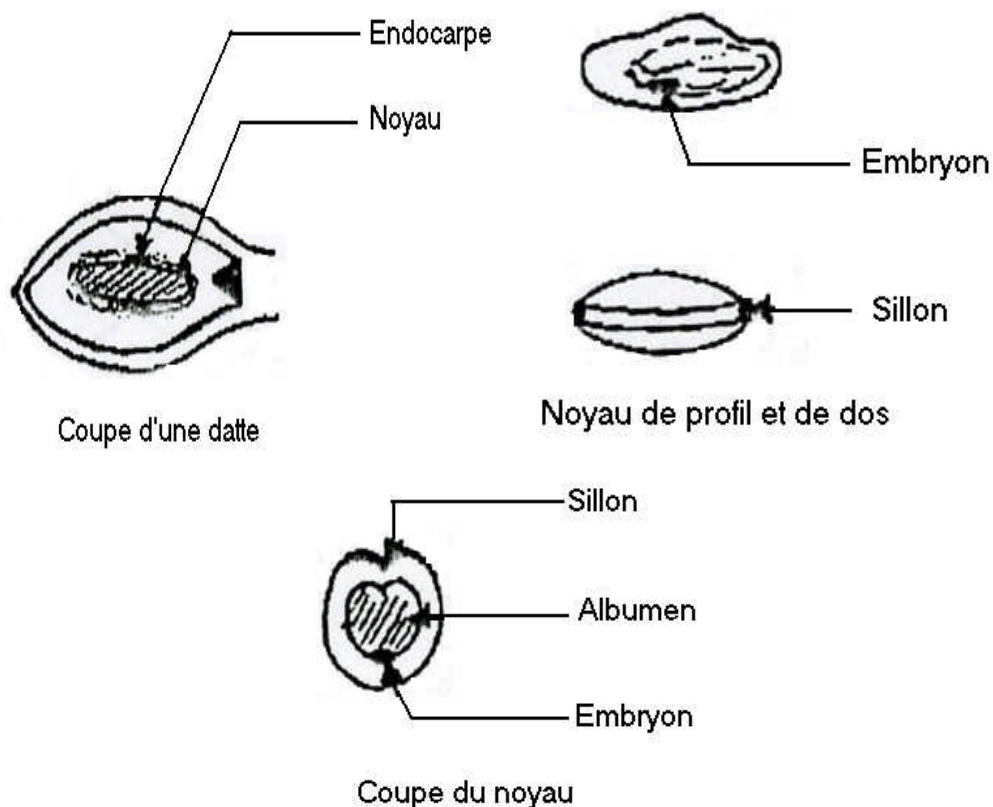


Fig. I-6. Le noyau de datte.

3-3. Composition biochimique :

La composition biochimique des noyaux de dattes est variable selon les variétés. Les résultats des analyses effectuées sur deux variétés algériennes sont résumés au tableau I-3 suivant :

Tableau I.3 Composition biochimique des noyaux de dattes fraîches [29].

Eléments à doser	Deghlet-Nour (%)	Ghars (%)
Humidité	15.76	9.00
Lipide	4.39	5.15
Protéines	10.71	13.65
Sucres totaux	11.75	8.88
Sucres réducteurs	6.50	4.7
Cellulose brute	37.00	33.00
Cendre	1.74	2.14
Sodium	0.20	0.26
Potassium	0.67	0.77
Calcium	0.23	0.32
Phosphore	0.32	0.45
Magnésium	0.06	0.07
Matières non déterminées	10.67	21.39

Comme tout dérivé lignocellulosique, la teneur principale est attribuée à la cellulose qui constitue environ 33 à 37 % de la composition totale. Tandis que le taux de cendre est faible et ne dépasse pas les 2.2 %. Celui-ci constitue une caractéristique importante dans la fabrication des charbons actifs.

4. Action catalytique des charbons actifs :

Le charbon actif est connu pour son utilisation comme support de catalyseurs solides, principalement à base de métaux nobles. En dehors de cette application, il peut jouer un rôle catalytique réel dans certaines réactions comme l'oxydation, la combinaison, la décomposition et l'élimination [30].

Parmi les réactions d'oxydation, on cite l'oxydation du sulfure d'hydrogène en soufre élémentaire [31] récupérable par dissolution ou entraînement à la vapeur, celle de l'ion ferreux en ion ferrique, ou encore celle des acides sulfureux et oxaliques .

La réaction de combinaison de brome et d'hydrogène pour mener à la formation d'acide bromhydrique a été mise en évidence par plusieurs auteurs. Sa vitesse est proportionnelle à la surface spécifique du charbon actif utilisé. Egalement, le charbon actif catalyse la réaction du phosgène sur le formaldéhyde pour donner le dichlorométhane et le dioxyde de carbone à température inférieure à 200° C. A plus hautes températures, c'est la formation de monoxyde de carbone et d'acide chlorhydrique qui prévaut.

La décomposition de plusieurs peroxydes tels que l'eau oxygénée ou le peroxyde de dibenzoyl en deux radicaux libres semble sensible à la présence du charbon actif.

On mentionne également, les réactions d'élimination d'halogénures d'hydrogène au départ d'alcane halogénés, ou encore la chloration d'hydrocarbures aromatiques.

5. Préparation des charbons actifs :

Tous les procédés d'activation des dérivés agricoles lignocellulosiques sont soit physiques, soit chimiques.

5-1. Activation physique :

Dans le cas de l'activation physique, il existe deux étapes majeures qui sont la carbonisation et l'activation de la matière première.

La carbonisation consiste en la décomposition thermique du dérivé lignocellulosique dans le but d'éliminer la plupart des espèces non carbonées. Aussi, différentes matières organiques volatiles peuvent être éliminées à savoir, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, le méthanol et l'acide sulfurique. Cette étape se déroule sous flux de gaz inerte à des températures comprises entre 800 et 1100 °C. La carbonisation est complète entre 400 et 600 °C et conduit à un charbon dont le teneur en carbone avoisine les 80 %, et dont la structure microporeuse rudimentaire acquise dépend d'une série de paramètres expérimentaux, tels que la vitesse de chauffage, la température finale, la durée de la carbonisation et aussi de la nature de la matière première.

Quant à l'étape d'activation, elle se déroule sous flux contrôlé de gaz oxydant tels que le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau et a pour objectif la création d'une porosité et l'augmentation du diamètre des pores préalablement créées au cours de la carbonisation. Les atomes de carbone, situés sur les arêtes ou sur les coins des feuillets aromatiques, possèdent des valences libres. Ainsi, l'activation peut être considérée comme une interaction entre l'agent oxydant d'activation et ces atomes déficitaires en électrons.

Cette activation mène à une réaction chimique qui aboutit soit à la formation de groupements fonctionnels de surface, soit à l'élimination gazeuse de molécules légères. Ce qui conduit à l'élargissement des pores. Ce phénomène est comparable à une combustion partielle qui, tant qu'elle n'atteint pas 50%, le charbon actif obtenu est principalement microporeux. Au delà de 75%, il s'agira plutôt de charbon macroporeux.

5-2. Activation chimique :

Dans ce type d'activation, la carbonisation et l'activation sont menées en une seule étape. Le matériau de base est d'abord imprégné avec un agent chimique (H_3PO_4 , H_2SO_4 , $ZnCl_2$, KOH , $MgCl_2$, Na_2CO_3 , $AlCl_3$,...) [32] qui détruira sa structure cellulosique. La porosité dépendra alors de la nature du précurseur, celle de l'adjuvant chimique et de son taux d'imprégnation. Une pyrolyse est ensuite menée en absence d'oxygène (en général entre 400 et 600 °C) avant de procéder au lavage pour éliminer l'excès de l'adjuvant chimique.

5-3. Synthèse bibliographique de l'activation chimique :

L'activation chimique est bien souvent préférée à l'activation physique [14]. Ceci est dû à plusieurs raisons :

- i) La température d'activation est modérée (aux alentours de 600°C);
- ii) La carbonisation et l'activation s'accomplissent en une seule étape;
- iii) La possibilité de récupération de charbons actifs avec une granulométrie supérieure permettant ainsi leur utilisation comme lits fixes pour l'adsorption.

Notre choix s'est porté sur l'acide phosphorique et le chlorure de zinc. C'est pourquoi, seule l'activation en présence de ces deux agents chimiques sera répertoriée dans cette synthèse bibliographique.

Une littérature riche [33-40] reporte l'utilisation de $ZnCl_2$ comme agent activant de dérivés lignocellulosiques et de la houille. Le chlorure de zinc agit comme un agent déshydratant des matériaux carbonés comme le bois, les noyaux d'olives, de pêches, de cerises, ... Les molécules d'eau sont retirées de la cellulose et de la lignine contenues dans le matériau à des températures modérées (500 à 600°C). Dans ces conditions opératoires, le $ZnCl_2$ agit en plus comme solvant pour le goudron formé au cours de la carbonisation et l'empêche de s'adsorber sur le charbon. Par ailleurs, il a été montré que les charbons obtenus par le biais de cette activation sont légèrement acides [41]

De très nombreux travaux traitant de l'activation avec cet agent chimique [42-46] montrent que la température optimale d'activation se situe autour de 500°C. Toutefois, très peu de publications reportent l'activation chimique au-delà de 700°C. Hu et Vansant [47] ont montré que la surface spécifique des charbons formés par traitement au chlorure de zinc diminue quand la température d'activation se situe entre 600 et 750°C et augmente quand la température se situe entre 750 et 950°C. Les détails de l'activation dans ce domaine de températures ne sont pas clairs. Toutefois, ce phénomène pourrait être attribué au fait que la température d'ébullition de $ZnCl_2$ vaut 732°C.

L'acide phosphorique a été utilisé depuis plusieurs décennies [48, 49] et sert comme précurseurs d'imprégnation pour de nombreux dérivés lignocellulosiques [50, 51] pour préparer des charbons actifs de grandes surfaces spécifiques. La littérature [17,52] montre que le degré d'imprégnation (rapport massique entre l'imprégnant et le précurseur) ainsi que la température d'activation gouvernent la structure poreuse du charbon formé. Il a été montré qu'une élévation du taux d'imprégnation produit une augmentation de la surface spécifique tout en maintenant relativement un bon rendement [53].

Le rôle de l'acide phosphorique dans l'activation des dérivés lignocellulosiques est parfaitement décrit dans la littérature [17, 54]. L'acide hydrolyse les liaisons glycosidiques dans l'hémicellulose et la cellulose, et divise les liens des groupements aryl, dans la lignine. Ces réactions conduisent à un fractionnement du biopolymère, à l'affaiblissement de sa structure et à la restructuration du précurseur. Il a aussi été montré [17] que la distribution de la porosité des charbons activés à l' H_3PO_4 est hétérogène :

- i) La microporosité est essentiellement attribuée aux espèces $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ insérées dans la structure durant le traitement thermique laissant ainsi des micropores ouverts suite à leur élimination par lavage ;
- i) La mésoporosité est due au degré de digestion des particules lignocellulosiques par l'acidité du H_3PO_4 .

Actuellement, les recherches s'orientent vers l'élaboration de charbons actifs mésoporeux de grandes surfaces spécifique avec une fraction mésoporeuse de plus de 80% par rapport au volume poreux total. Ils s'obtiennent à partir de charbons actifs commerciaux microporeux [55], de polymère et de résines phénoliques par imprégnation au glucose suivie d'une carbonisation et d'une activation au dioxyde de carbone [56]. Toutefois, tous ces procédés sont coûteux comparés à la méthode de préparation citée par Zhonghua Hu et al.[57]. En effet, il a montré que des charbons actifs mésoporeux peuvent être obtenus à moindre coût par imprégnation chimique au ZnCl_2 à 800°C suivie d'une activation au CO_2 . Ainsi la technique combinant la méthode chimique (ZnCl_2) et la méthode physique (CO_2) aide à élargir les pores permettant la conversion des micropores en mésopores. Toutefois,

l'activation à l'acide phosphorique reste préférable, non seulement car l'extraction du charbon obtenu est plus aisée, mais aussi car le $ZnCl_2$ pose des problèmes de contamination par le zinc à l'environnement.

6- Modification des charbons actifs :

Afin de moduler les propriétés morphologiques ou fonctionnelles de surface des charbons actifs, ces derniers peuvent subir des modifications importantes de surface. On peut notamment essayer d'adapter leurs propriétés de surface pour des applications spéciales telles que des propriétés de teinte des peintures et des encres, ou encore la protection des plastiques contre la dégradation UV.

En général, il existe trois types de traitements qui sont employés.

- i- l'oxydation ;
- ii- l'halogénéation ;
- iii- le greffage des chaînes alkylées courtes.

Tandis que l'oxydation et l'halogénéation tendent à l'accroissement de réactivité de surface, la fixation des chaînes alkylées est supposée désactiver la surface carbonée par des sites de blocage [58, 59].

Dans le cadre de ce présent travail, nous nous intéressons particulièrement à l'oxydation des charbons actifs. En général, le traitement du support peut être envisagé de deux manières différentes :

- a) En phase gazeuse en présence d'air ou de O_3 à des températures modérées [3, 60, 61];
- b) en phase liquide à l'acide nitrique [4,62] ou H_2O_2 [63].

L'action des agents oxydants sur les charbons actifs ou les noirs de carbone conduit à leur oxydation partielle et à la génération de groupements fonctionnels oxygénés à leur surface. Ces groupes sont acides et leur présence influence les propriétés de surface des matières carbonées [64]. En effet, ces fonctions oxydées de surface constituent le plus souvent

des sites hydrophiles sur une surface hydrophobe provoquant notamment une meilleure dispersion dans l'eau. De plus, la présence de certains groupes induit des propriétés d'échanges cationiques. Toutefois, la capacité d'échange anionique, due aux groupements basiques toujours présents est plus faible que celle de l'échange cationique [65].

Ces propriétés sont évidemment fonction de certains paramètres tels que la température d'oxydation, la durée d'oxydation, la concentration de l'agent oxydant et aussi de la nature de la matière première.

Références bibliographiques

- [1]: P. Gallezot, Appl. Catal. A: General 173 (1998) 135
- [2]: E. Auer; A. Freund; J. Pietsh and T. Tacke, Appl. Catal. A: General 173 (1998) 259
- [3]: N. Bouchenafa-Saïb; P. Grange; P. Verhasselt; F. Addoun and V. Dubois, Appl. Catal. A: general 286 (2005) 167
- [4]: V. Dubois; Y. Dal and G. Jannes in: E. Gaigneaux et al. (Eds) Stud. Surf. Sci. Catal. (2000) 143
- [5]: R.C. Bansal; J-B. Donnet and F. Stockeli, "Active Carbon", Marcel Dekker, New York (1988), p. 119, ISBN 0-8247-7842-1
- [6]: K.S.W. Sing; D. H. Everett; R.A.W. Haul; L. Moscou and R.A. Pierotti et al. Pure Appl. Chem. 57 (4) (1985) 603
- [7]: M.Z. Hussein; R.S.H. Tarmizi; Z. Zainal and R. Ibrahim, Carbon 34 (11) (1996) 1447
- [8]: F. Addoun; P. Ehrburger and J.B. Donnet, Fuel 67 (1988) 1228
- [9]: H. Teng and T. Yeh, Ind. Ing. Chem. Res. 37 (1998) 58
- [10]: L.Y. Hsu and T. Teng, Fuel. Proc. Technol. 64 (2000) 155
- [11]: P. Ehrburger; A. Addoun; F. Addoun and J.B. Donnet, Fuel 65 (10) (1986) 1447
- [12]: Z. Ryu; J. Zheng; M. Wang and B.J. Zhang, J. Colloid. Interface Sci. 230 (2000) 312
- [13]: A. Martinez-Alonso; M. Jamond; M.A. Montes-Moran and J.M.D. Tascon, Microp. Mater. 11 (1997) 303
- [14]: F. Rodriguez-Reinoso and M. Molina-Sabio, Carbon 30 (7) (1992) 1111
- [15]: F. Garcia; A. Alonso and J. Tascon, J. Anal. Pyrol. 63 (2002) 283
- [16]: H. Asfour; O. Fadali; M. Nassar and M. El Feundi, J. Chem. Technol. Biotechnol. 35 A (1985) 21
- [17]: M. Molina-Sabio; F. Rodriguez-Reinoso; F. Cartula and M.J. Selles, Carbon 33 (1995) 1105
- [18]: K. Gergova and S. Eser, Carbon 34 (1996) 879
- [19]: C.A. Philip and B.S. Girgis, J. Chem. Technol. Biotechnol. 67 (1996) 248

- [20]: A.A.M. Daifullah and B.S. Girgis, Colloid and Surf. A. Physicochem. Eng. Aspects 214 (2003) 181
- [21]: J.A.F. Mac Donald and D.F. Quinn, J. Porous Mater. 1 (1995) 43
- [22]: F. Banat; S. Al-Asheh and L. Al-Makhadmeh, Process. Biochem. 39 (2003) 193
- [23]: H. Almana and R. Mahmoud, Ecol. Food. Nutr. 32 (1994) 261
- [24]: M.C. Nicoli; M. Anese and M. Parpinel, Trends in Food Sci. and Tech. 10 (1994) 94
- [25]: A. Botes and A. Zaid, "Date production support Programme"
www.fao.org/DOCREP/006/Y4360E/y4360207
- [26]: A. Fahmi, "Utilisation des dates de seconde qualité", Rapport final pour le gouvernement Algérien par l'OVDI, Vienne 1979
- [27]: J. Guo and A. Lua, Carbon 38 (2000) 1985
- [28]: J. Hamada; I. Hashim and F. Sharif, Food. Chem. 76 (2002) 135
- [29]: S. Megatli and B. Aïdja, Projet de fin d'études d'Ingéniorat, Université de Blida, 1991
- [30]: R.C. Bansal; J.B. Donnet and F. Stockeli, "Active Carbon", Marcel Dekker, New York (1988) p. 413, ISBN 0-8247-7842-1
- [31]: A. Promavera; A. Trovarelli; P. Andreussi and G. Dolcetti, Appl. Catal. A : General 173 (1998) 185
- [32]: B.S. Girgis; A.A.M. El Hendawy, Proc. 1st Arab. Conf. Appl. Chem., Cairo, Nov. (1997) 341
- [33]: R. Kandiyoti; J.I. Lazaridis; B. Dyrvold and C. Ravindra, Fuel 63 (1984) 1583
- [34]: O. Kaldek; A. Varhanikova and A. Zukal, Carbon 8 (1970) 321
- [35]: H. Marsh and P.L. Walker Jr, Fuel Process. Tech. 2 (1979) 61
- [36]: H. Marsh; D.S. Yan; T.M. O'Grady and A. Wennerberg, Carbon 22 (1984) 603
- [37]: A.M. El Walid; A.M. Youssef and K.A. Tollan, Sep. Sci. Tech. 26 (1991) 445
- [38]: A.M. Mastral; B. Rubio and L. Mambrano, Carbon 28 (1990) 65
- [39]: F. Cartura; M. Molina-Sabio and F. Rodriguez-Reinoso, Carbon 29 (1991) 999
- [40]: Z. Merzougui; F. Addoun; J. Rivera-Utrilla, J. Soc. Chim. 12 (2) (2002) 253
- [41]: E. Berl, Irons Faraday Six, 34 (1938) 1040
- [42]: W.T. Tsai; C.Y. Chang; M.C. Lin; S.F. Chien; H.F. Sun and M.F. Hsieh, J. Environ. Sci. Health, B 36 (3) (2001) 365
- [43]: J. Yanik; M. Saglam and M. Yüksel, Fuel 71 (1992) 712
- [44]: J.D. Lopez-Gonzalez; F. Martinez-Vilchez; F. Rodriguez-Reinoso, Carbon 29 18 (1980) 413

- [45]: M.Z. Hussein; R. Tarmizi; Z. Zainal; R. Ibrahim, Carbon 34 (1996) 1447
- [46]: H. Teng, T. Tech. Ind. Chem. Res. 37 (1998) 58
- [47]: Z. Hu; E.F. Vansant, J. Colloid Interf. Sci. 176 (1995) 422
- [48]: M. Smisek and S. Cerny In Active Carbon: Manufacture, Properties and Applications, p. 13, Elsevier. Amsterdam (1970)
- [49]: Jankowska; A. Swiatkowski and J. Choma. In Active Carbon, p.50, Ellis Horwood. Chichester (1991)
- [50]: J. Wijdman; F. Derbyshire and H. Sharrock, European Patent 0395 353 A2 (1990)
- [51]: R. Greinke; I. Lewis and D. Ball. European Patent 0467 486 A1 (1992)
- [52]: J.A.F. Mc Donald and D.F. Quinn, Carbon 34 (9) (1996) 1103
- [53]: J. Laine; A. Calafat and M. Labady, Carbon 27 (1989) 191
- [54]: M. Jagtoyen and F. Derbyshire, Carbon 36 (7-8) (1998) 1085
- [55]: R. Torregrosa-Macia; J.M. Martin-Martinez, Carbon 35 (1997) 447
- [56]: J. Ozaki; N. Endo; W. Ohizumi; K. Igarashi; M. Nakahaya and A. Oya, Carbon 35 (1997) 1031
- [57]: H. Zhonghlua; M.P. Srinivasan and N. Yaming, Carbon 39 (2001) 877
- [58]: E. Papirer, R. Lacroix and J.B. Donnet, Carbon 34 (12) (1996) 1521
- [59]: J.B. Donnet ; R.C. Bansal and M.J. Wang, « Carbon Black », Marcel Dekker, New York (1993) p. 89, ISBN 0-8247-8975-x
- [60]: M.M. Dubinin, Z. Physi. Chem. 140 (1-2) (1929) 81
- [61]: H.R. Kruyt and G.S. de Kadt Kolloïd. Zh. 41 (1) (1929) 44
- [62]: G. de La Puente ; J.J. Pis ; J.A. Menendez and P. Grange, J. Anal. Appl. Pyrolysis 43 (2) (1997) 125
- [63]: A. Gil ; G. de La Puente and P. Grange, Microporous Mater. 12 (1-3) (1997) 51
- [64]: S. Neffe, Carbon 25 (3) (1987) 441
- [65]: H.B. Boehm, Carbon 32 (5) (1994) 759

I- Introduction :

La réduction catalytique du nitrobenzène est importante, tant d'un point de vue fondamental, qu'appliqué. Elle a fait l'objet de nombreuses études, que l'on détaillera ultérieurement.

La réaction d'hydrogénation du nitrobenzène conduit à l'aniline. Celle-ci constitue un réactif chimique de base dans la production du méthylène diphényle diisocyanate (MDI). Elle est aussi utilisée comme additif dans les procédés de synthèse caoutchouc. Elle peut être un intermédiaire de la synthèse des pigments, des pesticides, et des herbicides. Environ 85% de l'aniline sont produites par voie catalytique, aussi bien en phase liquide, qu'en phase vapeur[1].

2- Hydrogénation du nitrobenzène :

2-1.Mécanisme réactionnel :

Le schéma réactionnel proposé généralement pour cette réduction comporte un ensemble d'étapes parallèles et consécutives.

Tous les auteurs sont d'accord pour envisager, au cours d'une première étape, la formation initiale du nitrosobenzène. A partir du nitrosobenzène, Haber [2] propose deux chemins réactionnels :

- Le premier est l'hydrogénation du nitrosobenzène (NBS) en phénylhydroxylamine (PhHA), puis une hydrogénéolyse en aniline (A) (voie I).
- Le deuxième chemin réactionnel (voie II) consiste en la condensation des deux intermédiaires semi-hydrogénés NSB et PhHA en azoxybenzène (AzoxyB) suivie de sa propre réduction en azobenzène (AzoB), puis en hydrazobenzène (HydrazoB). Par hydrogénation de ce dernier, on obtient l'aniline (A).

On peut également compléter le schéma par :

- La condensation du nitrosobenzène et de l'aniline en azobenzène (voie III) [3-5].
- La dismutation de la phénylhydroxylamine en nitrosobenzène et en aniline (voie IV) [4, 6-9].

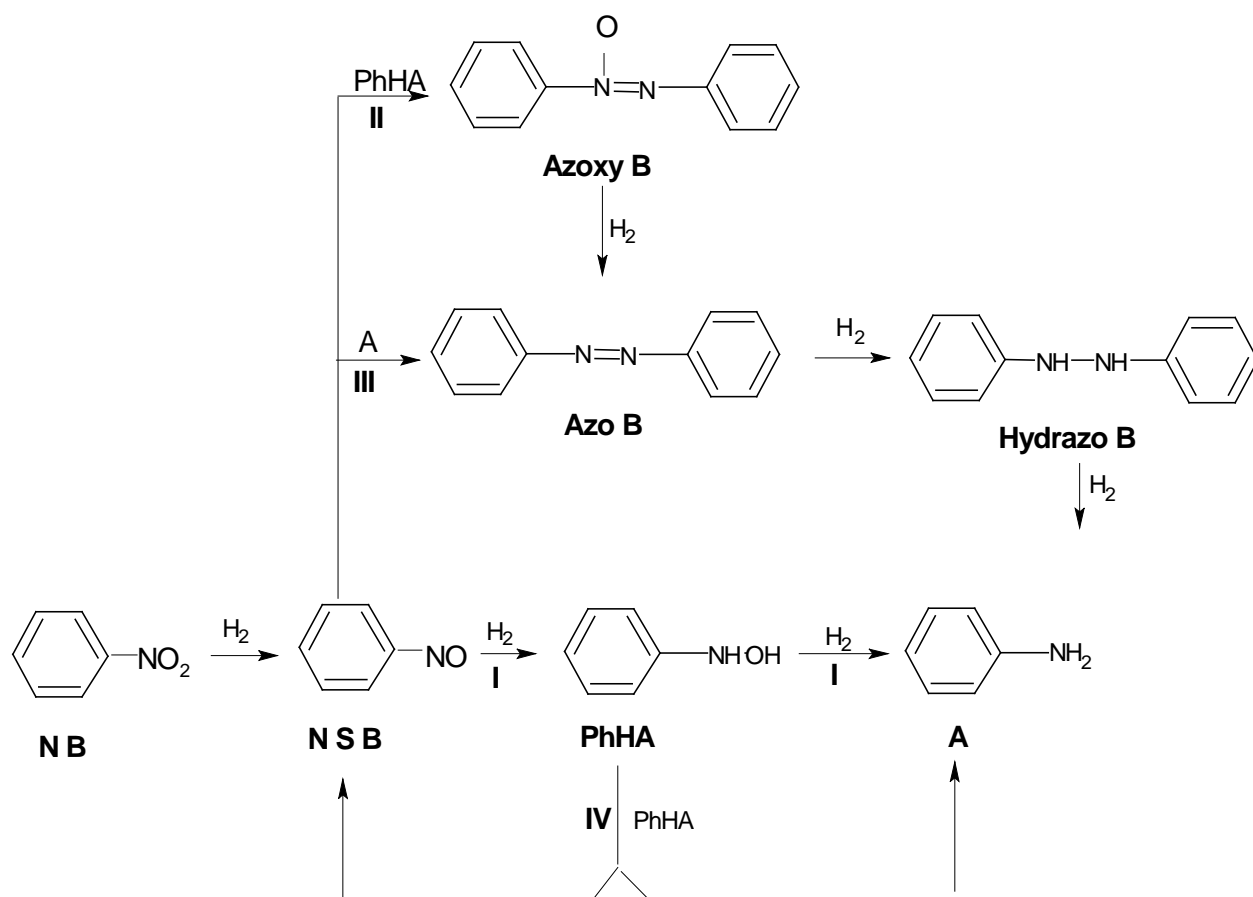


Fig II.1 Schéma réactionnel de l'hydrogénation du nitrobenzène

Cependant, pour ces auteurs, les deux dernières voies proposées ne sont observées que dans des conditions expérimentales assez particulières, à savoir : l'ajout d'acide ou de base dans le milieu en présence de catalyseurs divisés ou supports; Ni de Raney, Pt /C , Ir /C.

La présence des différents composés intermédiaires et leur concentration dans la solution, dépendent des conditions expérimentales : milieu, catalyseur, température et pression d'hydrogène. En général, les intermédiaires tels que : la phénylhydroxylamine,

l'azoxybenzène, l'azobenzène et l'hydrazobenzène sont identifiés et sont présents en quantité plus au moins importante dans le milieu réactionnel. Seul Fasman [10], a réellement détecté le nitrosobenzène en quantité notable dans l'hydrogénation du nitrobenzène sur Ni de Raney à basse température.

2-2. Etude de la réactivité des différents composés de la réaction:

Le schéma réactionnel de la réduction des composés nitroaromatiques est complexe. Les intermédiaires, mis en évidence, et qui diffèrent selon les conditions opératoires, montrent qu'il est très important de s'intéresser aux études faites sur la réactivité de l'ensemble des substrats et leurs intermédiaires.

Tungers et coll. [5] ont étudié la réduction du nitrobenzène sur Ni de Raney dans l'isopropanol et ont mis en évidence, seulement, deux intermédiaires : la phenylhydroxylamine (voie I) et l'hydrazobenzène (voie II). Ces auteurs ont, toutefois, postulé le schéma réactionnel complet, faisant intervenir l'ensemble des intermédiaires (Fig II-1). Ils ont étudié, dans leurs conditions expérimentales, la réactivité de chacun de ces intermédiaires. Ils les ont classé, selon leur réactivité décroissante : NSB>>NB>PhHA>AzoB> AzoxyB> HydrazoB

où :

NSB : nitrosobenzène ;

NB : nitrobenzène ;

PhHA : phenylhydroxylamine ;

AzoB : azobenzène ;

AzoxyB : Azoxybenzène.

Les auteurs [5] confirment la grande réactivité du nitrosobenzène par l'hydrogénation compétitive sur Ni de Raney d'un mélange de nitrosobenzène (5g) et de nitrobenzène (24g) dissous dans l'isopropanol. Après disparition totale du nitrosobenzène, il reste encore 23g du nitrobenzène. Ces résultats, permettent de supposer, que le nitrosobenzène est effectivement le premier intermédiaire formé dans le réseau réactionnel, même s'il n'est pas directement détectable.

La réduction du NSB en PhHA est accompagnée d'un ensemble de réactions concurrentes d'hydrogénation et de condensation. En absence de solvant, ces mêmes auteurs ont constaté que la vitesse d'hydrogénation du NB augmente en début de réaction puis diminue. Ce phénomène est observé également lors de l'hydrogénation du NSB ainsi que la PhHA. Ils suggèrent que cette modification de l'activité est liée à l'eau formée au cours de la réaction. En faible concentration, l'eau augmente la vitesse de réaction. Cependant, à forte concentration, elle inhibe la réaction.

En réalité, lorsque la masse catalytique est suffisamment hydrophile, il est impératif que l'eau formée lors des deux hydrogénolyses, soit soluble dans le milieu réactionnel. Si ce n'est pas le cas, l'eau produite, risque de s'accumuler à la surface des grains et de créer un obstacle (diffusionnel) et de séparer le catalyseur de la phase organique [11].

Davis et coll. [3] ont étudié la réduction du nitrobenzène sur Ni de Raney dans le méthanol à 70 °C. Ils identifient seulement deux intermédiaires de réaction: l'azoxybenzène et l'azobenzène. Trois domaines cinétiques ont été mis en évidence. Dans un premier domaine, la réduction du NB conduit majoritairement à la formation du produit de condensation : AzoxyB (voie II). Des traces d'azobenzène sont observées et la formation d'aniline est limitée dans ce domaine.

Un deuxième domaine correspond à la décomposition de l'azoxybenzène. Cette décomposition n'a lieu qu'à partir d'un taux de transformation du NB de l'ordre de 80 %. On observe alors, une augmentation d'azobenzène et surtout d'aniline.

Le troisième domaine correspond à la disparition de l'azobenzène, avec formation d'aniline et des traces d'un produit secondaire, non identifié par ces auteurs.

Les interprétations de ces derniers sont basées sur les adsorptions relatives des différents composés. Le NB étant le plus fortement adsorbé que l'azoxybenzène, la réduction de ce dernier n'intervient que lorsque le NB a disparu. La faible quantité d'azobenzène observée en début de réaction, ainsi que l'absence d'hydrazobenzène montrent que, dans ces conditions expérimentales, la voie III de la figure II-1 n'est pas prépondérante.

Wisniak et coll. [12] ont confirmé les résultats de Davis et coll. [3]. Ils ont étudié la réduction du NB sur plusieurs catalyseurs tels que le Ni de Raney, Ru/C, Rh/C, Rh/Al₂O₃ et Ni/support inerte, à des températures comprises entre 100 et 220 °C.

Parmi tous ces catalyseurs, seul le Ni de Raney conduit à l'aniline, en passant par des intermédiaires azoxyB et azoB. Ces auteurs ont établi les équations cinétiques correspondants aux différentes étapes du mécanisme proposé. Leurs résultats montrent qu'aucune des équations cinétiques ne permet de rendre compte des résultats expérimentaux, et en particulier de l'évolution des différents intermédiaires de la réaction. Ils en concluent que les étapes d'adsorption qui n'ont pas été prises en compte dans les équations cinétiques, doivent intervenir de manière importante au cours de la réduction du NB sur Ni de Raney.

Sur un catalyseur Pt/C, la réduction du NB dans le méthanol en présence de soude à 90°C, conduit, en début de réaction, à la formation d'azoxyB, d'azoB et d'aniline [13,14]. La formation des autres intermédiaires NSB et PhHA n'est pas mentionnée. Sur ce catalyseur, l'azoxyB s'hydrogène en azoB, simultanément à sa formation.

G.C.Torres et coll [15] ont réduit le nitrobenzène sur Pt /C et ont étudié quant à eux, l'effet des agents oxydants sur la réaction. L'aniline étant le produit majoritaire obtenu. En parallèle, une faible quantité diphenyl-hydroxylamine (PhHA) a été observée.

M. C. Macias et coll. [16] ont mis en évidence la présence de l'hydroxylamine sur Pd/C qui apparaît dès les premières minutes de la réaction. Cent minutes représentent le temps correspondant à un maximum de PhHA. Au-delà, l'hydroxylamine se transforme à son tour en nitrobenzène.

F. Zhao et coll. [17] ont examiné l'hydrogénation du nitrobenzène dans deux solvants différents: l'éthanol et le CO₂ supercritique en présence de catalyseurs Pd/C, Ru/C, Rh/C et Pt/C où, la charge métallique est de 5%. La présence des intermédiaires NSB, AB, azoB, a été signalée sur Pd/C et Pt/C, au bout des dix premières minutes. Après 50 minutes, tous les intermédiaires disparaissent. Contrairement aux autres catalyseurs, aucune trace d'intermédiaire n'est relevée.

C. H. Li et coll. [1] ont détecté, quant à eux, la présence de l'azoxybenzène uniquement sur Pt/CNT (CNT: support de catalyseur préparé par pyrolyse du propylène et d'hydrogène sur diatomite supportée sur Ni). Cet intermédiaire proviendrait de la condensation du nitrobenzène avec l'aniline obtenue.

L'azoxybenzène est, à son tour, rapidement convertie en aniline. Ce mécanisme est dû au fait, que le catalyseur Pt/CNT est très actif. Toutefois, il convient de noter que l'intermédiaire azoxybenzène disparaît aussitôt que la charge en platine passe de 1 à 3 %.

3- Influence des différents paramètres sur l'hydrogénation du nitrobenzène :

3-1. Nature du catalyseur:

Le choix du catalyseur constitue une étape importante de la réaction. La nature du métal, son état massique ou supporté et sa concentration dans le milieu réactionnel, peuvent affecter la vitesse de réaction, la sélectivité, ainsi que la réactivité des intermédiaires.

3-1-1. Ni de Raney :

Fasman et coll. [10,18] ont étudié la réduction du NB en solution dans l'éthanol à la température de 30 °C, et se sont intéressés à l'influence de la composition de l'alliage précurseur et de sa granulométrie sur la réactivité. Pour une même granulométrie, l'activité catalytique diminue dans l'ordre suivant:



A granulométrie constante, la diminution de la teneur en aluminium dans le précurseur est favorable à la formation du PhHA et défavorable à celle du NSB.

Une faible granulométrie du précurseur (2 à 3 µm) rend le catalyseur actif mais instable par suite à son oxydation. Ce résultat de l'effet de l'alliage précurseur est confirmé par d'autres auteurs [19]. Pour expliquer ces différences, deux propositions sont avancées: l'une est basée sur l'accessibilité de la surface active par le substrat, et l'autre, sur la diffusion de l'hydrogène.

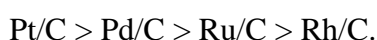
3-1-2. Effet de la nature du métal :

Wisniak et coll. [12] ont étudié la réduction du NB, sur Ni de Raney, issu de l'alliage commercial Ni₅₀Al₅₀ et sur des catalyseurs métalliques supportés (5 % du métal actif) : Pd/C, Rh/C, Rh/Al₂O₃ et Ru/C.

Pour tous les catalyseurs, la réaction est effectuée dans les mêmes conditions opératoires. Le Ni de Raney étant pris comme référence, le Pd/C est 16 fois plus actif, le Rh supporté sur le charbon ou sur alumine n'est que 3 fois plus actif. Par contre le Ru/C ne présente aucune activité. Ce résultat est bien confirmé par Rylander [20] qui établit quant à lui, le classement suivant, selon l'activité décroissante.



F. Zhao et coll. [17] ont étudié la réduction du NB dans le CO₂ supercritique et dans l'éthanol sur différents métaux. Ils ont montré une différence de la réactivité comme suit :



Ces résultats confortent ceux trouvés précédemment, précisément en ce qui concerne le catalyseur Pd/C qui s'avère le plus actif en dehors du catalyseur Pt/C.

En plus de l'activité, la nature du métal catalytiquement actif, joue aussi un rôle important sur la sélectivité et l'on peut observer des intermédiaires différents. Selon le métal, une voie directionnelle peut être privilégié en modifiant la réactivité des différents intermédiaires. Il est intéressant de souligner qu'à la nature du métal, s'ajoutent également l'état de division des particules métalliques, la nature du support utilisé, ainsi que les conditions de préparation du catalyseur, interdépendants dans la majorité des cas.

3-2. Influence des ajouts métalliques :

L'étude des systèmes bimétalliques constitue un thème de grand intérêt. Largement utilisés en reformage catalytique, ces systèmes présentent de nombreux avantages, comparés aux catalyseurs monométalliques. Les travaux effectués dans ce domaine comptent une littérature très abondante qu'il serait difficile de résumer. Toutefois, quelques exemples de base pourront être cités, afin de faire ressortir une idée globale sur l'effet de l'ajout métallique.

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

A titre d'exemple, l'addition de l'étain au platine, augmente notablement la résistance d'autodésactivation, diminue les phénomènes d'hydrogénolyse et, favorise l'isomérisation et l'aromatisation des hydrocarbures [21].

Des études par spectroscopie, Mossbauer [22, 23], Esca [24] ont montré que, dans le système bimétallique Pt-Sn, les phases Pt^0 , Pt-Sn, Sn^{II} et Sn^{IV} coexistent dans des proportions qui dépendent du rapport Pt / Sn. Il est connu également que l'étain allié ou oxydé, apporte l'activité catalytique du platine, principalement, dans les réactions d'hydrogénation et particulièrement, dans celles des aromatiques [25]. Toutefois, le mécanisme en reste mal connu. Ce constat a été confirmé par Galvagno et coll. [26], qui ont montré qu'à faibles teneurs de Sn, l'activité du platine est améliorée, alors qu'à fortes teneurs, l'étain agit comme un poison. Cette influence négative reste encore mal définie.

Les propriétés hydrogénantes et déshydrogénantes du platine et du palladium peuvent être modifiées par l'ajout d'autres métaux, le plus souvent, le cuivre et l'argent [27, 28]. Une série de catalyseurs, au platine modifié par différentes teneurs en cuivre, a été préparée par décomposition de formiate de cuivre [30, 29]. L'étude a montré qu'il y a modification de la distribution des particules et de la distance entre les sites actifs du platine. Une corrélation a été établie, entre le taux de recouvrement du platine par le cuivre (θ_{Cu}) et la vitesse d'hydrogénation. Aussi, il a été montré qu'en présence de cuivre associé au platine [31], la vitesse d'hydrogénation du NB décroît proportionnellement avec l'augmentation de θ_{Cu} .

3-3. Influence des ajouts non métalliques :

En vue d'optimiser les propriétés catalytiques, dans les réactions d'hydrogénation, le milieu réactionnel est souvent modifié par des ajouts divers, tels que les acides, les bases, les composés soufrés, etc...

Rylander et coll. [32], et Karwa et coll. [33] affirment que l'addition du DMSO en milieu neutre ou acide, empoisonne sélectivement l'hydrogénation complète du nitrobenzène en aniline. Une augmentation de sélectivité en PhHA de 26 à 70 % a été obtenue par addition de 6 % de DMSO [33]. Alors que les vitesses d'hydrogénation sont généralement diminuées par l'effet poison du DMSO.

Concernant la modification du pH dans le milieu, plusieurs travaux s'accordent sur le fait que la vitesse d'hydrogénation augmente avec l'addition d'acide ou de base. Toutefois l'effet accélérateur est beaucoup plus grand avec un acide [34]. Il convient cependant, de noter, que l'addition de très grandes quantités de base réduit considérablement les vitesses d'hydrogénation et augmente la sélectivité en produits de couplage (semi-hydrogénés).

3-4. Influence du milieu réactionnel :

En catalyse organique et en phase liquide, le solvant est un paramètre important de la réaction. La réactivité de l'ensemble des composés présents peut être modifiée. Le solvant peut donc privilégier une des voies du mécanisme réactionnel. Par contre, la sélectivité peut dépendre, de manière importante du choix du solvant. De même, les effets dûs au solvant sur les vitesses de réaction sont énormes. En effet, des variations de l'ordre de 10^2 jusqu'à 10^3 sont plutôt communes. Dans certains cas, des facteurs dépassant 10^9 ont été observés [35]; Dans la cas des réactions d'hydrogénation, des travaux considérables menés par plusieurs auteurs affirment que la nature du solvant a un effet significatif sur la vitesse et la sélectivité [37, 36]. Pour expliquer l'effet produit par le solvant, différentes hypothèses ont été avancées telles que :

- La solubilité de l'hydrogène ;
- L'adsorption compétitive du solvant sur les sites catalytiques actifs ;
- L'agglomération des catalyseurs dans certains solvants ;
- L'interaction entre le solvant et les réactifs.

Cependant, l'étude de l'influence de ces facteurs présente certaines difficultés, comme celle de mesurer expérimentalement l'adsorption compétitive du solvant et du réactif, ou encore de

différencier entre l'adsorption sur le métal et l'adsorption sur le support dans le cas des métaux supportés. Il apparaît donc difficile, d'interpréter d'une manière générale les effets de solvant. Des corrélations existent entre les propriétés catalytiques et certains paramètres physico-chimiques, mais souvent, elles restent limitées à une série de solvants (par exemple les alcools) [38].

En conclusion, comme l'ont signalé plusieurs auteurs [39], étant donné la complexité des interactions solvant-réactif, le choix d'un solvant approprié pour une réaction donnée est difficile.

Dans l'hydrogénation du nitrobenzène, deux familles principales ont été utilisées,

- i) des solvants apolaires (hexane, cyclohexane, toluène, ...);
- ii) des solvants polaires (alcools).

Le choix d'un alcool, ne comportant aucune fonction réductible, ni cycle benzénique, est une évidence, tout comme il est raisonnable de ne pas envisager à priori l'utilisation d'un alcool potentiellement donneur d'hydrogène (alcool secondaire).

Le coût faible et la relative pureté du méthanol d'une part, et sa capacité à dissoudre bon nombre de composés, même polyfonctionnalisés, et à solubiliser l'eau formée entre deux hydrogénations, d'autre part, l'imposent comme solvant de référence. Ce solvant est aussi reconnu pour ne pas s'adsorber à la surface des métaux nobles [40]. Récemment, une nouvelle étude sur l'hydrogénation du nitrobenzène dans le CO₂ a eu lieu [1, 17]. Une étude systématique des effets de solvants a été réalisée et les résultats ont conclu que comparé à l'éthanol, le CO₂ supercritique s'avère meilleur sur le plan de la sélectivité.

3-5. Influence de la pression d'hydrogène :

Quelque soit le catalyseur métallique utilisé, on observe généralement un effet important de la pression d'hydrogène sur la vitesse de la réaction, sur la teneur des composés intermédiaires et sur la sélectivité.

Les conditions expérimentales étant très différentes selon les auteurs, il est difficile de faire la synthèse des résultats de la littérature. Nous citerons quelques exemples uniquement

sur le Ni de Raney issu de différentes phases (Ni_2Al_3 , $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{50}$ et NiAl_3). A 20°C , la vitesse d'hydrogénation du NB dans l'éthanol augmente avec la pression d'hydrogène dans un domaine de pression de 10 à 30 bars [10]. Au delà de 30 bars, la pression d'hydrogène n'a plus d'influence sur la vitesse de réaction. Ce phénomène est généralement attribué à une modification de la solubilité de l'hydrogène dans le solvant [41]. Un phénomène analogue est observé sur Ni de Raney par d'autres auteurs avec différents substrats [13, 42]. La modification de la solubilité de l'hydrogène dans le solvant [41] ne semble pas être la seule explication à la variation de la vitesse de la réaction, mais il existe une autre hypothèse avancée par Sokolslii et coll. [43]. Il s'agit de l'augmentation de la diffusion de l'hydrogène dans les particules de nickel avec l'élévation de la pression d'hydrogène. Celle-ci joue aussi un rôle important sur les intermédiaires de la réaction d'hydrogénation du NB. Le NSB et la PhHA, composés intermédiaires de la réaction d'hydrogénation du NB sur Ni de Raney dans l'éthanol à 20°C , s'accumulent de moins en moins dans le milieu, quand la pression d'hydrogène augmente de 10 à 100 bar [10]. Par contre, dans le cas de la réduction du NB sur Pt/C dans le méthanol en présence de soude, la quantité majoritaire étant l'hydrazobenzène, elle s'accumule dans le milieu, même à pression élevée en hydrogène [13].

3-6. Influence de la température :

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

Jungers et coll. [5] ont étudié la réduction du NB sur Ni dans l'isopropanol. Au cours de la réaction, il se produit une oxydation du Ni qui entraîne sa désactivation. Entre 10 et 120°C la diminution d'activité, qui en résulte, peut être compensée par addition d'eau dans le milieu qui joue un rôle promoteur. Entre 120 et 150°C , la désactivation l'emporte et la réaction ne peut plus alors être conduite à son terme.

Références bibliographiques

- [1]: C. H. Li; Z. X. Yu; K. F. Yao; S. F. Ji and J. Liang, *J. Molecular Catal. A*, 226 (2005) 101.
- [2]: F. Z. Haber, *Elektrochem*, 22 (1898) 506
- [3]: B. H. Davis; H. D. Burge and D. J. Collins. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev*, 19 (1980) 389
- [4]: W. Pascoe, *Catalysis of Organic Reactions*, 33 (1988) 121
- [5]: H. Debus and J. C. Jungers, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1959) 785
- [6]: V.I. Savchenko; T.V. Denisenko; 5 Ya. Sklyar and V.D. Simonov, *Zhurnal, Organicheskoi Khimii*, 11 (10) (1975) 2149.
- [7]: I.A. Makaryan; V.I. Savchenko, and Kh. A. Brinkenshtein, *Izvestiya, Akademii Nauk SSSR Seriya Khimicheskaya*, 5 (1981) 973
- [8]: V. D. Simonov; T.V. Denisenko; V. I. Savchenko, and S.Ya. Sklyar, *Zhurnal, organicheskoi Khimii* 12 (5) (1976) 1036
- [9]: I. A. Makaryan; V.I. Savchenko and Kh. A. Brikenshtein. *Izvestiya Akademii, Nauk SSSR , Seriya Khimicheskaya*, 4 (1983) 760
- [10]: V.M. Safronov; V.I. Vorob'Eva and A.B. Fasman, *Zhurnal Prikladnoikhimii*, 57 (6) (1984) 1335
- [11]: L. Cervený and V. Ruzicka, *Sci. Papers of the Prague Institute of Chemical Technology C* 27 (1981) 29.
- [12]: J. Wisniak and M. Klein, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev*, 23 (1984) 40
- [13]: S. L. Karwa and R. A. Rajadhyaksha, *Ind. Eng. Chem. Res*, 27 (1988) 21
- [14]: G. A. Russel; E. G. Geels; F. J. Smentowski; K. Y. Chang; J. Reynolds and G. Kaupp, *J. Am. Chem. Soc*, 89 (15) (1976) 3821
- [15]: G. C. Torres; E. L. Jablonskri and J. L. G. Fierro, *App. Catal. A: General*, 161 (1997) 213.
- [16] : M.C. Macias Perez ; C. Salinas Martinez de Lecea and A. Linares Soleno, *App. Catal. A: General*, 151 (1997) 461
- [17]: F. Zhao; R. Zhang; M. Chatterjee; Y. Ikushima and M. Arai, *Adv. Synth. Catal.* 346 (2004) 661.

- [18]: V. M. Safronov; B. Zh. Usenov; A. B. Fasman and L. G. Nishchenkova, in: Catalytic and adsorptive properties of group VIII metals, Nauk, Alma-Ata; p.44, (1980).
- [19]: C. N. Satterfield, "Mass transfer in heterogeneous catalysis", Mir (Eds), Moscow, (1976).
- [20]: P. N. Rylander, G. Cohn. Proc. 2nd Int. Congr. Catal. Paris, (1960).
- [21]: A. Tijani, Thèse de Doctorat; Montpellier (1991).
- [22]: V.I. Kuznetso ;, A.S. Belyi ; E.N. Yurchenko ; M.D. Smolikov ; M.T. Protasova; E. V. Ztolokina and V. K. Duplyakin, J. Catal, 99 (1986) 159
- [23]: R. Bicaud; P. Bussiere and F. Figueras, J.Catal. 69 (1981) 399
- [24]: S.R. Adkins ; B.H. Davis, J. Catal. 89 (1984) 371.
- [25]: A.Palazov; Ch. Bonev; D. Shopov; G. Lietz, A. Sarkany and J. Volter, J. Catal. 103 (1987) 249
- [26] : S. Galvagno, A. Donato, G. Neri and R. Pietropaolo, J. Mol. Catal.42 (1987) 379
- [27]: D.V. Sokolskii and G. D. Zakumbaeva, Izd .Nauka Kaz. SSR,Alma-Ata (1973).
- [28]: A. Metcalfe and N.W. Rowden, J. Catal, 22 (1971) 30
- [29]: I. Paseka; L. Cervený; J. Mach and V. Ruzicka, Collect. Czechoslovak, Chem. Commun., 45 (1980) 3541.
- [30]: L. Cervený; I. Paseka; V. Stuchlý and V. Ruzicka. Collect. zechoslovak. Chem. Commun., 46 (1981) 1958
- [31]: L. Cervený; I. Pasek; V. Stuchlý and V. Ruzicka,. Collect. Czechoslovak. Chem. Commun 47 (1982) 853
- [32]: P. N. Rylander ; I. M. Karpenko and G. R. Pond
a- Ann. N. Y. Acad. Sci. 172 (1970) 266.
b- U. S. Pat. 3715 397 (1975).
- [33]: S.L. Karwa and R.A. Rajadhyaksha, Ind. Eng. Chem. Res. 26 (1987)1746.
- [34]: H.C. Yao and P.H. Emmett, J. Am. Chem. Soc. 83 (1961) 796.
- [35]: D.J. Cram; B. Rukborn, C.A. Kingsbury and P. Haberfield, J. Am. Soc. 83 (1961) 3684.
- [36]: A.P. Stefani, J. Am. Chem. Soc. 90 (1968) 1694
- [37]: D. V. Sokolskii
a- Hydrogenation in solutions (in Russian), Nauka (1979) 46.
b- in: Theory of solutions (in Russian), Nauka (1971) 33.

- [38]: E. A. Gelder; S. D. Jackson and C.M. Lok, Catal. Letters 84 (3- 4) (2002) 205
- [39]: J. J. Kipling, Adsorption from solution of nonelectrolytes, Academic Press Inc, New York, (1965).
- [40]: V. Dubois, Thèse de Doctorat, UCL (2000). Belgique
- [41]: R.A. Rajadhyaska and S.L. Karwa, Chem. Eng. Sci., 41(7) (1986) 1765
- [42]: C. Yao, and P.H. Emmett, J. Am. Chem. Soc., 83 (1961) 796
- [43]: D.V. Sokolskii and O.S. Popov, Dkl. Akad. Nauk SSSr, 83 (1952) 873

1. Préparation de charbons actifs par activation chimique :

Des noyaux de dattes (Deghlet Nour) provenant du sud algérien sont lavés, séchés à l'étuve à 110°C pendant 12 heures puis broyés. Après tamisage, la fraction de diamètre inférieur à 100 µm est destinée à l'activation en présence d'acide phosphorique, alors que celle comprise entre 0.5 et 1 mm sera imprégnée au chlorure de zinc.

1-1. Activation à l'acide phosphorique :

La poudre des noyaux de dattes est mélangée avec de l'acide phosphorique à raison de 2 ml/g. Le mélange est porté à reflux pendant 2 heures [1]; temps estimé suffisant pour que l'acide phosphorique puisse occuper toute la surface offerte par le substrat. Le mélange est ensuite placé à la température voulue dans un four tubulaire programmable, avec une montée de température de 5°C/min. Sur la base de ce protocole général, nous ferons varier certains paramètres tels que la température d'activation ou encore la concentration de l'acide phosphorique permettant la variation du rapport d'imprégnation. L'activation est dans tous les cas maintenue pendant 1 heure. Enfin, les charbons obtenus sont lavés jusqu'à pH constant.

1-2. Activation au chlorure de zinc :

L'imprégnation est réalisée avec différents rapports d'imprégnation (masse de $ZnCl_2$ rapportée à la masse du précurseur lignocellulosique). Le mélange est trituré pendant 10 minutes afin de permettre son homogénéisation, puis il est porté à une température variant entre 500 et 800°C, avec une vitesse de chauffage de 5°C/min sous flux d'azote, dans un four tubulaire programmable. Une fois la température désirée atteinte, elle sera maintenue pendant 1 heure. Le charbon actif obtenu est alors lavé à l'acide chlorhydrique 0.1 N pendant 3 heures, puis rincé à l'eau distillée jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent sur le filtrat s'avère négatif.

1-3. Activation combinée au $ZnCl_2/CO_2$:

Dans le but d'améliorer la mésoporosité, nous nous sommes proposés de procéder à une activation mixte selon le protocole de la référence [2]. Ainsi, les particules dont le diamètre est compris entre 0.5 et 1 mm sont imprégnés au $ZnCl_2$ avec différents rapports massiques. Ce rapport varie de 100 à 300%. Une fois le mélange déshydraté à l'étuve à 110°C pendant 12 heures, il est soumis à une montée de température de 10°C/mn jusqu'à 800°C sous un flux de gaz inerte avec un débit de 20 l/h.. Lorsque la température est atteinte, l'azote est remplacé par le CO_2 et l'activation se maintient durant 1 heure. L'étape ultérieure de rinçage étant la même que celle citée précédemment.

2. Modification des charbons actifs :

Nous entendons par modification, toute opération physico chimique que subit le charbon actif après sa préparation. Dans cette section, nous envisagerons différents traitements, à savoir, le rinçage à l'eau ; le traitement à l'acide nitrique concentré et l'oxydation à l'air à des températures relativement élevées.

Dans le cas de l'oxydation à l'acide nitrique, les charbons actifs sont soumis à une séquence de rinçages afin d'éviter toute présence d'acide dans le milieu réactionnel. Une seule concentration (14 M) et un seul temps de traitement (1 minute) seront envisagés [3]. Tandis que les charbons soumis au traitement thermique sous air, sont plutôt étudiés d'une manière systématique et ne subissent aucun lavage ultérieur.

Dans chaque étape de traitement, un charbon commercial (Darco G 60) fourni par la firme FLUKA est pris comme référence.

2-1. Les rinçages :

Le rinçage à l'eau a pour objectif de débarrasser la surface du charbon d'une éventuelle impureté qui pourrait, à la suite d'une désorption en milieu réactionnel, soit empoisonner le métal du catalyseur, soit réagir avec des intermédiaires de réaction et donner lieu à la formation de produits secondaires indésirables. Les impuretés visées dans ce cadre, sont particulièrement les impuretés organiques de surface ou inorganiques hydrosolubles. Il

ne visera que le charbon commercial, puisque les charbons actifs préparés par nos soins sont d'office lavés juste après leur synthèse.

La succession des opérations est la suivante :

1. Mise en suspension du charbon actif dans l'eau distillée à température ambiante à raison de 1g / 10ml ;
2. Agitation magnétique pendant 24 heures ;
3. Séparation des deux phases par filtration sous vide ;
4. remise de la suspension dans le même volume d'eau distillée et agitation durant 2 heures ;
5. Séparation des deux phases par filtration ;
6. Répétition des opérations 4 et 5, quatre fois ;
7. remise en suspension dans un même volume de méthanol et agitation pendant 2 heures ;
8. Séparation par filtration sous vide ;
9. Séchage dans une étuve à 70°C.

2-2. Le traitement oxydant :

Le but de ce traitement est la génération des fonctions acides de surface du charbon.

2-2-1. A l'acide nitrique :

Il est cependant possible qu'en dehors de la fixation de nouvelles fonctions, un effet secondaire ait lieu à savoir la solubilisation d'impuretés de soufre soluble en milieu acide et insoluble dans l'eau. Une étude systématique antérieure a déjà été réalisée sur le charbon commercial de référence [3], d'où nous avons alors considéré les conditions optimales d'oxydation. Ainsi, les charbons actifs préparés par nos soins en plus du charbon commercial sont mis en suspension dans l'acide nitrique (14 M) à raison de 1g/ 10ml. L'ensemble est porté à reflux (105°C) dans un bain d'huile pendant 1 minute. La suspension est alors filtrée à chaud sur buchner. Le solide ainsi obtenu est remis en suspension dans le même volume d'eau distillée et agité pendant 2 heures. Cette opération est effectuée autant de fois que nécessaire jusqu'à ce que le pH du filtrat soit constant. En général, 5 à 6 rinçages suffisent. Les

charbons traités et lavés sont alors placés dans une étuve pour y être séchés. Après cela, ils sont stockés dans un dessiccateur.

2-2-2. A l'air :

Dans cette partie, une étude systématique de l'effet de la température d'oxydation a été entreprise. Les charbons actifs sont introduits dans un four tubulaire vertical soumis à une montée de température avec une vitesse de chauffage de 10°C/min sous flux d'azote. Une fois la température désirée atteinte (entre 350 et 450°C), l'azote est remplacé par le gaz oxydant (air) avec un débit de 20 ml/min et l'oxydation est alors maintenue pendant 4 heures. Aucun lavage n'est effectué après ce traitement. Les charbons oxydés sont ensuite stockés dans un dessiccateur.

3. Caractérisation physicochimique des charbons actifs préparés modifiés et non modifiés:

3-1. Caractérisation testurales des solides :

3-1-1. Densité réelle (Bulk density) :

Dans ce travail, la densité n'est pas une caractérisation indispensable. Néanmoins, cette technique constitue un critère pour différencier les charbons obtenus par différentes activation, (H_3PO_4 , $ZnCl_2$, $ZnCl_2/CO_2$), les charbons de natures différentes (charbons à base de noyaux de dattes et charbon commercial), ou encore pour mettre en évidence l'effet du traitement oxydant sur la texture du charbon actif.

Pour mesurer la densité réelle, nous avons choisi la technique de la pycnométrie à déplacement d'hélium. Les mesures sont alors réalisées sur un multivolume pycnometer 1305 de Micromeritics. L'appareil comporte deux chambres : la chambre à échantillon et la chambre d'expansion ; dont les volumes (V_{cell} et V_{exp}) sont connus avec précision. Balayées par un flux de gaz vecteur (l'hélium) pendant une dizaine de minutes pour dégazer l'échantillon, ces deux chambres sont à pression atmosphérique. La première chambre est alors isolée et pressurisée (P_1) sous 130 KPa environ, la deuxième isolée à pression atmosphérique (P_{atm}). On opère ensuite une détente entre les deux chambres, et on appelle

P_2 la pression d'équilibre régnant dans l'ensemble de la cellule et la chambre d'expansion. A partir de ces données, le volume réel de l'échantillon (V_{ech}) peut être calculé selon l'expression :

$$V_{ech} = V_{cell} - \frac{V_{exp}}{\left(\frac{P_1}{P_2} - 1\right)}$$

La masse introduite n'excède pas les 50 mg, et les échantillons sont soumis à une dizaine de cycle de compression - détente - mise à pression atmosphérique. Cette procédure permettra de calculer le volume moyen.

3-1-2. Surface spécifique :

a- Définition et principe :

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

La technique la plus couramment utilisée pour mesurer la surface spécifique d'un solide fait appel à la physisorption d'un gaz à la surface du solide considéré. Par ailleurs, rappelons qu'une isotherme d'adsorption est la variation $Q = f(P)$ de la quantité de composé adsorbé sur un solide, en fonction de la pression partielle P d'un gaz adsorbé à une température T donnée. L'expérience est tenue jusqu'à une pression limite de vapeur saturante P_0 à laquelle la condensation apparaît. Il est donc usuel de porter en abscisse la pression relative P/P_0 . Ces isothermes sont de différentes formes, la plus simple est celle de Langmuir et elle se limite à la monocouche.

Il existe cinq types d'isothermes dont la nature est liée à la porosité des solides. La figure III-1 montre ces différences. La quantité Q peut s'exprimer de façons diverses : en

moles de composé, en masse, ou en volume CNTP (c'est à dire le volume qu'occuperait la même quantité de gaz dans les conditions normales de température et de pression).

- Le type I s'apparente à l'isotherme de Langmuir, mais il est attribué à une adsorption sur un solide dont la surface est principalement microporeuse ;
- Le type II correspond à l'adsorption en polycouches sur un solide non poreux ou macroporeux ;
- Le type III correspond à un cas où l'adsorption des molécules est très peu énergétique ;
- Les types IV et V présentent une altération de la forme typique des types II et III à des pressions relatives intermédiaires ainsi qu'un phénomène d'hystérèse dû à la présence des mésopores dans lesquels prend place une condensation anticipée.

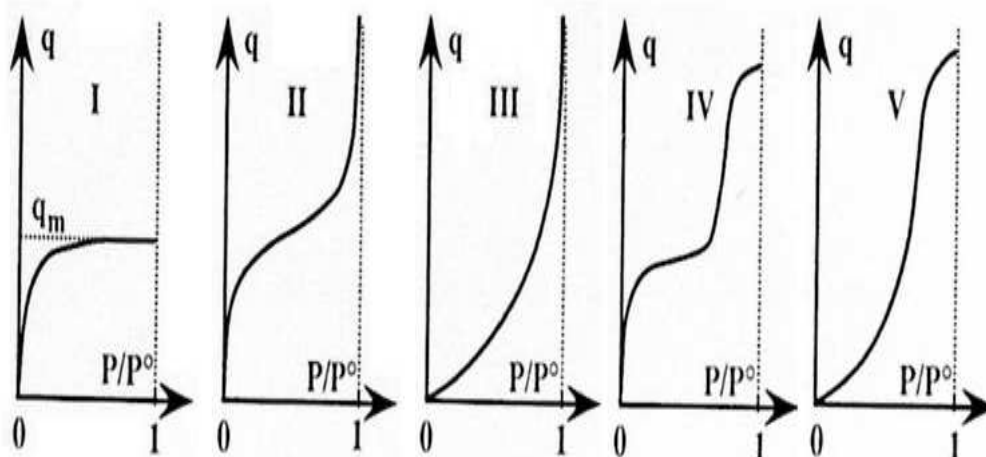


Figure III-1. Représentation des différents types d'isothermes d'adsorption et de désorption des systèmes gaz - solides

La connaissance de la quantité nécessaire à la formation d'une monocouche saturée (Q_m), et celle de la section d'encombrement d'une molécule d'adsorbé sous forme adsorbée (σ) permettent la détermination de la surface spécifique du solide considéré. Les gaz les plus couramment utilisés sont l'azote, le krypton, l'argon, le dioxyde et le monoxyde de carbone [4, 5, 6-10], mais la préférence va généralement aux gaz inertes (azote, krypton, argon).

b- Isotherme de Langmuir :

Le modèle d'isotherme proposé par Langmuir est le plus simple ; il repose sur différentes hypothèses qui sont :

- La surface est parfaitement uniforme
- Le nombre de sites d'adsorption est fixe et déterminé
- L'adsorption est localisée, pas de déplacement de couche adsorbée en surface
- Il n'existe pas d'interactions latérales entre les molécules adsorbées

On considère une surface du solide, d'aire unité et la fraction θ ($0 \ll \theta \ll 1$) recouverte par adsorption. A l'équilibre sous une pression P , l'adsorption et la désorption de molécules ont lieu constamment mais le recouvrement moyen ne change pas. Les vitesses superficielles d'adsorption r_a et désorption r_d sont donc égales. Ces vitesses superficielles peuvent s'écrire formellement en fonction de la pression pour un processus d'adsorption moléculaire non dissociatif :

$$\begin{aligned} r_a &= k_a (1 - \theta) P && (\text{mol.s}^{-1} \text{ m}^{-2}) \\ r_d &= k_d \theta && (\text{mol.s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}) \end{aligned}$$

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

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP} \quad \text{avec le coefficient d'adsorption } b = \frac{k_a}{k_d}$$

Si Q_{\max} est la quantité maximale adsorbable correspondant à $\theta = 1$, on peut faire remplacer θ par $\frac{Q}{Q_{\max}}$ dans l'expression précédente de $\theta(P)$ qui devient :

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

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

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

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

En réalité, ce modèle est en défaut dans les études expérimentales de physisorption en phase gazeuse, car justement il s'applique à la chimisorption (coefficient de collage S). Comme noté précédemment, l'isotherme de Langmuir est simple, mais il existe d'autres formes diverses beaucoup plus complexes. De plus, ce modèle n'est applicable qu'aux très faibles pressions, car dans le cas échéant, la condensation en multicouches prend place. Pour rendre compte de ce phénomène, un autre modèle théorique a alors été établi par Brunauer, Emmett et Teller.

c- Le modèle de Brunauer, Emmett et Teller :

Brunauer, Emmett et Teller se sont attachés à décrire l'isotherme de type II par une théorie qui porte leurs noms (BET). L'isotherme du type II ressemble à l'isotherme de Langmuir aux faibles pressions, puis au lieu d'une évolution vers l'adsorption limite, un excès d'adsorption apparaît et se développe jusqu'au moment où l'on atteint la condensation.

Il faut noter que le modèle repose sur plusieurs hypothèses :

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

La forme mathématique du modèle de BET s'écrit :

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

où $C = \exp \frac{\Delta H_{ads} - \Delta H_l}{RT}$

Cette expression représente généralement de façon satisfaisante, l'isotherme classique du type II, du moins pour des pressions relatives (P/P_0) de l'ordre de 0,05 à 0,35.

De la valeur de C dépend la forme de l'isotherme, le « coude » étant d'autant plus marqué que C est grand. En effet, si C est très grand, l'adsorption prend place à des pressions largement inférieures à P_0 . La condensation est donc négligeable et l'isotherme s'apparente alors au modèle de Langmuir. La littérature de l'isotherme de BET permet la détermination de C et Q_{ads} selon l'équation suivante :

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

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

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

d- Méthodes et procédures envisagées

d-1 Méthode volumétrique automatique :

La physisorption d'azote sur les charbons actifs est mesurée à l'aide d'un flow sorb de Micromeritics doté du logiciel ASAP 2010. Celui ci permet d'accéder à la surface spécifique par la méthode de BET (P/P_0 variant de 0,05 à 0,35), la méthode de Langmuir (P/P_0 de 0,01 à 0,05), la méthode du point unique, et au tracé des isothermes complètes d'adsorption-désorption.

Les solides (d'environ 50 mg) sont soumis à un dégazage à 200 °C sous vide après cela, l'analyse est lancée. L'adsorption et la désorption de l'azote à 77 K sont réalisées et le temps complet nécessaire à un cycle d'analyse est estimé entre 20 et 24 heures.

d-2 Méthode volumétrique à point unique et procédure :

Pour des raisons de lenteur du programme micropores et aussi parce que les valeurs de C sont très grandes [4], nous nous sommes contentés de mesurer dans certains cas la surface spécifique par la méthode du point unique. De plus, il a été montré [3] que pour les charbons actifs, la différence entre la surface obtenue par la méthode de BET et du point unique n'excède pas les 15%.

Les mesures sont effectuées selon le principe d'un appareil Micromeritics TPD-TPR 2900 avec un mélange hélium/ azote de composition connue (95/5).

L'échantillon (d'environ 50 mg) est dégazé durant 2 heures à 150 °C sous un flux de 25 ml/mn d'hélium, puis ramené à 77 K. Un flux constant du mélange gazeux parcourt le charbon actif jusqu'à l'équilibre. L'échantillon est alors porté à température ambiante, le signal correspondant à la quantité désorbée est enregistré. Une fois intégré, il servira au calcul de la surface spécifique du charbon. Une calibration initiale permet de transformer le signal fourni par le catharomètre en volume adsorbé. Ce volume, ramené aux conditions standard de pression et de température (V_{STP}), sert à la détermination du volume de gaz nécessaire à la formation de la monocouche (V_M) selon :

$$V_M = V_{STP} \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)$$

3-1-3. Volume poreux des solides:

Le solide sur lequel a lieu l'adsorption peut être plein, comme un cristal de métal, mais il est souvent poreux. La nature poreuse présente en particulier, pour des solides utilisés comme catalyseurs, l'avantage de disposer d'un solide de dimension macroscopique facilitant le garnissage du réacteur, tout en étant divisé et présentant une surface d'aire importante.

La porosité se traduit par l'existence de pores plus ou moins tortueux parcourant le volume brut du solide.

Le volume poreux total est estimé à partir de la quantité adsorbée à une pression relative se situant entre 0,985 et 0,9990. Le volume microporeux est déterminé grâce au

modèle proposé par Dubinin et Astakhov [11, 12] dans la zone de pression relative comprise entre 0,001 et 0,01.

Toutes les mesures ont été réalisées sur un ASAP 2010 de Micromeritics. Les volumes poreux proviennent de l'exploitation des isothermes d'adsorption et de désorption. La forme de la boucle d'hystérésis apparaissant lors de la désorption, peut renseigner sur la forme des pores [13, 14]. Dans le cas des charbons actifs, cette boucle est souvent très plate et témoigne de la présence de pores en forme de fentes.

3-2- Analyse élémentaire :

3-2-1. Définition et concept :

Comme déjà indiqué, le charbon actif est un matériau carboné. Il est essentiellement constitué de carbone, d'oxygène, d'hydrogène, d'azote, et parfois de soufre. La connaissance de la composition exacte de ces teneurs permet d'accéder au rapport (C/H). Ce rapport est caractéristique à chaque type de charbon actif et donne une indication sur son degré d'aromaticité. Le principe de cette analyse est basé sur la combustion totale de l'échantillon dans un four sous un flux de gaz vecteur (oxygène pur).

3-2-2. Méthode et matériel :

La composition élémentaire des charbons actifs a été obtenue par l'analyse des principaux éléments sur des analyseurs, utilisant une technique chromatographique. Les éléments C, H, N ont été déterminés sur un analyseur Exeter Analytical EA-440, alors que le soufre a été déterminé sur un analyseur Perkin Elmer 240. La teneur en oxygène est calculée par différence et l'erreur sur l'analyse de chaque élément n'excède pas les 0,7 %.

3-3. Analyse physico-chimique par voie de titrage :

3-3-1. Définition et concept :

Les groupements fonctionnels, se situant sur la surface des charbons actifs, peuvent être de nature acide, ou basique. Le caractère acido-basique de ces groupements ne se limite pas à la définition d'Arrhénius (acide = donneur de proton, base = donneur d'hydroxyle), mais

comprend également les notions de Bronsted-Lowry (base = accepteur de protons) et de Lewis (acide = accepteur de paires électroniques, base = donneur de paires électroniques)[15, 16]. Ces sites sont neutralisables, une fois les charbons mis en suspension. C'est ce concept de neutralisation, par une phase liquide, qui est à la base du titrage proposé par Boehm et ses collaborateurs [17].

3-3-2. Titrage de Boehm :

La méthode consiste à placer des échantillons de charbon actif dans un excès de solutions aqueuses basiques de forces différentes, à savoir la soude, le carbonate de sodium et le bicarbonate de sodium [17]. La base forte (soude) neutralise toutes les fonctions acides de surface répertoriées par Bandosz et ses collaborateurs [18], sites carboxyliques (acides forts), sites lactoniques (acides moyennement forts) et sites phénoliques (acides faibles). Le carbonate de sodium neutralise les sites moyennement forts et forts, tandis que le bicarbonate de sodium neutralise les acides forts uniquement.

Par titrage en retour et par différence entre les résultats obtenus, le nombre de fonction acide de chaque type est obtenu. Dans cette section, nous nous intéressons uniquement à l'acidité et la basicité totale des surfaces des charbons actifs. C'est donc la méthode simplifiée de Boehm [19, 20] qui a été adoptée. Ainsi, environ 500 mg de charbons sont mis en suspension dans 50 ml de solution de NaOH 0,05M, puis agité pendant 24 heures. Après décantation et filtration, l'excès de NaOH est dosé en retour par HCl 0,025 M.

La détermination des sites basiques se base sur le même principe, sauf que la suspension est réalisée dans une solution de HCl à 0,03 M et le dosage en retour s'obtient par NaOH à 0,02 M.

3-4. Spectroscopie de photoémission par rayons X

3-4-1. Définition et concept :

L'analyse XPS [21, 22] fournit des informations sur la composition élémentaire de la surface. Le principe de la spectroscopie des photoélectrons repose sur l'excitation sous vide

d'électrons dans un atome ou une molécule au moyen de rayons X. Le plus souvent, la source des rayons X est formée d'une anode en aluminium ou en magnésium [23]. Les photoélectrons éjectés possèdent une énergie cinétique E_{cin} exprimée par la relation :

$$E_{\text{cin}} = h\gamma - E_{\text{B}}$$

où $h\gamma$: énergie des rayons X incident

E_{B} : énergie liant l'électron éjecté.

Une des principales applications supplémentaires de l'XPS est la détermination du degré d'oxydation des éléments en surface. Un changement de l'environnement chimique d'un atome induit un déplacement des énergies de liaisons des électrons des niveaux de cœur. La perte d'une charge négative (oxydation) est en général accompagnée d'un accroissement de l'énergie de liaison E_{B} des électrons de cœur.

3-4-2. Mise en œuvre :

Après un balayage complet et une identification des échantillons des charbons actifs, nous nous sommes particulièrement intéressés à la composition de surface en oxygène et en carbone. Le but de cette mesure étant de corréler la quantité d'oxygène de surface, obtenue par cette technique, aux résultats fournis par les dosages de Boehm.

Le suivi de la concentration atomique de surface de l'oxygène, du carbone, et du phosphore se fait sur les pics apparaissant à 532.1 et 284.8 eV et 133.2 eV respectivement. Les analyses ont été obtenues grâce à un phospectromètre SSX 100/206. Les spectres sont acquis sous une pression de 10^{-6} Pa avec une excitation de rayons X à 8 eV.

3-5- Microscopie électronique à balayage (SEM)

3-5-1. Définition et concept :

Contrairement à la microscopie électronique à transmission, qui étudie la structure interne d'un échantillon donné, la microscopie électronique à balayage explore sa surface. Les structures les plus infimes de la matière sont examinées, permettant des avancées

considérables dans les matériaux par exemple. Les interactions entre l'échantillon et le flux d'électrons émis engendrent une série de signaux. Ces signaux sont détectés et transformés en une image virtuelle de l'échantillon. Les signaux les plus couramment utilisés sont les électrons secondaires (secondary electrons), les électrons rétrodiffusés (back Scattered electrons) et les rayons X (X rays) caractéristiques des éléments de l'échantillon (Fig III-2)

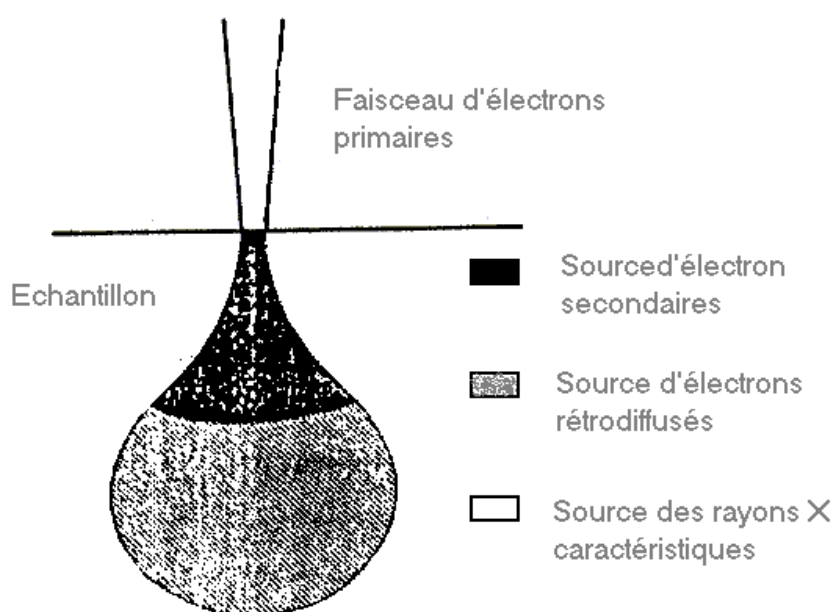


Fig. III-2. Schéma des trois types de signaux exploités en SEM

Les électrons secondaires (SE) sont des électrons des atomes de l'échantillon qui ont été éjectés lors des interactions avec le flux d'électrons primaires. Ils possèdent une énergie très basse et de ce fait, ne peuvent provenir que de la région la plus superficielle de l'échantillon. Ils offrent une meilleure résolution d'image et permettent de dresser la topographie de l'échantillon.

Quant aux électrons rétrodiffusés (BSE); ce sont des électrons du flux primaire qui ont été renvoyés hors de l'échantillon par des collisions élastiques (conservation de l'énergie avec les noyaux des atomes de l'échantillon). La région d'interaction est donc plus profonde, ce qui

diminue la résolution de l'image. Par contre, le contraste est amélioré car les atomes de nombre atomique élevé rétrodiffusent plus d'électrons, créant des zones claires sur l'image. On se base donc, principalement, sur les différences des nombres atomiques pour mettre en évidence la répartition d'un métal sur un support par exemple.

Enfin, l'émission des rayons X a lieu lorsqu'un électron du flux incident, ayant une haute énergie, éjecte un électron du cœur d'un atome de l'échantillon. Pour combler la lacune créée sur le niveau inférieur, un électron périphérique du même atome tombe dans la lacune, et la différence d'énergie est émise sous forme de rayons X, dont la longueur d'onde est déterminée par la différence d'énergie entre les deux niveaux considérés. Ces longueurs d'onde sont caractéristiques de l'atome émetteur. Un spectre, représentant le nombre de rayons X détectés en fonction de l'énergie, est alors tracé et donne des informations, aussi bien qualitatives que quantitatives, pour déterminer les éléments présents dans l'échantillon. La résolution de l'image est faible car les rayons X, pouvant traverser l'échantillon, proviennent d'une région assez profonde.

3-5-2. Mise en œuvre :

Les échantillons du charbon actif ont été déposés sur des portes échantillons en aluminium; après un dégazage qui a duré 15 minutes, l'analyse est lancée. La morphologie externe a été visualisée sur des photos à l'aide d'un microscope LEO 982 GEMINI opérant sous une tension accélérée de 1 eV et un courant de 70 μ A

4- Préparation et caractérisation des catalyseurs :

La méthode de préparation des catalyseurs conditionne à la fois le degré de dispersion des agents actifs du catalyseur, la forme des pores, la structure poreuse, et par conséquent l'activité catalytique. Ainsi, la mise au point d'un catalyseur industriel est une importante étape du développement des procédés catalytiques. Elle consiste en la préparation des catalyseurs, la détermination de leurs propriétés catalytiques et mécaniques, l'étude de leurs caractéristiques physico-chimiques et enfin l'établissement de corrélations propriétés - structure, permettant d'accélérer l'optimisation de leur fonctionnement.

D'une manière générale, la préparation des catalyseurs métalliques supportés est généralement effectuée selon trois étapes : i) l'imprégnation, ii) le séchage, iii) la réduction.

Cette section est consacrée à la préparation de catalyseurs à base de palladium déposé sur charbon actif. L'objectif principal étant de tester les charbons actifs comme support de catalyseurs. La mise au point de la préparation de catalyseur en utilisant plusieurs méthodes et plusieurs précurseurs métalliques n'est donc pas recherchée. Nous n'adopterons donc qu'une seule méthode à savoir l'imprégnation à sec (Wetness incipient).

4-1. Imprégnation à sec :

Tous les catalyseurs sont préparés par imprégnation à sec. La solution d'imprégnation H_2PdCl_4 (de volume égal au volume poreux : 0,5 ml) est additionnée goutte à goutte en 5 à 6 fois à l'aide d'une micropipette. La concentration de la solution a été calculée de manière que les supports carbonés soient tous chargés à 5% en métal noble. Pour assurer une bonne dispersion du métal noble, et lors de chaque ajout, le mélange est trituré jusqu'à absorption totale de la solution d'imprégnation. Une fois la totalité du volume de la solution du précurseur ajoutée, le charbon subit encore une trituration pendant 20 minutes supplémentaires.

4-2. Séchage du catalyseur :

Dans le cas d'une imprégnation avec interaction, le séchage est considéré comme une opération relativement anodine qui consiste seulement à éliminer le solvant du solide poreux. Par contre, dans le cas d'une imprégnation sans interaction, il s'agit d'une étape très importante [24] qu'il est nécessaire de mener avec le plus grand soin. En effet, le séchage provoque la cristallisation du précurseur (à base de sels de métaux) à l'intérieur des pores du support lorsque la sursaturation de la solution d'imprégnation est atteinte par évaporation. La très grande surface de contact entre la solution et les pores du support favorise le développement d'une nucléation hétérogène très rapide, facteur positif, et dans le cas du séchage rapide, des petits cristaux sont obtenus, ainsi qu'une distribution uniforme de ceux-ci dans les pores. En revanche, si l'évaporation est lente, le précurseur migre vers l'extrémité des pores et des cristaux s'accumulent à la surface du grain comme le montre la figure III-3.

Un fois les charbons imprégnés, ils sont placés dans un four tubulaire et chauffé à 150°C sous un débit constant d'azote (12 ml /min) pendant deux heures.

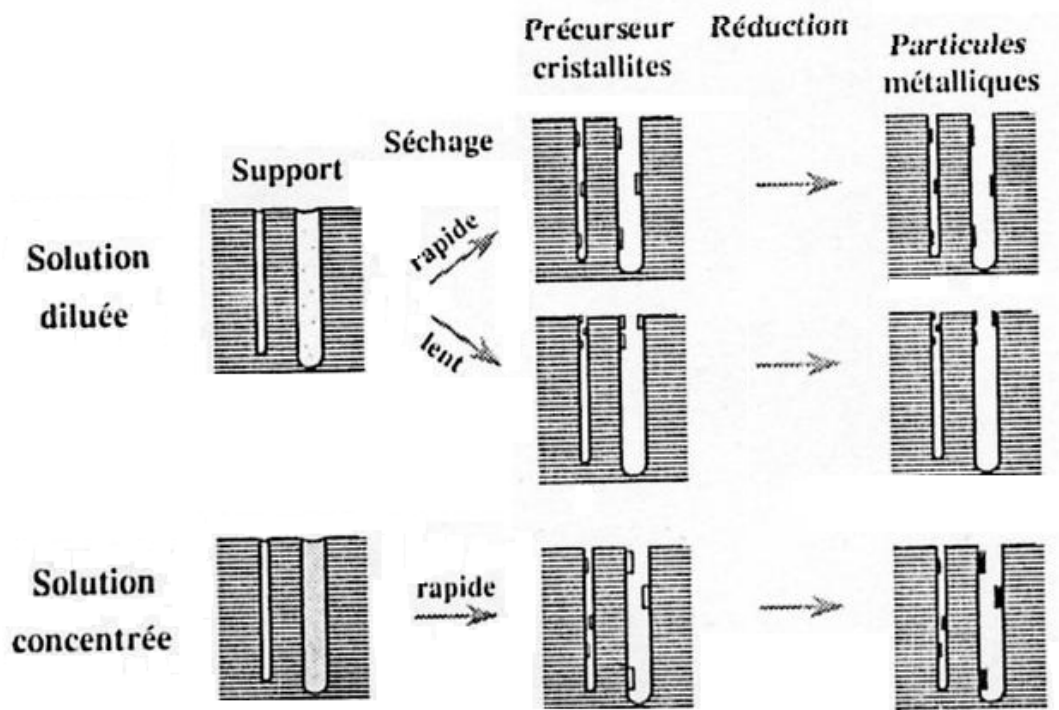


Fig. III-3. Exemple d'imprégnation par une solution de sel de métal

4-3. La réduction :

Cette étape permet la conversion du précurseur (palladium à l'état ionique) à l'état métallique. Elle se réalise dans le même four à 200 °C pendant une heure sous un débit constant d'hydrogène (5 ml/min). Afin d'éliminer toute trace d'hydrogène faiblement lié au catalyseur, ce dernier est ensuite balayé par un courant d'azote pendant une heure à 200 °C.

4-4. Caractérisation par la mesure de la dispersion métallique :

4-4-1. Définition et concept :

Le souci primordial lors de la préparation d'un catalyseur déposé, est l'obtention d'une bonne répartition de l'agent actif (métal) sur la surface du support. Le nombre d'atomes de métal en surface rapporté au nombre total d'atomes métalliques est appelé dispersion.

Cette grandeur est généralement exprimée en pourcent et dépend directement de la taille des particules. Pour mesurer la dispersion, deux familles de techniques peuvent être envisagées :

- a- Technique physique utilisant la microscopie électronique ;
- b- Technique chimique se basant sur l'adsorption de molécules sondes comme l'hydrogène et le monoxyde de carbone.

La technique microscopique présente l'avantage de visualiser les particules individuellement. Une taille moyenne peut être calculée sur un échantillon représentatif. Cependant, l'accès à la dispersion n'est pas immédiat. Par contre, la technique d'adsorption permet de déterminer la dispersion métallique, puis la taille moyenne des particules, moyennant une hypothèse de forme. Dans la suite de ce travail, nous entendrons par taille de particule, la longueur de l'arête de la forme supposée cubique.

4-4-2. Méthode et mise en œuvre :

Dans le cadre de cette étude, nous avons adopté la technique de chimisorption d'une molécule sonde. L'hydrogène est écarté du fait qu'après adsorption, il se dissout dans le palladium pour former un hydrure [25-28]. De plus, lorsque le support est carboné, l'hydrogène n'est pas recommandé à cause de sa physisorption qui y est relativement importante [29]. Pour ce genre de système catalytique, la littérature [5, 30-33] préconise la chimisorption du monoxyde de carbone. Le monoxyde de carbone peut se comporter de différentes manières à la surface du métal. Comme le montre la figure III-4, la liaison C-O tend à s'affaiblir (a), ensuite, les atomes « individuels » de carbone et d'oxygène se lient directement aux sites métalliques tout comme en adsorption atomique.

La molécule du monoxyde de carbone peut aussi rester intacte et se chimisorber en faisant intervenir son atome de carbone seulement. Deux cas de figures peuvent alors se présenter. Dans le cas (b), la molécule de CO reste intacte et se lie à la surface par son carbone avec l'axe de la liaison carbone- oxygène perpendiculaire à la surface.

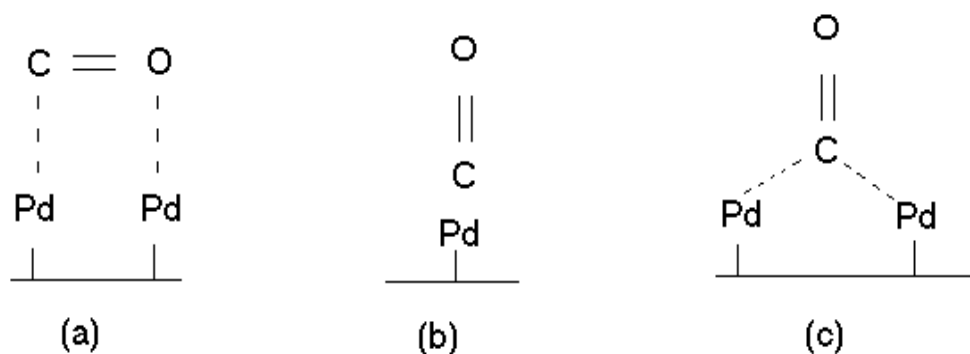


Fig. III-4. Comportement de la molécule de monoxyde de carbone vis-à-vis du palladium.

Dans le cas (c), il peut y avoir une adsorption d'une manière pontée au moyen du doublet non liant de l'atome de carbone. La stoechiométrie de l'adsorption est donc de 1 ou 2, avec des valeurs moyennes (à saturation de la surface métallique) admises dans la littérature, comprises entre 1 et 1,25 [29, 31].

Dans la suite de ce travail, et en accord avec la littérature nous opterons pour la stoechiométrie 1 :1 [34, 35], tant pour des raisons de facilité que parce que la dispersion sert surtout à comparer des catalyseurs entre eux.

La mesure de la dispersion à l'aide de la molécule sonde CO, est réalisée à l'aide d'un Pulse Chemisorb. De Micromeretics. Après réduction sous un flux d'hydrogène (25 ml/min) pendant une heure à 150 °C, l'échantillon subit un dégazage sous hélium pendant deux heures à 200 °C, afin d'éliminer l'hydrogène adsorbé. Le catalyseur reçoit une succession de quantité fixe de CO. Les molécules de monoxyde de carbone s'adsorbent sur le palladium et ce, jusqu'à la saturation de la surface métallique. Le signal intégré par le catharomètre est proportionnel au CO non fixé. Le volume de la boucle de l'appareil donne accès à la quantité de CO chimisorbée.

La préparation de l'échantillon et la réalisation de la mesure reprend la succession des étapes suivantes :

- 1- Réduction de l'échantillon par l'hydrogène (25 ml/min) pendant 1 heure à 150°C ;
- 2- Elimination de l'hydrogène adsorbé et dissous par un flux d'hélium (25 ml/min) pendant 2 heures à 200°C ;

- 3- Abaissement de la température à la température ambiante ;
- 4- Circulation du gaz d'analyse dans la boucle calibrée (50 µl) pendant 1 minute ;
- 5- Injection du gaz contenu dans la boucle sur l'échantillon à caractériser ;
- 6- Enregistrement de la surface du pic associé à l'intégration du signal du catharomètre ;
- 7- Répétition des opérations 5, 6 autant de fois qu'il est nécessaire pour que la surface soit constante (8 à 9 fois).

4-4-3. Exploitation des résultats :

Sachant la valeur maximale de la surface intégrée (S_{\max}) et celle du volume de la boucle d'injection (V_B), on peut aisément accéder au volume total chimisorbé par le charbon (V_t). Ce volume est ensuite ramené aux conditions standards de pression et de température (V), et la dispersion métallique peut alors se calculer comme suit :

$$D = \frac{V}{22414} \frac{M}{m} \frac{100}{(\%Pd)C}$$

M : masse molaire du palladium (g)

m : masse de l'échantillon analysé (g)

% Pd : teneur en palladium dans le catalyseur (%)

C : coefficient stoechiométrique de l'adsorption (C = 1 dans notre cas)

5- Cinétique de réaction d'hydrogénation du nitrobenzène :

5-1. Définition :

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

$$V = \frac{-dC}{dt}$$

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

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

où k : Constante cinétique ;

R_1 et R_2 : Réactif ;

α, β : ordres partiels de chacun de réactif.

Par contre lorsqu'il s'agit d'une réaction catalysée par un solide, ceci implique la chimisorption d'au moins un des réactifs sur la surface du catalyseur sur laquelle a lieu la réaction proprement dite, l'essentiel des produits étant dans la phase liquide. Le modèle de Langmuir - Hinshelwood caractérise bien ce type de réaction et l'expression de vitesse prend la forme :

$$V = k \cdot \theta_{R_1}^{\alpha} \cdot \theta_{R_2}^{\beta}$$

où k : constante cinétique

θ_{R_i} = Taux de recouvrement de chacun des réactifs.

De plus amples détails seront donnés dans la réaction (§ 5-3-1 du même chapitre), Néanmoins, il faut rappeler que le modèle de Langmuir - Hinshelwood repose sur trois hypothèses fondamentales :

- i- L'adsorption des espèces présentes obéit au modèle de Langmuir ;
- ii- Les étapes d'adsorption et de désorption sont rapides par rapport à celle de la transformation chimique ;
- iii- La transformation chimique n'implique que des espèces adsorbées et sites libres.

5-2. Méthodes envisagées et matériel utilisé :

5-2-1. Dispositifs expérimentaux :

La réaction d'hydrogénation du nitrobenzène a été menée dans un réacteur (Ingenieurbureau SFS) d'une capacité d'un litre, à double paroi en verre muni d'un agitateur mécanique à double pale dont la vitesse de rotation peut atteindre 1500 tr/min. La pression

maximale tolérée est de 12 bar. La figure III-5 schématise le réacteur et l'ensemble des accessoires.

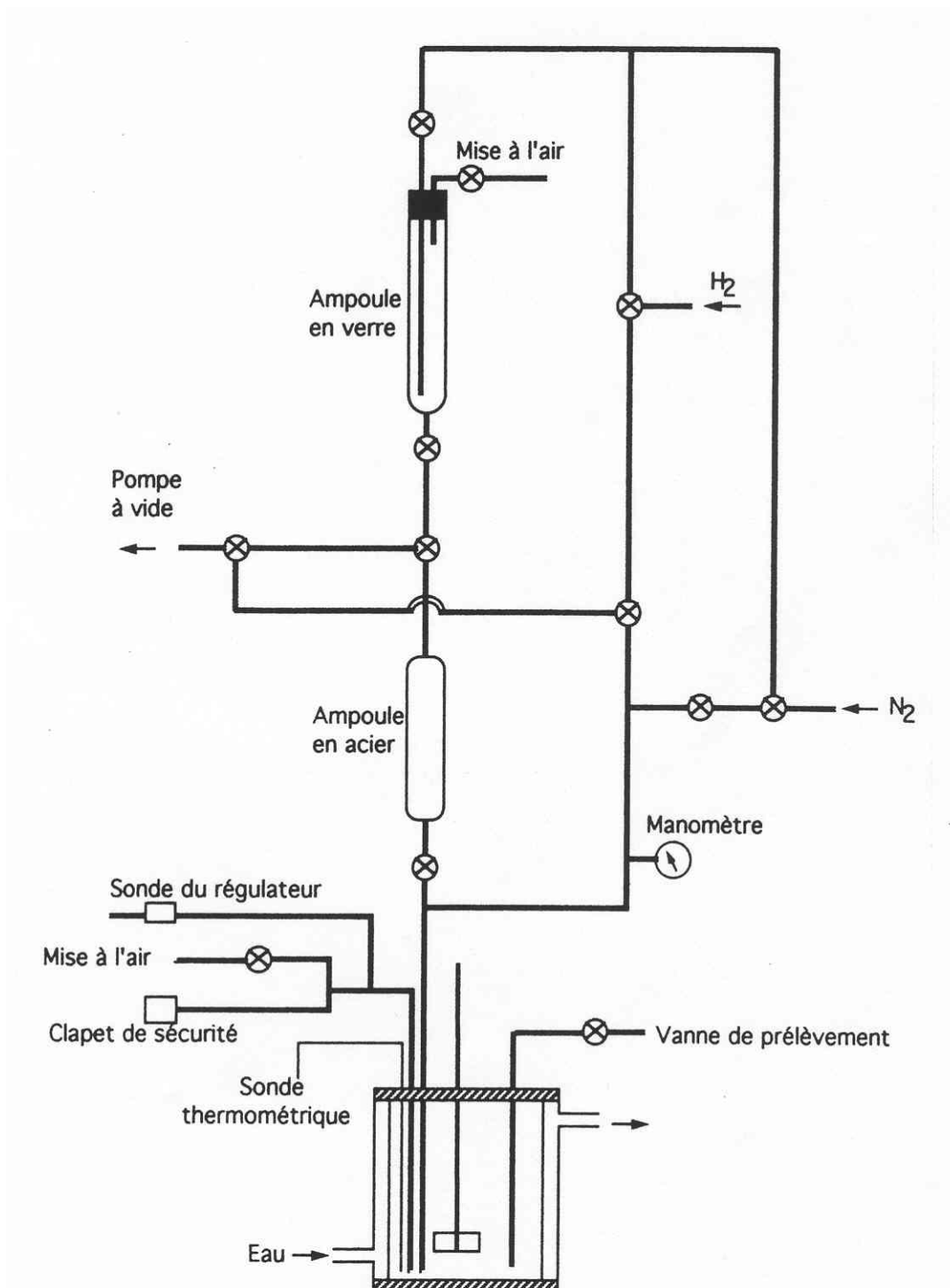


Fig. III-5. Installation du test catalytique (Ingenieurbüreau SFS et ses accessoires).

5-2-2. Mode opératoire :

La réaction catalytique est conduite à une température de 60 °C, et une pression de 10 bars. Une séquence d'opération doit d'abord être réalisée de manière chronologique et présentée comme suit :

- 1- Introduction du catalyseur (0.1 g), du standard interne et du solvant (360 ml) dans la cuve de réaction ;
- 2- Fermeture étanche de la cuve de réaction, agitation modérée et dégazage à l'azote (5 bar) ;
- 3- Augmentation de la température de la cuve jusqu'à 80°C ;
- 4- Admission d'hydrogène jusqu'à une pression totale de 12 bar ;
- 5- Maintien de la pression et de la température pendant 1 heure (prétraitement) ;
- 6- Mise en solution du réactif à hydrogéner (dans 40 ml de solvant) dans une ampoule en verre ;
- 7- Dégazage à l'azote du contenu de cette ampoule pendant 10 minutes ;
- 8- Diminution de la pression de cuve à 1 bar et de sa température à 60°C ;
- 9- Mise sous vide de l'ampoule métallique du réacteur et augmentation de la vitesse d'agitation à 1000 trs/min ;
- 10- Transfert du contenu de l'ampoule en verre vers l'ampoule métallique ;
- 11- Mise sous pression d'hydrogène de l'ampoule métallique ;
- 12- Transfert rapide du contenu de l'ampoule métallique vers le réacteur (par différence de pression) ; mise à pression d'hydrogène à 10 bar. Le moment du transfert du réactif constitue le temps zéro de la réaction.

Au cours de réaction, des appoints réguliers d'H₂ sont réalisés pour palier à la consommation de gaz pour garder la pression d'hydrogène constante. Les conditions opératoires sont constantes pour l'ensemble des réactions et sont résumés sur le tableau III-1. Il est toutefois à noter que les seuls paramètres pouvant changer, sont la masse du catalyseur (dans la section consacrée aux limitations diffusionnelles : § D-2-1 du chapitre IV) et la concentration (dans § D-2-3 du chapitre IV).

Tableau III-1. Conditions opératoires du test catalytique.

Pression d'azote pendant le dégazage :	5 bar
Température de pré traitement :	80C
Température de réaction :	60°C
Pression totale :	10 bar
Volume du méthanol :	400 cm ³
Masse du catalyseur :	0,1 g
Concentration du standard interne :	0,15 mol/l
Concentration du nitrobenzène :	0,20 mol/l

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

5-2-3. Analyse chromatographique : matériel et méthodes :

Les analyses ont été réalisées sur colonne capillaire, à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse Hewlett Packard de type 5890 série II. Les caractéristiques ainsi que les conditions d'analyse sont présentées au tableau III-2.

Les chromatogrammes montrent les pics des constituants du mélange réactionnel correspondants à des temps de rétention différents. Les facteurs de réponse du réactif et du produit se déterminent par des courbes d'étalonnage sur des concentrations allant de 0,005 à 0,25 M. Les détails du calcul sont donnés au § D-2-2 du chapitre IV.

Tableau III-2. Caractéristiques du chromatographe et conditions opératoires.

Colonne	WCOT fused Silica Chrompack Longueur : 50 m Diameter : 0.53 mm Coating : CP-Wax 52 CB
Détecteur	FID
Gaz vecteur	Hélium (pression en tête de la colonne 50Kpa)
Injecteur	Injecteur-diviseur : rapport de division = 1/5 (Split-splitless)
Volume de l'injection	1 μ l
Programme de température	T° injecteur : 250°C T° détecteur : 250°C T° initiale : 160°C T° finale : 240°C Rampe : 10°C/min Isotherme : 2 min Temps d'analyse : 10 min
Logiciel interprétant le signal	HP Chemstation

5-3. Exploitation des résultats :

5-3-1. Cinétique Hétérogène :

Si l'adsorption de l'hydrogène est non dissociative, l'équation générale de vitesse de l'hydrogénation d'un réactif à la surface d'un catalyseur s'écrit :

$$V = k \theta_R^a \theta_{H_2}^\beta$$

Si la pression est maintenue constante, si l'hydrogène est supposé s'adsorber de manière non compétitive et si l'ordre en substrat adsorbé est unitaire, cette expression devient :

$$V = k' \theta_R \quad (\text{où } k' = k \theta_{H_2}^\beta)$$

$$\text{avec :} \quad \Theta_{H_2} = \frac{b_{H_2} C_{H_2}}{1 + b_{H_2} C_{H_2}} \quad \text{et} \quad \Theta_R = \frac{b_R C_R}{1 + \sum b_i C_i}$$

Si le coefficient d'adsorption (b_R) est suffisamment important pour $b_R C_R$ soit nettement supérieur à l'unité et à la somme des autres composés s'adsorbant, alors la surface est totalement recouverte ($\Theta = 1$) et l'expression précédente peut alors s'écrire $V = k'$ (réaction d'ordre zéro).

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

$$V = k' b_R C_R \approx k'' C_R \quad (\text{avec } k'' = k' b_R)$$

La vitesse prend alors la forme de celle d'une réaction du premier ordre.

Références bibliographiques

- [1]: L-Y. Hsu and H.S. Teng, Proc. Technol. 64 (2000) 155
- [2]: H. Zhonghlua, M.P. Srinivasan et N. Yaming, Carbon 39 (2001) 877
- [3]: V. Dubois, Y. Dal and G. Jannes in: E. Gaingaux et al. (Editors), Studies in Surface Sci. and Catal. 143, p. 993
- [4]: A.J. Lecroux, "Catalysis-Science and Technology" (JR. Anderson, M. Boudart eds), vol 2, Springer-Verlag, Berlin (1981) p. 171, ISBN 3-540-10593-X
- [5]: T.J. Richardson, "Principals of Catalyst development", Plenum Press, New York (1989), p. 135, ISBN 0-306-43162-9
- [6]: P.A. Webb and C. Orr, "Analytical Methods in Fine Particle Technology", Micromeretics, Norcross (1997), p. 53, ISBN 0-9656780-0-X
- [7]: G.A. Nicolaon, Bull. Soc. Chim. Fr. (1) (1969) 97
- [8]: A.L. Mc Clellan and H.F. Harnsberg, J. Colloid Interface Sci., 23 (1967) 577
- [9]: JR Anderson and K.C. Pratt, "Introduction to characterization and testing of catalysts", Academic Press, London (1985) p.1, ISBN 0-12-058320-8
- [10]: P.L. Walker and K.A. Kini, Fuel 44 (1965) 453
- [11]: A. Gil and P. Grange, Langmuir 13 (1997) 4483
- [12]: A. Gil and P. Grange, Colloids and Surfaces 113 (1996) 39
- [13]: J.H. De Boer, "The structure and Properties of Porous Materials" (D.H. Everett and F.S. Stone, eds), Butterworths, London (1958) p. 68
- [14]: S.J. Gregg; K.S.W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", 2nd Eds, Academic Press, London (1982) p. 287, ISBN 0-12-300956-1
- [15]: Mc Quarrie ; Rock, "Chimie Générale", De Boeck University, Bruxelles (1992)
- [16]: Huheey, Keiter and Keiter, «Chimie Inorganique », De Boer Université , Bruxelles (1996)
- [17]: H.B. Boehm and M. Voll, Carbon 8 (1970) 227
- [18]: J.S. Badosz; Jagiello and J.A. Schwarz, Anal. Chem. 64 (1992) 891
- [19]: M. Gurrath; T. Kuretzky; H.P. Boehm; L.B. Okhlopkova; A.S. Lisitsyn; V.A. Likhlovov, Carbon 38 (2000) 1241
- [20]: H.B. Boehm, Carbon 32 (1994) 759

- [21]: D.P. Woodruff and T.A. Delchar, "Modern techniques of Surface Science". Cambridge solid state science series. Cambridge University Press, New York (1986)
- [22]: J.B. Hudson, "Surface Science: An introduction", Butterworth – Heinemann, New York (1992)
- [23]: P.K. Ghosh, "Introduction to Photoelectron Spectroscopy. Chemical analysis", vol 67, John Wiley and sons, New York (1983)
- [24]: H.A. Benesi and R.M. Curtis, *J. Catal.*, 10 (1968) 224
- [25]: F.A. Lewis, *Platinum Metals Rev.*, 26 (1982) 20
- [26]: W. Palczewska, *Adv. Catal.* 24 (1975) 245
- [27]: M. Boudart and H.S. Hwang, *J. Catal.* 39 (1975) 44
- [28]: T.B. Flanagan and Y. Sakamoto, *Platinum Metals Rev.*, 37 (1993) 26
- [29]: J.J.F. Scholten; A.P. Pijpers and A.M.L. Hustings, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 27 (1985) 151
- [30]: J.L. Lemaître ; P.G. Menon and F. Delannay, « Characterization of Heterogeneous Catalysts » (F. Delannay Eds), Marcel Dekker, New York (1984) p. 299, ISBN 0-8247-7100-1
- [31]: N. Krishnankutty and M.A. Vannice, *J. Catal.*, 155 (1995) 327
- [32]: M.A. Aramendia; V. Borau, C. Jimenez, J.M. Marinas and J.A. Pajares, *J. Catal.* 78 (1982) 188
- [33]: J.J.F. Scholten and A. Van Montfoort, *J. Catal.* 1 (1962) 85
- [34]: N. Krishnankutty; M.A. Vanice, *J. Catal.*, 155 (1995) 327
- [35] : V. Dubois, Thèse de Doctorat, Université Catholique de Louvain, Belgique (2000)

IV-A. PREPARATION DES CHARBONS ACTIFS :

A-1. Effet de la température d'activation :

A-1-1. Rendement :

Il convient d'abord de noter, que le temps d'activation est maintenu pendant 1 heure et le rapport d'imprégnation est de 1 g/g pour les charbons préparés par activation au ZnCl₂, et de 2.91 g/g pour ceux imprégnés à l'H₃PO₄.

D'une manière générale, et pour les trois méthodes d'activation employées, l'augmentation de la température d'activation abaisse le rendement en charbon actif comme le montre la figure IV-1

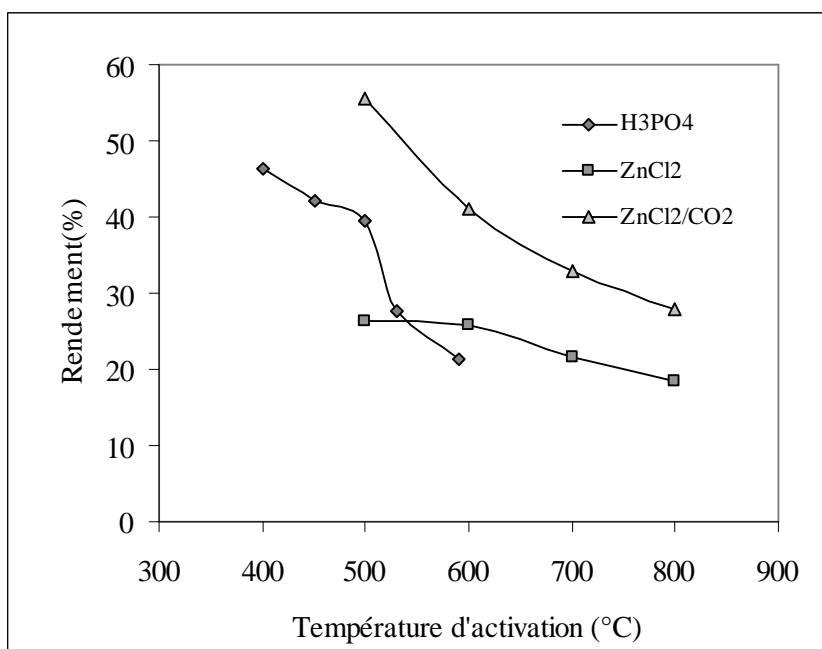


Fig. IV-1. Effet de la température d'activation sur le rendement des charbons actifs.

A priori, les rendements η sont classés comme suit :

$$\eta (\text{ZnCl}_2) < \eta (\text{H}_3\text{PO}_4) < \eta (\text{ZnCl}_2/\text{CO}_2)$$

Néanmoins, il est utile de signaler que les rendements ne chutent pas au dessous de 18%. La diminution du rendement traduit l'augmentation de la perte de masse, qui est due aux différents mécanismes réactionnels ayant lieu entre les dérivés lignocellulosiques et l'agent chimique.

Lorsque le ZnCl_2 est employé dans l'activation chimique dans le domaine de température [500 – 800°C], la perte de masse est plus importante comparée aux autres méthodes comme l'ont déjà montré certains auteurs [1]. Aux environs de 400°C, le précurseur aurait déjà perdu toutes les matières volatiles tels que le monoxyde et le dioxyde de carbone sous l'effet de la carbonisation. En plus de cette perte, on suppose aussi qu'entre 430 et 500°C, le ZnCl_2 se déshydrate entièrement des molécules d'eau prises par le précurseur au cours de la première étape de la dégradation thermique [2]. Aussi, ZnCl_2 retire les atomes d'oxygène et d'hydrogène appartenant à la structure carbonée même du matériau, pour former des molécules d'eau.

Aux basses températures, l'activation à l' H_3PO_4 conduit à des charbons actifs avec des rendements supérieurs au cas précédant. Lorsque la température d'activation passe de 400 à 500°C, le rendement ne s'abaisse que de 46.4 à 39.4% alors qu'à partir de 500°C, la diminution est beaucoup plus importante et le rendement atteint 21.3% à 590°C. En effet à des températures inférieures à 500°C, le H_3PO_4 limite, en établissant une barrière, la formation de goudron et d'autres matières liquides comme l'acide acétique et le méthanol. Dans ce cas, la conversion du précurseur en charbon est plus importante que celle obtenue avec l'activation au ZnCl_2 . Il a été établi [3] que la barrière formée par les espèces polyphosphatés conduit à une matrice bien rigide. Le fait que le rendement diminue d'une manière importante et brusque aux alentours de 590°C montre que cette structure (cross-linked structure) a atteint sa limite de résistance et la division des liens est accélérée sous l'effet de la température en diminuant davantage le rendement.

Quant à l'activation combinée, les rendements restent plus importants que dans les deux cas précédents ce qui suggère, que la perte de masse est moindre dans ce domaine de températures. En effet, l'essentiel de la matière volatile est libérée à des températures plus basses que les températures étudiées (aux environs de 400°C). Au-delà, et en présence de CO_2 , le ZnCl_2 ne semble pas réagir selon le même mécanisme que lorsqu'il est associé à un gaz inerte. De plus, la structure de base est déjà acquise et peu de pertes sont signalées au-delà de 500°C.

A-1-2. Densité réelle :

En général, une haute densité réelle des charbons actifs est recherchée, afin d'assurer une structure rigide. Cette rigidité matricielle permet de minimiser les pertes de masse au cours de la manipulation ou du transport du matériau considéré. La densité des charbons actifs dépend non seulement de la nature du matériau mais aussi de la méthode de préparation.

Comme indiqué sur le tableau IV-1, l'augmentation de la température d'activation conduit à une légère augmentation de la densité réelle. Ce résultat a déjà été mis en évidence par de nombreux auteurs [4, 5, 6] qui attribuent cette augmentation de la densité, à l'ouverture d'une certaine porosité demeurant fermée au cours de la gazéification initiale du processus, et donc la libération de molécules légères telles que, les molécules dérivées du furane et le levoglucosane [4].

Tableau IV-1. Effet de la température d'activation sur la densité réelle des charbons actifs

Agent chimique	Température d'activation (°C)	Densité réelle
H ₃ PO ₄	400	1.6
	450	1.8
	500	1.9
	530	2.1
	590	2.0
ZnCl ₂	500	1.8
	600	2.5
	700	2.4
	800	2.4
ZnCl ₂ / CO ₂	500	2.2
	600	2.4
	700	2.3
	800	2.4

Toutefois, il est à noter que les charbons actifs obtenus par activation chimique à H_3PO_4 , semblent quelque peu moins denses que ceux obtenus par activation au ZnCl_2 , en présence ou en absence de CO_2 .

A-1-3. Surface spécifique et volume poreux :

L'évolution de la surface spécifique en fonction de la température d'activation est présentée sur la figure IV-2. Globalement, les aires spécifiques obtenues par la méthode de BET sont intéressantes.

L'activation au ZnCl_2 développe des surfaces spécifiques plus importantes présentant un maximum de $1322 \text{ m}^2/\text{g}$ à 600°C . Au-delà de cette température, la surface baisse. Ce changement du profil de surface peut être attribué au fait que, la température d'ébullition de ZnCl_2 se situe à 732°C . En effet, très peu de travaux ont été consacrés à l'activation chimique au ZnCl_2 au-delà de 800°C [7, 8]. Toutefois, ces recherches ont montré qu'à des températures supérieures à la température d'ébullition de ZnCl_2 ($> 800^\circ\text{C}$) les matériaux carbonés peuvent conduire à des charbons de surfaces très intéressantes.

Le comportement des charbons obtenus par activation combinée ($\text{ZnCl}_2 / \text{CO}_2$) n'étant pas le même, la surface développée augmente continuellement avec l'élévation de la température et atteint environ $1220 \text{ m}^2/\text{g}$ à 800°C . Le dioxyde de carbone semble avoir un apport favorable et compensateur à l'action inhibitrice de ZnCl_2 en ébullition à partir de 700°C . Néanmoins, la surface spécifique demeure moins importante que celle des charbons actifs préparés par activation au ZnCl_2 sous flux de gaz inerte. Ceci suggère que les charbons obtenus par activation combinée seraient de nature moins microporeuse que dans le cas précédant. Ces résultats sont confortés par les isothermes d'adsorption présentées à la figure IV-3. La boucle d'hystérésis du charbon préparé au ZnCl_2 à 800°C sous flux de CO_2 est plus large que celle observée sur le charbon activé avec le même agent chimique sous gaz inerte à 600°C .

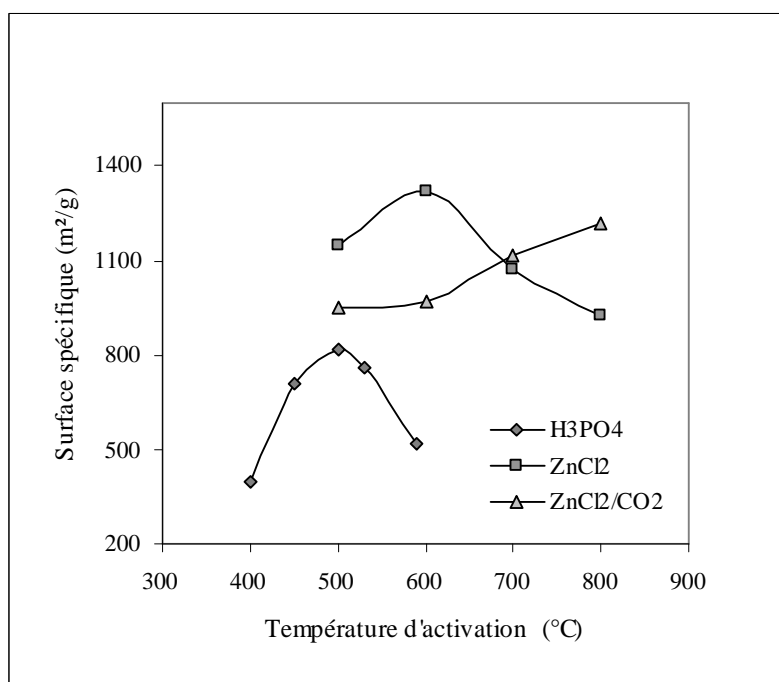


Fig. IV-2. Effet de la température d'activation sur la surface spécifique de charbons actifs.

Quant à l'utilisation de H₃PO₄, le processus d'activation commence à des températures plus basses. Ceci justifie la perte en masse moins importante. Il est évident que le développement de la porosité est à l'origine de l'évolution de la surface spécifique qui présente un maximum de 820 m²/g à 500°C.

Le tableau IV-2 reprend les valeurs du volume poreux total (V_{ptot}) correspondant à une pression relative de 0.99 ; le volume microporeux $V_{\mu\text{p}}$ ainsi que le rapport $V_{\mu\text{p}}/V_{\text{ptot}}$. Le volume mésoporeux peut être calculé par la différence entre le volume poreux total et le volume microporeux.

Les résultats obtenus indiquent que le charbon actif préparé par ZnCl₂ à 600°C est le plus microporeux. Son volume microporeux est de 0.66 cm³/g et représente un rapport $V_{\mu\text{p}}/V_{\text{ptot}}$ de 81.4 %.

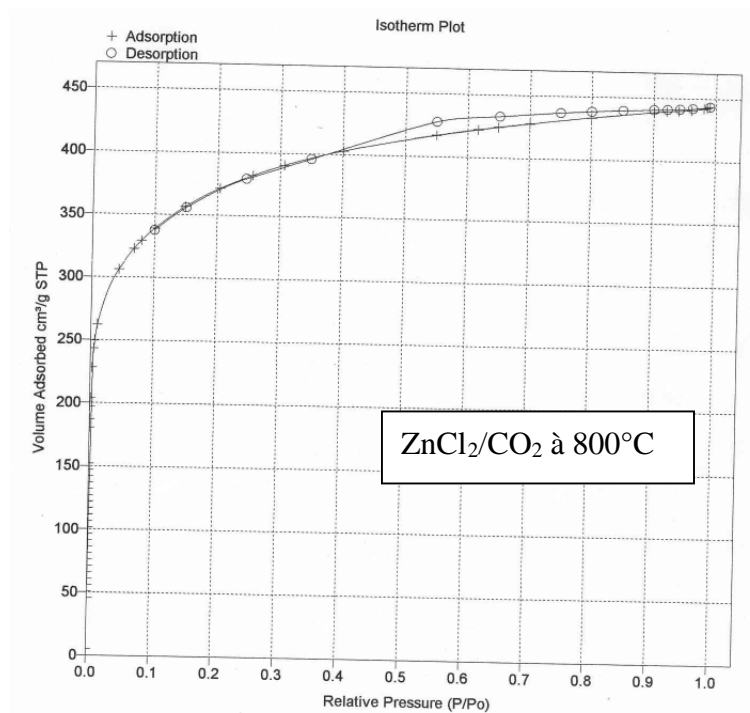
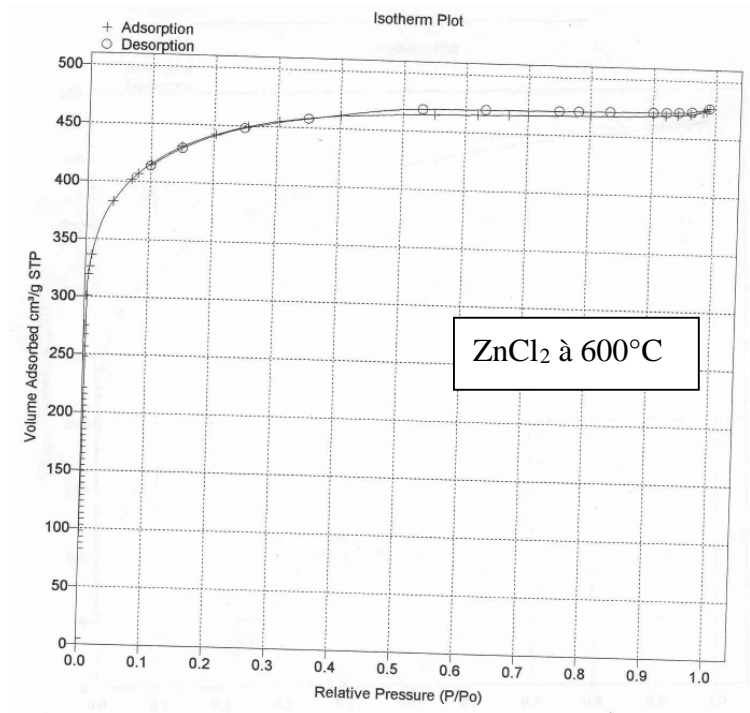


Fig. IV-3. Isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote à 77 K sur les charbons actifs préparés au ZnCl₂ selon les deux méthodes.

Tableau IV-2. Evolution des volumes poreux des charbons actifs
en fonction de leurs températures d'activation.

Agent chimique	Temp. d'activation (°C)	V_{ptot} (cm ³ /g)	$V_{\mu\text{p}}$ (cm ³ /g)	$V_{\mu\text{p}}/V_{\text{ptot}}$ (%)
H ₃ PO ₄	400	0.17	0.07	14.1
	450	0.72	0.38	52.7
	500	0.72	0.47	25.0
	530	0.74	0.19	25.5
	590	0.54	0.15	27.7
ZnCl ₂	500	0.66	0.59	89.3
	600	0.81	0.66	81.4
	700	0.59	0.52	88.0
	800	0.51	0.45	88.2
ZnCl ₂ / CO ₂	500	0.84	0.47	55.9
	600	0.68	0.36	53.7
	700	0.61	0.33	54.2
	800	0.69	0.42	60.1

Contrairement au charbon préparé au ZnCl₂, ce taux n'excède pas les 60.1 et 25% respectivement aux températures optimales d'activation soient 800 (ZnCl₂/ CO₂) et 500°C (H₃PO₄).

La diminution du volume microporeux des charbons préparés par activation à l'H₃PO₄ montre que, de tels charbons sont de nature plutôt mésoporeuse, ce qui justifie la valeur plus faible de leur surface spécifique. Le développement de la mésoporosité avec cet agent chimique a largement été discuté par de nombreux auteurs [9, 10]. En effet, l'acide phosphorique se transforme en espèces phosphatées et des esters polyphosphatés de grande taille. Les espèces forment une couche agissant comme une barrière qui protège la structure poreuse d'une éventuelle oxydation excessive. A plus hautes températures, la barrière se rompt en conduisant à un abaissement du volume poreux.

Par son action agressive, l'acide phosphorique contribue à dégrader la structure du dérivé lignocellulosique, et occupe un volume substantiel. Après extraction de l'acide par lavage, les pores vides apparaissent plus larges que dans les cas précédents.

A-1-4. Composition élémentaire :

L'effet de la température d'activation a été suivi par l'analyse élémentaire des charbons actifs préparés et les valeurs sont reprises dans le tableau IV-3. La composition d'oxygène a été déterminée par différence. Cependant, il faut noter que cette teneur est surestimée du fait que le taux de phosphore n'est pas pris en considération dans cette analyse.

Dans tous les cas, la teneur en azote est inférieure à 3 % et celle du soufre à 1 %. L'élévation de la température d'activation diminue la teneur en hydrogène et augmente celle du carbone, particulièrement pour les charbons préparés au $ZnCl_2$ en présence d'azote ou de dioxyde de carbone. En effet, sous flux de gaz inerte, l'activation au chlorure de zinc conduit à une composition en carbone qui passe de 65.31 à 85.25 % lorsque la température d'activation monte de 500 à 800°C et de 60.7 à 88.8 % pour la même gamme de températures quand l'azote est remplacé par le CO_2 . Cette élévation de la teneur en carbone traduit l'augmentation du degré d'aromaticité de ces charbons. Aux températures optimales (on entend par optimales les valeurs maximales de surface spécifiques), les rapports H/C sont identiques et valent 0.01 pour les charbons au $ZnCl_2$ en présence d'azote ou de CO_2 . En ce qui concerne la teneur en oxygène, elle diminue avec l'élévation de la température. Ce qui suggère que les groupements oxygénés, se trouvant sur ces charbons, sont moins stables à hautes températures.

Dans le cas de l'activation à l' H_3PO_4 , les charbons semblent être de structure moins aromatisée puisque le rapport H/C est 5 fois plus grand que dans les 2 cas précédents.

La teneur en oxygène est plus importante que dans les charbons préparés au $ZnCl_2$ selon la méthode classique ou combinée. Ce taux élevé en oxygène est probablement dû d'une part, à la composition même des noyaux de dattes et d'autre part à l'apport supplémentaire des oligomères phosphatés. Ces espèces sont probablement restées emprisonnées dans ou à la surface du charbon et deviennent difficile à extraire au cours du lavage.

Tableau IV-3. Effet de la température d'activation sur la composition élémentaire des charbons préparés.

Agent chimique	Temp. d'activation (°C)	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)
H ₃ PO ₄	400	43.62	5.97	0.67	0.39	49.35
	450	41.45	5.92	1.19	0.30	51.14
	500	61.02	3.46	1.57	0.21	33.72
	530	51.73	1.46	0.25	0.19	46.37
	590	53.34	1.74	0.05	0.27	47.61
ZnCl ₂	500	65.31	1.63	1.07	0.72	31.27
	600	69.37	1.11	1.22	0.73	27.57
	700	72.59	0.85	1.09	0.89	24.57
	800	85.25	1.33	2.72	0.68	10.02
ZnCl ₂ / CO ₂	500	60.70	1.05	0.86	0.52	37.57
	600	74.49	2.64	0.28	0.46	22.13
	700	87.77	0.81	0.18	0.65	10.59
	800	88.80	0.80	1.84	0.71	7.85

A-1-5. Composition de surface :

En ce qui concerne les charbons préparés à différentes températures, en présence de ZnCl₂ et sous flux d'azote, seuls les éléments carbone (C) et oxygène (O) ont été identifiés par la technique XPS comme le montre la figure IV-4 (a, b, c). L'absence d'éléments comme le zinc par exemple en surface, démontre bien l'efficacité de la méthode de lavage.

Lorsque le ZnCl₂ est associé au CO₂, le charbon obtenu contient en surface du carbone (C), de l'oxygène (O) et de l'azote (N) (% atomique < 1%) (Fig. IV-4 (a, b, c)). Puisque cette teneur est très faible, l'azote ne sera pas pris en compte dans les quantifications ultérieures.

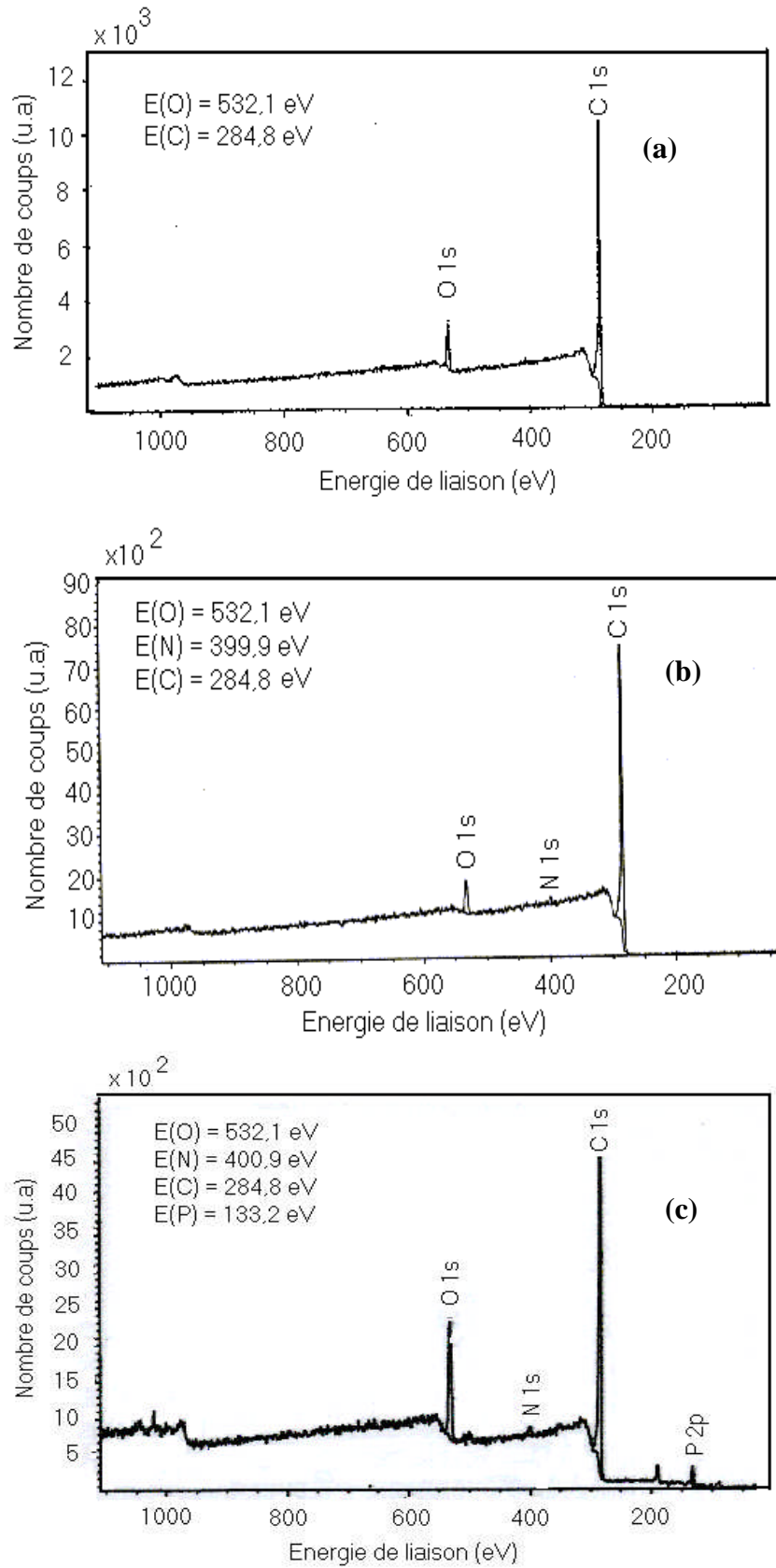


Fig. IV-4. Spectre XPS des charbons actifs préparés par (a) : ZnCl₂ ;
(b) : ZnCl₂/CO₂ et (c) : H₃PO₄

Les charbons obtenus par activation à l' H_3PO_4 montre la présence de l'élément phosphore (P) (voir même figure). Cet élément ne peut provenir que de l'acide phosphorique utilisé pour l'activation, et qui n'a pas pu être éliminé par simple lavage à chaud.

Le tableau IV-4 regroupe toutes les teneurs et montre que d'une manière générale, la composition d'oxygène de surface est classée selon les agents activants comme suit :

$$\text{O} (\text{H}_3\text{PO}_4) > \text{O} (\text{ZnCl}_2) \approx \text{O} (\text{ZnCl}_2/ \text{CO}_2)$$

Cet ordre est bien justifié par les températures d'activation correspondant à chaque méthode. La plus grande teneur en oxygène se retrouve justement sur les charbons préparés à des températures relativement basses, où les fonctions oxygénées semblent être plus stables.

Tableau IV-4. Influence de la température d'activation sur la composition de surface des charbons actifs

Agent activant	Temp. d'activation (°C)	O (%)	C (%)	P (%)
H_3PO_4	400	17.71	77.62	4.67
	450	17.19	79.54	3.27
	500	13.60	83.45	2.95
	530	14.11	82.69	3.21
	590	15.63	79.36	5.00
ZnCl_2	500	6.83	91.37	-
	600	6.98	93.02	-
	700	8.03	91.97	-
	800	9.54	90.46	-
$\text{ZnCl}_2/ \text{CO}_2$	500	7.08	92.92	-
	600	5.78	94.22	-
	700	5.99	94.01	-
	800	5.56	94.44	-

Ces atomes d'oxygène contribueraient à la formation de groupements fonctionnels superficiels tels que les groupes phénoliques, carboxyliques et lactones ce qui devrait conférer à ces charbons un caractère plus acide que dans les autres cas, où les teneurs en oxygène sont plus faibles et donc, les groupements acides sont moindres.

A plus hautes températures d'activation, et dans le cas des charbons préparés au $ZnCl_2$ sous flux d'azote, un taux de seulement 8 % représente les atomes d'oxygène de surface. Teneur, qui s'abaisse encore à 5.56 % sur le charbon activé par la méthode combinée à $800^\circ C$.

Sur les charbons préparés à l'acide phosphorique, la teneur en phosphore est en moyenne de 3.84 % dans le domaine étudié. La présence de cet élément témoigne bien du fait qu'il existe encore des espèces (comme les phosphates) qui n'ont pas pu être éliminées par lavage.

A-2. Effet du rapport d'imprégnation :

Il convient de souligner que l'activation des noyaux de dattes s'effectue à 500 ; 600 et $800^\circ C$ respectivement avec les agents chimiques H_3PO_4 ; $ZnCl_2$ et $ZnCl_2$ combiné au CO_2 , pendant 1 heure. Cette section est donc consacrée à l'étude du taux d'imprégnation X. Celui-ci est défini comme étant le rapport de la masse de l'agent chimique et celle de la poudre ou des grains des noyaux de dattes.

A-2-1. Rendement :

La figure IV-5 montre que l'augmentation du rapport d'imprégnation abaisse le rendement en charbon actif, en particulier lorsque H_3PO_4 est employé comme agent chimique. En effet, ce rendement chute de 86.14 à 39.4% soit de 46.74%. Les charbons préparés avec $ZnCl_2$ que ce soit, sous flux de gaz inerte ou de dioxyde de carbone, adoptent le même comportement quant à l'évolution de leur rendement. L'abaissement du rendement est important dans le domaine [0.25 – 1] et s'atténue entre 1 et 3 g/g.

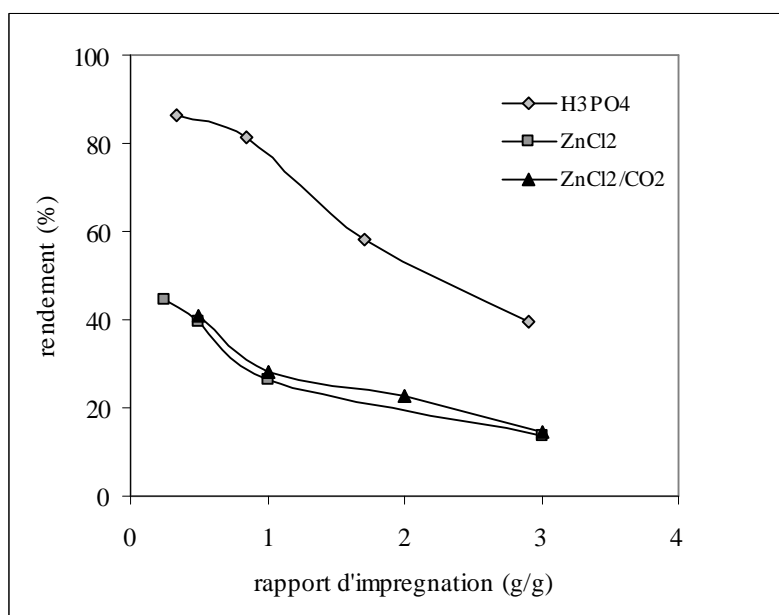


Fig. IV-5. Effet du rapport d'imprégnation sur le rendement des charbons actifs préparés avec différents agents chimiques.

Cette diminution qui témoigne d'une grande perte de masse, ne peut être due qu'à la dégradation de la matrice du précurseur lignocellulosiques, et à l'ouverture des pores.

A-2-2. Densité et porosité :

Le tableau IV-5 résume les densités réelles des charbons actifs en fonction des taux d'imprégnation, tandis que le tableau IV-6 présente la porosité de ces mêmes matériaux.

Globalement, lorsque X augmente, la densité réelle augmente aussi. L'élévation continue de cette valeur est observée sur les charbons préparés par activation chimique à l'H₃PO₄. Cependant, le comportement est différent pour les autres méthodes de préparation.

L'augmentation de la densité réelle est elle-même, attribuée à la création d'une assez importante porosité comme détaillée dans le paragraphe A-1-2 du chapitre I. Néanmoins il convient de noter, que les charbons préparés au ZnCl₂ selon la méthode classique et la méthode combinée, présentent un taux limite d'imprégnation à savoir 1 et 2 g/g

respectivement où le comportement varie. L'augmentation de la densité réelle met en évidence la diminution du volume réelle de la matière, et par conséquent la création d'une porosité, et l'élargissement de certains pores déjà formés.

Dans le cas de l'activation au ZnCl_2 selon la méthode classique et dans le domaine [0.25, 0.5], on assiste à une augmentation simultanée des micropores et des mésopores. Seulement, le volume mésoporeux est plus faible que le microporeux. Toutefois, on note un effet de compétition entre les différentes porosités en faveur de mésoporosité à $X = 1$. Ceci, suggère, qu'à faible taux d'imprégnation la structure est non seulement microporeuse, mais aussi homogène. Ces résultats sont confortés par ceux obtenus par Molina et coll. [11] montrant que le ZnCl_2 favorise la création d'un réseau plutôt microporeux. Une fois le taux d'imprégnation atteint 1g/g, la microporosité diminue montrant qu'il y'a eu d'une part, l'ouverture des micropores en mésopores sous l'effet de la température et d'autre part, au fait que les entités de ZnCl_2 deviennent plus volumineuses (X grand) accentuant davantage l'hydrolyse et donc le gonflement de la matière activante.

Comme déjà indiqué, l'activation au $\text{ZnCl}_2/\text{CO}_2$ avec différents rapports, semble avoir le même comportement que lorsqu'on opère avec ZnCl_2 seul. Néanmoins, et dans le domaine [1.0, 2.0] la mésoporosité est plus importante que lorsque le flux gazeux est inerte suggérant qu'en plus du rôle de ZnCl_2 , le dioxyde de carbone permet l'ouverture des micropores créés par l'agent chimique en mésopores. Pour un taux d'imprégnation de 3, un fait curieux et surtout contraire à nos attentes est relevé, à savoir la diminution du volume poreux total de moitié par rapport au taux X égal 2. La seule explication plausible à ce comportement serait le fait que, l'excès de ZnCl_2 bloque l'évolution de la porosité.

L'élévation du rapport d'imprégnation au cours de l'activation à l' H_3PO_4 , permet le développement et l'augmentation du volume microporeux jusqu'à un maximum de $0.41 \text{ cm}^3/\text{g}$ pour $X = 1.71 \text{ g/g}$. Au-delà de ce taux d'imprégnation, le volume microporeux diminue. Quant au volume mésoporeux, il s'élève continuellement (de 0.026 à $0.539 \text{ cm}^3/\text{g}$), contrairement au volume des micropores.

Tableau IV-5. Effet du rapport d'imprégnation sur la densité réelle des charbons actifs.

Agent chimique	Temp. d'activation (°C)	X (g/g)	Densité réelle
H ₃ PO ₄	500	0.34	1.1
		0.85	1.3
		1.71	1.3
		2.91	2.0
ZnCl ₂	600	0.25	1.5
		0.50	2.1
		1.00	2.5
		3.00	2.3
ZnCl ₂ / CO ₂	800	1.00	2.4
		2.00	2.7
		3.00	2.2

L'activation à l'H₃PO₄ à 500°C, permet de constater que la concentration de l'acide accélère la conversion des noyaux de dattes. En effet, lorsque X passe de 0.34 à 2.91 g/g, l'attaque de H₃PO₄ est intensifiée selon 2 processus possibles :

- i) En augmentant l'agressivité de l'effet chimique sur les noyaux ;
- ii) Après déshydratation, l'H₃PO₄ crée des cavités supplémentaires dans le squelette du charbon. Le lavage ultérieur permettra alors, la migration de l'acide en laissant une porosité appréciable.

Dans le domaine étudié, le rapport $V_{\text{més}}/ V_{\text{p tot}}$ augmente de 12 à 74.9 % montrant que des taux d'imprégnation élevés permettent l'élargissement des pores.

Tableau IV-6. Distribution de la porosité des charbons actifs en fonction de leur taux d'imprégnation.

Agent chim. / Temp.d'activation (°C)	X (g/g)	V _{µp} (cm ³ /g)	V _{més0} (cm ³ /g)	V _{més0} / V _{p tot} (%)
H ₃ PO ₄	0.34	0.19	0.026	12.0
	0.85	0.21	0.037	14.9
	1.71	0.41	0.092	18.3
	2.91	0.18	0.539	74.9
ZnCl ₂	0.25	0.439	0.046	9.48
	0.50	0.741	0.022	2.99
	1.00	0.66	0.145	18.00
	3.00	0.58	0.308	39.58
ZnCl ₂ / CO ₂	1.00	0.62	0.060	2.82
	2.00	0.84	0.288	25.53
	3.00	0.46	0.123	21.10

A-2-3. Surface spécifique:

L'évolution de la surface spécifique des charbons préparés avec différents rapports d'imprégnation est présentée sur la figure IV-6.

Il a été montré que l'augmentation de ce rapport X améliore la surface spécifique continuellement lorsque H₃PO₄ est utilisé, contrairement aux autres agents qui, avec lesquels la surface atteint une certaine limite puis diminue de nouveau.

Ce profil de surface spécifique suit exactement le comportement du volume poreux total des charbons actifs (voir tableau IV-6). En effet, lorsque X(H₃PO₄) s'élève de 0.34 à 2.91 g/g à une température d'activation de 500°C, la surface spécifique double (de 390 à 820 m²/g) montrant la création d'un volume poreux important. Il convient de noter pourtant, que bien qu'intéressante à des taux d'imprégnation élevés, la valeur de la surface spécifique reste moins importante que celle des charbons obtenus au ZnCl₂. Ceci est probablement lié au

fait que ces charbons sont de nature plus mésoporeuse, comme cela a été déjà montré et comme le témoignent les isothermes d'adsorption à la figure IV-6 qui montre que la boucle d'hystérésis (témoignant elle-même de l'existence d'une mésoporosité) s'élargit en particulier pour les rapports d'imprégnation élevés (1.71 et 2.91 g/g).

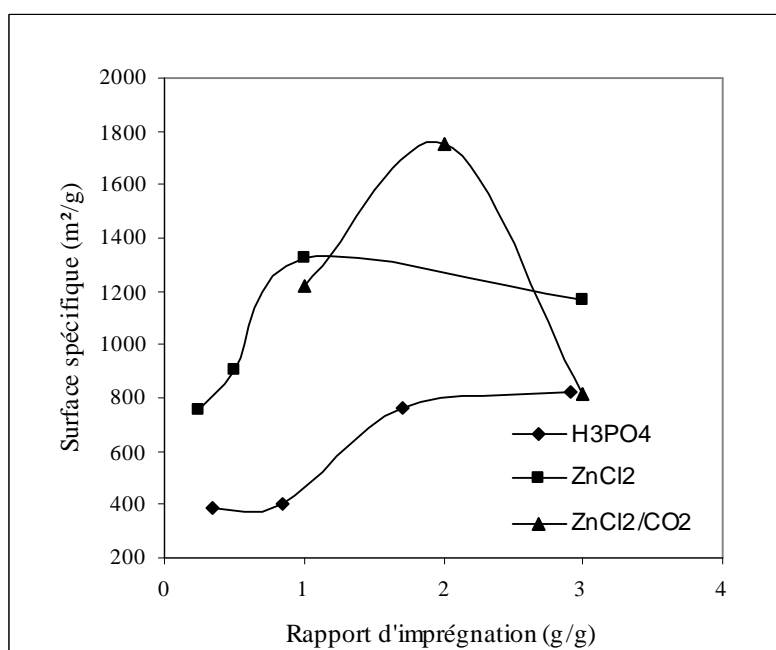


Fig. IV-6. Effet du rapport d'imprégnation sur la surface spécifique des charbons actifs préparés.

Quand $ZnCl_2$ est employé comme agent chimique dans l'activation, en présence ou en absence de CO_2 , l'évolution de la surface spécifique est différente. Celle-ci monte jusqu'à un maximum puis diminue. Les maximums de surfaces sont évalués à 1322 et 1752 m²/g pour les charbons activés avec la méthode classique ($X=1$) et la méthode combinée ($X=2$) respectivement. Au-delà et pour $X=3$, la surface spécifique diminue d'environ 11 et 49% respectivement. Ces résultats pourraient s'expliquer par le fait que l'excès de $ZnCl_2$ se trouvant à l'intérieur des particules forme une couche isolante limitant sa propre action déshydratante. Ainsi, l'hypothèse de l'éventuelle ouverture des micropores en mésopores est définitivement écartée pour ce rapport d'imprégnation (voir tableau IV-7)

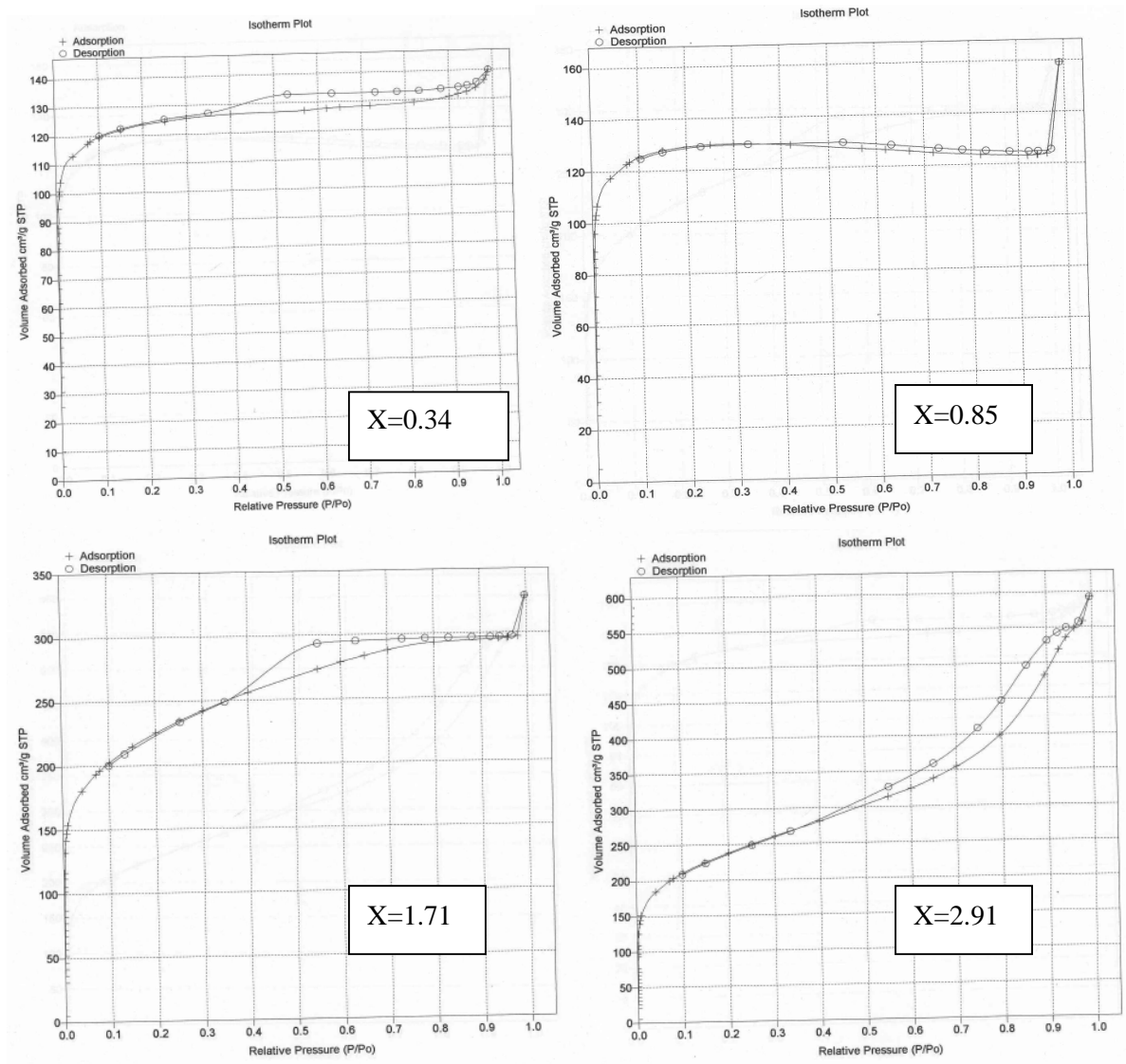


Fig. IV-7. Isothermes d'adsorption des charbons préparés à l'acide phosphorique avec différents rapports X d'imprégnation.

A-2-4. Composition élémentaire :

Les résultats de l'analyse de la composition élémentaire sont résumés au tableau IV-7. Dans tous les cas, la teneur en carbone est la plus importante, comparée aux autres éléments. Aussi, la composition en cet élément principal évolue peu en fonction du rapport d'imprégnation à une exception près pour les charbons préparés au $ZnCl_2$. Dans ce cas, une augmentation nette (de 57.52 à 75.93%) est observée lorsque X passe de 0.25 à 3 g/g.

Tableau IV-7 Effet du rapport d'imprégnation sur la composition chimique
des charbons actifs obtenus

Agent chimique	X (g/g)	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O* (%)
H ₃ PO ₄ (500°C)	0.34	65.00	2.13	0.80	0.48	31.55
	0.85	58.37	1.80	0.81	0.58	38.45
	1.71	66.37	2.34	2.16	0.41	28.71
	2.91	61.03	3.34	1.57	0.21	33.72
ZnCl ₂ (600°C)	0.25	57.52	1.90	0.03	0.21	40.34
	0.50	63.90	1.98	0.46	0.58	33.08
	1.00	69.37	1.11	1.22	0.73	27.57
	3.00	75.93	2.45	2.15	0.94	18.53
ZnCl ₂ / CO ₂ (800°C)	1.00	88.80	0.80	1.84	0.71	7.85
	2.00	88.80	0.87	3.19	0.41	6.73
	3.00	86.82	0.90	3.27	1.01	8.00

En ce qui concerne les taux d'hydrogène, d'azote et de soufre, ils demeurent faibles et aucune conclusion n'est tirée quant à l'influence du taux d'imprégnation. Par contre la composition en oxygène est particulièrement élevée dans les charbons obtenus par activation à l' H₃PO₄ (les valeurs sont surestimés car la composition du phosphore n'a pas été prise en compte). Cette grandeur atteint 33.72% lorsque X est maximum, ce qui suggère que les espèces phosphatées formées restent emprisonnées dans la structure du matériau carboné, comme il a déjà été expliqué.

Dans les charbons préparés au ZnCl₂, que ce soit selon la méthode classique ou combinée, la teneur en oxygène est moindre (18.53 et 8% respectivement) pour un rapport d'imprégnation de 3 g/g. Ce qui pourrait s'expliquer par le fait que d'une part, l'agent activant n'est lui-même pas oxygéné (ZnCl₂) et donc l'apport en oxygène par cet agent chimique

demeure inexistant, et d'autre part à l'utilisation de plus hautes températures d'activation en particulier dans le protocole combiné.

A-2-5. Composition de surface :

L'effet du rapport d'imprégnation sur la composition de surface est reportée sur le tableau IV-8 et nous a permis de dégager la conclusion que, l'évolution des taux des éléments en surface en fonction du rapport X, ne suit pas une logique déterminée. Il est cependant utile de remarquer que la composition d'oxygène augmente avec le rapport d'imprégnation dans le cas de l'activation à l' H_3PO_4 .

Tableau IV-8. Variation de la composition de surface des charbons actifs
en fonction du rapport d'imprégnation

Agent chimique	X (g/g)	C (%)	O (%)	P (%)
H_3PO_4 (500°C)	0.34	87.07	10.56	2.37
	0.85	81.08	15.12	3.80
	1.71	82.76	13.38	3.86
	2.91	83.45	13.60	2.95
$ZnCl_2$ (600°C)	0.25	91.84	8.16	-
	0.50	90.63	9.37	-
	1.00	93.02	6.98	-
	3.00	91.63	8.37	-
$ZnCl_2/ CO_2$ (800°C)	1.00	94.44	5.56	-
	2.00	94.61	5.39	-
	3.00	89.99	10.01	-

Ces atomes d'oxygène sont d'une part enrichis au cours de l'activation (formation de groupement phénoliques, carboxyliques, lactones, ...) mais aussi, peuvent provenir des

espèces phosphatées, difficile à extraire par lavage. Cet argument est conforté par les résultats d'analyse qui montrent que l'élément phosphore existe en quantité appréciable (plus de 3%).

Les charbons préparés au $ZnCl_2$ selon les 2 méthodes montrent une teneur en oxygène de surface moindre, probablement due au fait qu'il n'y a pas d'apport supplémentaire en oxygène par l'agent chimique, comme indiqué plus haut. De plus, l'élévation du rapport d'imprégnation n'affecte d'aucune manière cette composition.

Un résultat curieux a toutefois, été signalé sur le charbon activé selon le protocole combiné avec un rapport d'imprégnation de 3 g/g. En effet, la teneur en oxygène double et la surface devient 2 fois plus fonctionnalisée.

A-2-6. Microscopie électronique à balayage (SEM) :

Les photos de microscopie électronique des charbons préparés avec différents agents sont présentées à la figure IV-8.

On note des particularités au niveau de la surface externe de chaque type de charbon actif, mais on ne remarque pas de différences nettes lorsque le rapport d'imprégnation évolue.

La morphologie externe montre des cavités plus ou moins homogènes sur les surfaces des charbons par activation chimique au $ZnCl_2$ et à l' H_3PO_4 . Ces cavités résultent de l'évaporation de ces agents chimiques au cours de l'activation laissant l'espace qu'ils ont préalablement occupé.

La morphologie des charbons obtenus suite à l'activation combinée, montre des pores plus larges en apparence. Si on se base sur l'étude de la porosité, ce serait plutôt l'agent H_3PO_4 qui conduirait à une telle morphologie externe. Ainsi, en s'appuyant sur la même étude et celle de la surface spécifique, on pourraient imaginer que l'acide phosphorique creuse des pores plus larges non pas en surface mais plutôt à l'intérieur des grains. Les plus grandes ouvertures observées sur le charbon préparé au $ZnCl_2$ combiné au CO_2 laissent croire que cette porosité est due non seulement à la carbonisation permettant la libération des matières volatiles légères, mais aussi à la combustion des parties réactives de la matrice carbonée sous flux de CO_2 où, elle est plus important en surface.

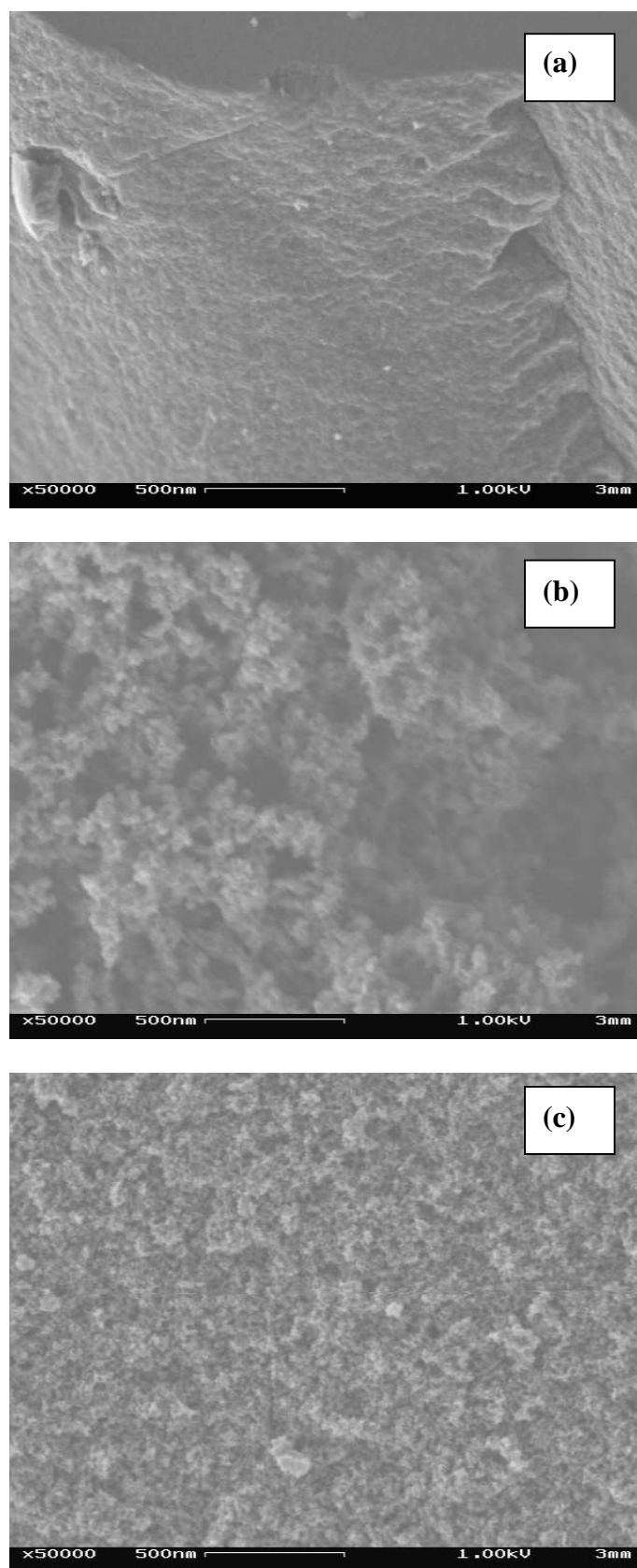


Fig. IV-8 (a, b, c). Photos de microscopie des charbons actifs préparés par activation au (a) : ZnCl_2 ; (b) : $\text{ZnCl}_2/\text{CO}_2$ et (c) : H_3PO_4

IV-B. MODIFICATION DES CHARBONS ACTIFS :

B-1. Préambule :

L'étude réalisée précédemment (§ A-1 et § A-2) nous a permis de définir les paramètres optimums de préparation des charbons actifs au départ de noyaux de dattes. Nous entendons par les paramètres optimums, les températures et les rapports d'imprégnation du précurseur conduisant aux surfaces spécifiques les plus élevées.

Il a été montré pour les méthodes d'activation à l' H_3PO_4 ; le ZnCl_2 et le $\text{ZnCl}_2/\text{CO}_2$ ont conduit à des charbons de surfaces maximales (820 ; 1322 et 1752 m^2/g) à des températures d'activation de 500 ; 600 et 800°C avec des rapports d'imprégnation de 2.91 ; 1 et 2 g/g respectivement. Néanmoins, il faudrait noter que les charbons préparés par la méthode combinée dans les conditions optimales, présente l'inconvénient d'un lavage difficile et lent à cause de la quantité importante de chlorure de zinc utilisé ($X = 2$ g/g). C'est pourquoi, nous nous sommes proposés dans la suite de ce travail d'adopter le rapport d'imprégnation de 1 g/g et qui conduit à une surface spécifique appréciable soit 1220 m^2/g .

On appellera désormais **P**, le charbon obtenu par activation à l' H_3PO_4 avec un rapport de 2.91 g/g à 500°C ; **Z**, le charbon préparé par le ZnCl_2 à 600°C et **M** celui préparé selon la méthode combinée avec un rapport de 1 g/g à 800°C sous un débit de CO_2 de 20 l/h. Dans tous les cas de préparation l'activation est maintenue pendant 1 heure.

Ce sont ces charbons actifs (P, Z et M) qui serviront comme matériau de base à l'étude consacrée à la modification. Afin de ressortir les performances de charbons à base de noyaux de dattes, il s'avère nécessaire de comparer leurs propriétés physico chimiques à celles d'un charbon commercial Darco G 60 délivré par la firme Fluka et noté dans la suite **D**. Le traitement oxydant à l'air a été comparé à l'oxydation en phase liquide. Tous ces charbons sont alors modifiés à l'acide nitrique pur à reflux (105°C) pendant une minute [12].

B-2. Influence du temps d'oxydation :

Dans le but d'optimiser la durée d'oxydation à l'air, nous nous sommes proposés de suivre la perte de masse, la surface spécifique ainsi que l'acidité des charbons traités.

Le but de l'oxydation étant d'acidifier les charbons actifs sans pour autant perdre en masse et en surface.

Le tableau IV-9 résume les caractéristiques ci-dessus propres au charbon D à des températures d'oxydation de 350 et 425°C en fonction du temps de traitement oxydant. Les résultats nous permettront de nous prononcer sur le choix de la durée d'oxydation à l'air.

Tableau IV-9. Effet de la durée d'oxydation les propriétés physico-chimiques du charbon D.

Température d'oxydation (°C)	Durée d'oxydation (h)	Perte de masse (%)	Surface spécifique (m ² /g)	Acidité (meq/100g)
350	4	5.2	946	42.6
	8	5.0	932	49.3
	20	4.4	938	52.5
425	1	5.8	927	50.1
	2	8.0	938	50.0
	4	6.2	1082	75.1
	8	63.2	970	80.0
	16	78.0	874	121.0
	20	88.1	703	134.0

Au regard de ce tableau, on constate déjà que lorsque la température d'oxydation vaut 350°C, le charbon actif D n'est quasiment pas affecté. En effet, l'élévation de la température d'oxydation de 4 à 20 heures, conduit à une perte de masse négligeable (environ 5%) et la surface spécifique demeure quasi constante, de même que l'acidité de surface. Toutefois, lorsque la température d'oxydation atteint 425°C, l'effet thermique est d'autant plus visible que la durée d'exposition est grande.

A 425°C et pour des durées inférieures à 8 heures, la perte est constante et négligeable, et la surface spécifique augmente légèrement suggérant la formation de nouveaux micropores. De même, l'acidité de surface double par rapport à la valeur initiale (75.7/32.0). Cependant, et après 8 heures d'exposition, la perte de masse devient importante et vaut 63.2% pour atteindre 88.1% après 20 heures. L'acidité quant à elle, continue d'augmenter.

Le but initial étant d'implanter des groupements acides de surface sans altérer la structure et sans perdre en masse. Nous avons donc opté pour une durée de 4 heures puisqu'on sera appelé à travailler à des températures relativement hautes. Ainsi, tous les charbons seront soumis à un flux d'air avec un débit de 20 ml/min dans un four tubulaire programmable, pendant 4 heures, où seule la température d'oxydation est variable. Le choix de la limite de température sera dicté par la perte de masse de chacun des charbons actifs.

B-3. Influence de l'oxydation sur les propriétés des charbons :

B-3-1. Perte de masse :

Le traitement oxydant des charbons conduit à une perte de masse non négligeable, à partir d'une certaine température, comme le montre la figure IV-9.

A première vue, et pour le charbon actif carboné D, 425°C semble être la limite maximum de résistance à la perte de masse. Au-delà de cette température, une réelle combustion a lieu. Cette stabilité est probablement due d'une part, à la faible teneur en oxygène dans ce charbon et d'autre part, à la haute température d'activation à laquelle le charbon D aurait été préparé. Les hypothèses émises sont confortées par le comportement à peu près similaire de celui du charbon actif M, préparé lui-même à 800°C, et dont la limite d'oxydation est nettement supérieure à celle de P et de Z activés à 500 et 600°C respectivement.

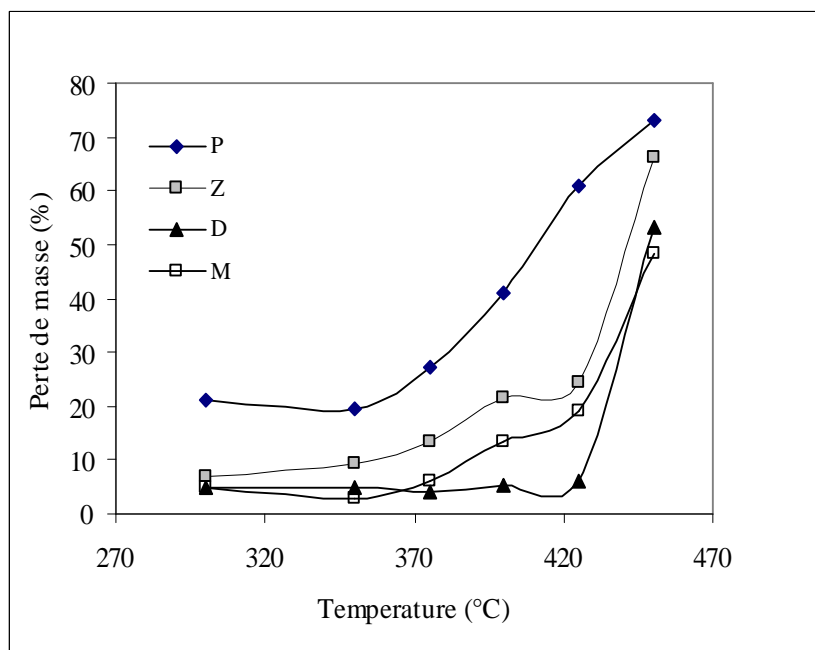


Fig. IV-9. Effet de la température d'oxydation sur la perte de masse des charbons actifs

Pour les charbons à base de noyaux de dattes et en particulier pour Z et P, la perte de masse débute à des températures assez basses voire, 350 et 300°C respectivement.

Si on admet que 20% représente une perte de masse déjà assez importante, alors on pourrait déduire que la limite de température de combustion est d'environ 350°C pour P ; entre 400 et 425°C pour Z et M et entre 430 et 440°C pour le charbon actif D.

Il convient par ailleurs, de noter qu'à des températures d'oxydation assez basses (aux environs de 375°C), la perte de masse (27% pour P ; 9% pour Z ; 5% pour M et 4% pour D), ne pourra pas compromettre l'utilisation de ces matériaux carbonés comme supports catalytiques dans la prochaine étape.

En ce qui concerne l'oxydation à l'acide nitrique, la masse des charbons actifs Z ; M et D est très peu affectée, et la perte n'excède pas les 8%, alors qu'elle est de 31% pour le charbon actif P.

B-3-2. Surface spécifique :

La lenteur du programme micropores sur l'ASAP 2010 de Micromeretics nous a poussé à chercher une autre technique plus rapide et tout aussi fiable. Comme expliqué au § d-2 du chapitre III, les charbons actifs possèdent des constantes de BET grandes (entre 450 et 800) [13, 14] et la mesure de la surface par la méthode du point inique s'avère alors applicable et fiable.

Avant de procéder au traitement oxydant proprement dit, il est intéressant de résumer les valeurs de surfaces spécifiques des charbons de base utilisés. Le tableau IV-10 résume les surfaces calculées par la méthode de BET et de Langmuir (fournies par le rapport du programme micropores de l'ASAP 2010) ainsi que les surfaces spécifiques à un point déterminées par l'appareil TPD-TPR 2900 de Micromeretics.

La différence entre les résultats obtenus par la méthode de BET à un point et celle de BET au travers de l'isotherme complète d'adsorption et de désorption, est dans tous les cas inférieure à 12%. Ceci confirme la validité de la méthode à un point pour l'évaluation de la surface spécifique des charbons. Dans la suite de ce travail, seule cette technique sera adoptée. Les résultats des mesures de surfaces des charbons en fonction des différentes températures de traitements sont présentés au tableau IV-11.

Tableau IV-10. Comparaison des surfaces spécifiques des charbons de base
calculées par différentes méthodes

Charbon actif	A_{sp} (à 1 point) (m ² /g)	A_{sp} (BET) (m ² /g)	A_{sp} (Langmuir) (m ² /g)
P	770	820	912
Z	1162	1322	1352
M	1293	1220	1459
D	990	909	1010

Ce dernier montre une cohérence entre la perte de masse (Fig. IV-9) et la diminution de la surface spécifique.

L'augmentation de la température d'oxydation affecte très peu la surface spécifique des charbons Z et M. Comparée à la perte de masse qui augmente graduellement, la relative stabilité de ces charbons jusqu'à la température de 425°C est probablement attribuée à une combustion contrôlée en surface, sans pour autant modifier la structure des charbons.

Tableau IV-11. Effet de l'oxydation sur la surface spécifique des charbons actifs

Méthode de traitement		A(à 1 point) (m ² /g)			
Temp. d'oxydation (°C)	Agent oxydant	P	Z	M	D
-	-	770	1162	1293	990
300	air	652	1152	1300	967
350	air	654	1156	1251	946
375	air	652	1307	1236	925
400	air	-	1080	1259	938
425	air	-	1010	1093	1082
450	air	-	-	-	1024
-	HNO ₃ 14M	422	1040	1152	890

Quant au charbon P, dès le début de l'oxydation et à basse température, il perd déjà une partie non négligeable de sa surface (plus de 15%). Ceci montre que le début de la combustion partielle, et la réelle oxydation avec modification de la texture ont lieu dès 300°C (perte de masse et de surface).

Le charbon commercial semble perdre peu en masse et surface en raison de sa faible teneur en oxygène. La surface spécifique du charbon D augmente légèrement aux hautes températures d'oxydation. Ceci suggère la création de nouveaux micropores durant l'oxydation sous air. Notre curiosité nous a emmené à vouloir confirmer cette hypothèse, en soumettant les charbons modifiés au départ du support D à l'analyse complète des isothermes d'adsorption. Le tableau IV-12 reporte les surfaces spécifiques mesurées par la méthode à un point et de BET à partir de l'isotherme complète d'adsorption et de désorption, ainsi que les

volumes totaux et microporeux. Entre 400 et 425°C, une augmentation du volume poreux total est observée.

Quant au volume microporeux, initialement de 57% par rapport au volume poreux total, s'élève à 72 puis à 79% quand la température d'oxydation monte à 400 puis à 425°C. Ce rapport diminue de nouveau à 70% par rapport au volume poreux total à 425°C, entraînant une légère diminution de la surface spécifique.

Lorsqu'ils sont oxydés à l'acide nitrique pure, les quatre charbons actifs adoptent un comportement similaire à celui observé lors de l'oxydation à l'air. En effet, le charbon actif P perd environ 45% de sa surface alors que les charbons Z, M et D demeurent plus stables et perdent environ 10% uniquement de leur aires spécifiques.

Tableau IV-12. Effet de la température d'oxydation à l'air sur la surface spécifique et les volumes poreux des charbons actifs.

Température d'oxydation (°C)	A _{sp} (à 1 point) (m ² /g)	A _{sp} (BET) (m ² /g)	V _{μp} (cm ³ /g)	V _{p tot} (cm ³ /g)
-	990	909	0.36	0.63
400	938	1032	0.49	0.68
425	1082	1147	0.54	0.72
450	1024	983	0.49	0.70

B-3-3. Composition de surface :

Les résultats de la composition de surface fournis par la technique d'XPS sont reportés sur le tableau IV-13.

Les charbons actifs Z, M et D ont des comportements similaires vis-à-vis de l'oxydation, contrairement au charbon P. Ce dernier semble plus oxygéné en surface que les autres matériaux carbonés, ce qui est probablement lié à sa méthode de préparation utilisant le H₃PO₄ (voir § 1-1 du chapitre III). Il est cependant utile de noter que la teneur en oxygène augmente avec la température d'oxydation. Elle devient 1.53 ; 2.28 ; 1.69 et 1.87 fois plus

grande que la teneur initiale aux températures d'oxydation limites des charbons P ; Z ; M et D respectivement.

Tableau IV-13. Composition de surface en C et O des différents
Charbons oxydés et non oxydés.

Charbon actif	Temp. d'oxydation (°C)/ Traitement à l'HNO ₃	C (atom%)	O (atom%)	O/C (atom%)
P	-	83.13	13.54	16.29
	300	80.77	31.08	38.47
	350	71.42	25.02	35.03
	375	75.72	20.75	27.40
	P-nitrique	80.23	18.85	23.49
	Z	-	94.09	5.91
300		92.81	6.13	6.60
350		91.10	8.90	9.77
375		88.72	11.28	12.71
400		86.50	13.50	15.61
Z-nitrique		85.66	14.34	16.74
M	-	94.44	5.56	5.9
	300	92.84	7.16	7.7
	350	-	-	-
	375	92.97	7.03	7.6
	400	90.57	9.43	10.4
	M-nitrique	88.78	11.03	12.4
D	-	95.53	4.47	4.67
	300	95.21	4.79	5.03
	350	94.87	5.13	5.41
	375	94.46	5.54	5.86
	400	92.50	7.50	8.11
	425	91.62	8.38	9.15
	D-nitrique	91.57	8.43	9.21

Lorsque l'oxydation se déroule sous air, on constate que le comportement général est identique. Néanmoins, le charbon Z semble être habilité à s'oxygéner le mieux.

Globalement, l'oxydation à l'acide nitrique a le même effet que celui obtenu suite à l'oxydation à l'air, aux températures maximales. On note par ailleurs, que les compositions en

oxygène de surface des charbons Z et M sont 2.42 et 1.98 fois plus élevés que les charbons de base. Ces rapports sont légèrement supérieurs à ceux trouvés avec l'oxydation à l'air à 400°C.

En surface, ces oxygènes ne peuvent que témoigner de la présence des groupements oxygénés tels que les groupements phénoliques, carboxyliques, lactones, qui sont à l'origine même de l'acidité de surface.

B-3-4. Mesure de l'acidité et de la basicité totales :

Le paragraphe précédent a montré que la température d'oxydation améliore la teneur en oxygène de surface. Comme ces atomes ne peuvent se situer que sur des groupements du type OH, COOH, CO, le caractère ne peut être qu'acide. Pour cela, nous avons été amenés à suivre l'acidité (N_A^T) et la basicité (N_B^T) de surface par dosage simplifié de Boehm [15]. Ces grandeurs sont exprimées en milliéquivalents par 100 grammes de charbon actif. Le tableau IV-14 reporte les résultats des titrages pour l'ensemble des charbons modifiés et non modifiés.

Tableau IV-14. Propriétés acido-basiques des charbons actifs oxydés et non oxydés.

Tox (°C)	N_A^T (meq/100g)				N_B^T (meq/100g)			
	P	Z	M	D	P	Z	M	D
-	87.5	34.0	38.5	32.0	4.0	20.8	22.8	18.6
300	111.0	-	-	-	0.0	-	-	-
350	168.9	124.	117.8	42.6	0.0	37.6	21.1	11.1
375	134.1	122.1	121.0	49.7	1.0	29.8	27.4	18.8
400	-	122.0	120.7	62.7	-	26.0	20.1	19.0
425	-	90.5	95.5	75.1	-	32.4	11.3	18.6
450	-	-	-	86.1	-	-	-	5.4
HNO ₃ 14M	Non déterminé	83.05	99.3	52.5	8.5	6.0	11.1	18.7

Il a été montré que le charbon actif P jouit d'une acidité maximale à 350°C (168 meq/100g), les charbons Z et M présentent leur maximum entre 350 et 400°C, alors que l'acidité du charbon D augmente continuellement avec la température jusqu'à 450°C.

Toutefois, l'acidité de D, et même si elle s'élève en continu, elle n'atteint pas celle des charbons à base de noyaux de dattes. Ces derniers semblent être plus habilités à s'acidifier que le charbon commercial, en particulier à des températures modérées. Ainsi, on peut confirmer comme le montre la littérature [16] que le traitement sous air améliore le caractère acide des charbons, exactement comme le fait le traitement à l'acide nitrique [12]. Par ailleurs, on démontre une étroite relation entre l'acidité des charbons actifs et la concentration des atomes d'oxygène à leur surface, comme le met si bien en évidence la figure IV-10. Au regard de celle-ci, on constate que l'augmentation du rapport O/C de surface élève l'acidité de surface N_A^T des charbons. La linéarité de cette relation est bien évidence, en particulier pour les charbons D et P. Quant au charbon Z, il montre qu'à partir de la valeur de O/C égal à 9.77% à la température d'oxydation de 350°C, l'acidité demeure constante (environ 122 meq/100g).

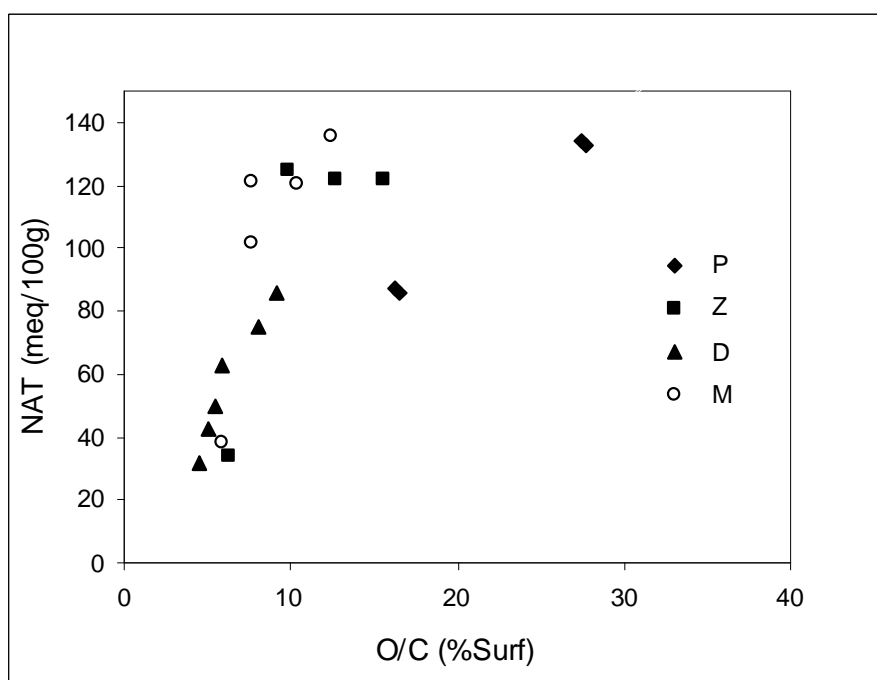


Fig. IV-10. Effet de la composition de surface en oxygène sur l'acidité totale.

En ce qui concerne la propriété basique, le charbon M est le matériau le plus basique. Lorsqu'il est traité à l'acide nitrique, sa basicité diminue d'environ 51%. Le charbon Z semble se comporter de la même manière que le M et sa basicité diminue d'environ 71%.

Cependant, il est à noter que le traitement oxydant à l'air ne change pas la propriété basique. Ceci est probablement dû au fait que l'oxygène (air) ne possède pas un caractère acide (oxydant non acide). La basicité de D est stable jusqu'à 450°C, température à laquelle les groupements basiques sont détruits, et où une importante perte de masse est notée. Curieusement, l'acide nitrique n'affecte aucunement la basicité du charbon commercial D.

Enfin, le charbon P (environ 2.5 fois plus acide que Z, D et M) possède un nombre négligeable de fonctions basiques, probablement neutralisées par l'acide phosphorique au cours de l'activation.

IV-C. CARACTERISATION DES CATALYSEURS :

C-1. Avant propos :

Rappelons que tous les catalyseurs ont été préparés par imprégnation à sec à l'aide d'une solution de H_2PdCl_4 (de volume égal au volume poreux du charbon : 0.5 ml/g) selon le protocole cité au § 4-1 du chapitre III.

Tous les supports carbonés modifiés et non modifiés sont analysés par chimisorption par pulse de CO et les résultats des dispersions métalliques sont résumés sur le tableau IV-15.

On adoptera le symbole 5Pd/C, où C représente le charbon actif P, Z, M ou D, pour désigner le catalyseur 5% de palladium déposé sur le charbon actif C. Le symbole 5Pd/C-air T_i pour désigner le catalyseur 5% de palladium déposé sur charbon oxydé à l'air sous une température T_i ($T_i = 350 ; 375 ; 400 ; 425 ; 450^\circ C$). Tandis que la référence 5Pd/C-nit symbolise le catalyseur 5% de palladium déposé sur le charbon oxydé à l'acide nitrique à reflux pendant une minute.

C-2. Mesure de la dispersion métallique des différents catalyseurs :

Les valeurs des dispersions métalliques mesurées par la technique de la chimisorption par pulse de CO sont présentées au tableau IV-15 suivant :

Tableau IV-15. Dispersion métallique des différents charbons actifs.

Catalyseurs	Dispersion (%)	Catalyseurs	Dispersion (%)
5Pd/P	39.7	5Pd/D	31.1
5Pd/P-air300	34.7	5Pd/D-air350	39.7
5Pd/P-air350	30.4	5Pd/D-air375	42.0
5Pd/P-air375	1.1	5Pd/D-air400	36.7
5Pd/P-nit	29.0	5Pd/D-air425	45.6
		5Pd/D-air450	38.6
		5Pd/D-nit	34.7
5Pd/Z	32.0		
5Pd/Z-air350	45.1	5Pd/M	38.5
5Pd/Z-air375	40.8	5Pd/M-air300	46.5
5Pd/Z-air400	46.2	5Pd/M-air350	41.8
5Pd/Z-air425	40.0	5Pd/M-air375	53.9
5Pd/Z-nit	2.7	5Pd/M-air400	56.6
		5Pd/M-nit	52.7

La dispersion métallique (nombre d'atomes de Pd de surface/nombre total de Pd introduit) des catalyseurs supportés sur les charbons de base Z (5Pd/Z), M (5Pd/M), P (5Pd/P) et D (5Pd/D) est de 31.1 ; 38.5; 32,0 ; et 39.7% respectivement.

Contrairement à nos attentes, et bien que le charbon Z soit le plus microporeux, sa dispersion métallique n'est pas la meilleure. Ce qui montre bien qu'il n'y a pas de corrélation entre la microporosité et la dispersion. Celle-ci s'élève (différence absolue) d'environ 5 à 15% sur les série Z; D et M. Comme les surfaces spécifiques sont peu différentes, la variation de la dispersion ne peut être attribuée qu'à la différence d'acidité des surfaces des supports.

En effet, l'implantation de nouvelles fonctions oxygénées permet de meilleures interactions avec le métal noble et par conséquent, un meilleur ancrage de celui-ci en surface

d'où une meilleure dispersion métallique. Néanmoins, l'exception est signalée pour le charbon actif P sur lequel l'élévation du nombre de fonctions acides n'a quasiment aucun effet sur la dispersion qui n'excède pas les 34.7% quelque soit la température d'oxydation à l'air.

Pour comprendre le phénomène, il s'avère utile de rappeler que le traitement oxydant de P conduit à une diminution de la surface spécifique d'environ 120 m²/g. Vu que cette dispersion reste environ constante, l'effet supposé positif de l'acidité de surface ne pourrait alors que contrebalancer cette perte de surface.

Dans la quasi-totalité des cas, la dispersion métallique demeure supérieure à 30%, à l'exception des catalyseurs 5Pd/P-air375 et 5Pd/Z-nit pour lesquels, elle est plus faible que 3% suggérant la formation de gros agrégats métalliques.

Pour mieux se représenter en terme de taille moyenne de particules, nous avons supposé que l'agrégat du métal noble est de forme cubique, lui-même constitué d'atomes juxtaposés et de formes cubiques aussi. Ainsi, et dans ce cas, si a représente la longueur de l'arête, l'aire de la surface exposée au gaz n'analyse (CO) vaut $5a^2$, alors que le volume vaut a^3 . Il vient que la dispersion (Pd accessible en surface/ Pd total) s'écrit :

$$D = \frac{5a^2}{a^3} \quad \text{d'où} \quad D = \frac{5}{a}$$

On peut alors déterminer l'arête a d'une manière approchée (a est exprimée en nombre d'atomes de palladium). Aussi, et sachant la valeur du rayon du palladium (0.137 nm) [17] il est possible de représenter les arêtes des cristaux de palladium formés en taille métrique.

Le tableau IV- 16 représente alors toute la série de longueur atomique (nombre de Pd constituant l'arête de l'agrégat) et de longueur métrique (nm) associées à un nombre d'atomes de palladium alignés.

Tableau IV-16. Taille métrique des arêtes de cristallites de palladium déposé.

Catalyseur	a (nombre	a (nm)	Catalyseur	a (nombre	a (nm)
------------	-----------	--------	------------	-----------	--------

d'atomes de Pd)			d'atomes de Pd)		
5Pd/P	12.6	3.4	5Pd/D	16.1	4.4
5Pd/P-air300	14.4	3.8	5Pd/D-air350	12.6	3.4
5Pd/P-air350	16.4	4.4	5Pd/D-air375	11.9	3.2
5Pd/P-air375	454.5	124.6	5Pd/D-air400	13.6	3.6
5Pd/P-nit	17.2	4.8	5Pd/D-air425	10.9	3.0
			5Pd/D-air450	12.9	3.6
			5Pd/D-nit	14.4	3.8
5Pd/Z	15.6	4.2			
5Pd/Z-air350	11.1	3.0	5Pd/M	12.9	3.6
5Pd/Z-air375	12.2	3.4	5Pd/M-air300	10.7	3.0
5Pd/Z-air400	10.8	3.0	5Pd/M-air350	11.9	3.2
5Pd/Z-air425	12.5	3.4	5Pd/M-air375	9.3	2.6
5Pd/Z-nit	185.2	50.8	5Pd/M-air400	8.8	2.4
			5Pd/M-nit	9.5	2.6

En général, la taille calculée des particules métalliques n'excède pas 5 nm pour l'ensemble des catalyseurs à deux exceptions près. Les cristallites sont donc de très petites tailles mettant en évidence leur bonne répartition sur le support carboné.

Puisque la relation entre la dispersion et la longueur des arêtes est inversement proportionnelle, les catalyseurs 5Pd/P-air375 et 5Pd/Z-nit de dispersions métalliques trop faibles présentent à leur surface de gros agrégats (arêtes de 124.6 et 50.8 nm respectivement). En terme de volumes, le site métallique des catalyseurs 5Pd/P-air375 et 5Pd/Z-nit est d'environ 17500 et 1180 fois respectivement plus gros que le volume maximum des petites particules.

Ceci peut être expliqué par le fait que, sur ces supports, les atomes de palladium s'entassent les uns sur les autres pour « fuir » un champ électronique qui leur est défavorable.

Il semble qu'il existe des sites préférentiels en surface qui fixent plus que d'autres, les atomes de palladium. Ainsi, l'exception étant notée, ces deux catalyseurs doivent être considérés séparément par rapport à l'ensemble des catalyseurs dans la suite des discussions.

IV-D. CINETIQUE DE REACTION D'HYDROGENATION DU NITROBENZENE :

D-1. Avant propos :

Tout d'abord, afin de démontrer l'intervention du palladium dans l'acte réactionnel, la réaction d'hydrogénation du nitrobenzène a été menée en absence de catalyseur, mais en présence de charbon actif commercial D. Il ne s'est formé aucun produit dans les conditions habituellement employées pour cette réaction. Ceci justifie bien que la réduction se produit par hydrogénation catalytique engageant l'activation d'hydrogène à la surface du métal.

D-2. Etude cinétique de réaction :

D-2-1 Absence de limitations diffusionnelles :

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

L'absence d'influence de la vitesse d'agitation (entre 750 et 1250 tr/min) sur la cinétique de réaction indique que la diffusion extra granulaire n'est pas limitante [14]. De même, sous agitation de 1000 tr/min, le transfert de masse apparaît négligeable. En effet, la vitesse de réaction évolue proportionnellement à la quantité de catalyseur introduit (la masse des catalyseurs supportés varie entre 50 à 150 mg).

L'étude de la taille des particules de catalyseurs n'a pas été réalisée. Il convient cependant de noter, que le palladium a été imprégné sur les charbons préalablement broyés et tamisés. Seule, la fraction inférieure à 100 μm a été retenue. Ainsi, et afin d'exclure le phénomène de diffusion intra granulaire, nous nous sommes appuyés sur les valeurs des énergies d'activation préalablement calculées [14] avec le catalyseur déposé sur le charbon commercial. Le diagramme d'Arrhénius obtenu est une droite parfaite fournissant la valeur de l'énergie d'activation de la transformation. Cette valeur est nettement supérieure à celles admises pour la diffusion montrant ainsi qu'il n'y a pas de limitations diffusionnelles internes.

D-2-2. Réaction standard :

Pour s'assurer de la reproductibilité de la réaction catalytique, plusieurs manipulations ont été réalisées sur le catalyseur de référence 5Pd/D en respectant les mêmes conditions opératoires. On parlera donc de réaction standard. Toutes les modifications apportées volontairement à la réaction (nature du support ; acidité ; concentration du réactif ; ...) seront comparées à cette réaction de référence.

La réaction d'hydrogénation menée dans les conditions de référence (P = 10 bars ; T=60°C ; masse du catalyseur d'environ 100 mg) et en présence de 5Pd/D conduit à l'apparition de l'aniline. Un exemple de chromatogramme est présenté à la figure IV-11. Celui-ci met en évidence les différents constituants du mélange réactionnel à un moment quelconque de la réaction. Sur cette figure, apparaissent donc le solvant (méthanol), le réactif (nitrobenzène), l'étalon interne (1-butanol) et le produit (aniline). Dans nos conditions opératoires, des produits intermédiaires tels que le nitrosobenzène et l'hydroxylamine ne sont pas détectés, et la réaction peut être considérée se faisant en une seule étape. Par ailleurs, en absence de limitations diffusionnelles (ce qui est le cas), cette réaction chimique est considérée comme étant l'étape déterminante.

Les constituants du mélange réactionnel apparaissent à des temps de rétention différents. Ces derniers sont présentés au tableau IV- 17.

Tableau IV-17. Temps de rétention des constituants du mélange réactionnel

Constituant	Temps de rétention (min)
Méthanol (solvant)	2.30
1-Butanol (étalon ou standard interne)	2.75
Nitrobenzène (réactif)	6.99
Aniline (produit)	6.69

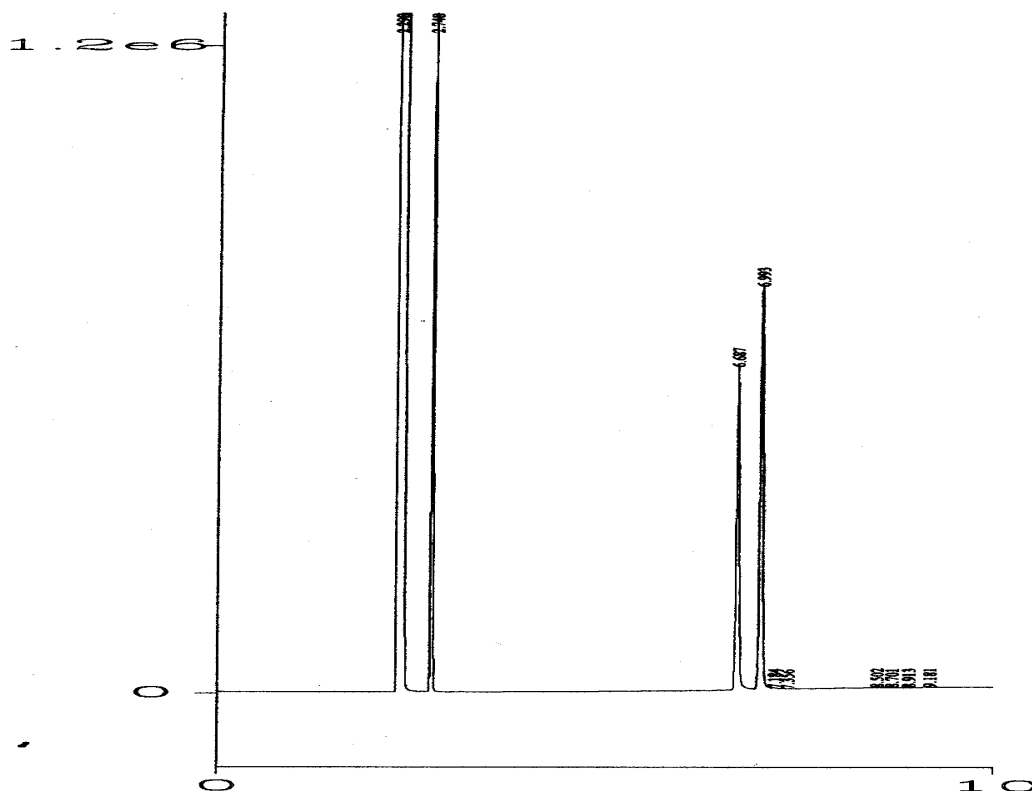


Fig. IV-11. Chromatogramme de la réaction d'hydrogénation du nitrobenzène sur 5Pd/D

Les facteurs de réponse ont été déterminés par des courbes d'étalonnage sur des concentrations allant de 0.005 à 0.25 M. Ce qui correspond bien au domaine de travail envisagé. Ils se calculent selon l'équation :

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

- Où : C_i : concentration du constituant à doser ;
- S_i : surface du pic du constituant à doser ;
- C_{si} : concentration du standard interne ;
- S_{si} : surface du pic du standard interne.

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

La reproductibilité de la cinétique de référence est un paramètre important, surtout si la comparaison à cette référence est le premier moyen de caractériser les effets de toute modification des conditions expérimentales.

On reporte à la figure IV-12 les constantes cinétiques relatives à l'apparition de l'aniline. Ces constantes sont ramenées par gramme de catalyseur sec pour écarter tout effet d'humidité du support carboné. On constate que cette mesure est parfaitement reproductible dès la troisième manipulation, et la constante cinétique utilisée est de 2.26×10^{-2} M/min.g. Ainsi, toutes les comparaisons qui suivront, se feront par rapport à cette réaction démontrée fiable.

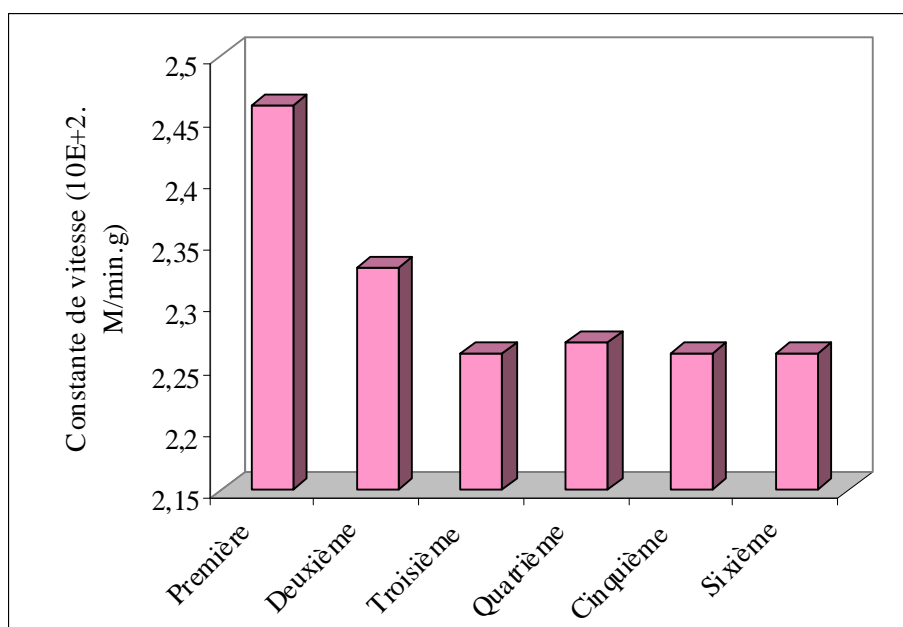


Fig. IV-12. Reproductibilité de la réaction d'hydrogénation du nitrobenzène dur 5Pd/D

En accord avec la littérature, la réduction du nitrobenzène en présence de palladium déposé sur le charbon actif est 100% sélective vis-à-vis de l'aniline, comme le montre la figure IV-13.

La réaction est d'ordre un par rapport à l'hydrogène et d'ordre zéro par rapport au nitrobenzène [18, 19], ce qui conduit à émettre l'expression :

$$-r = K.C_{H_2}$$

où $-r$: vitesse de disparition du nitrobenzène ;
 K : constante cinétique ;
 C_{H_2} : concentration d'hydrogène soluble dans le mélange réactionnel.

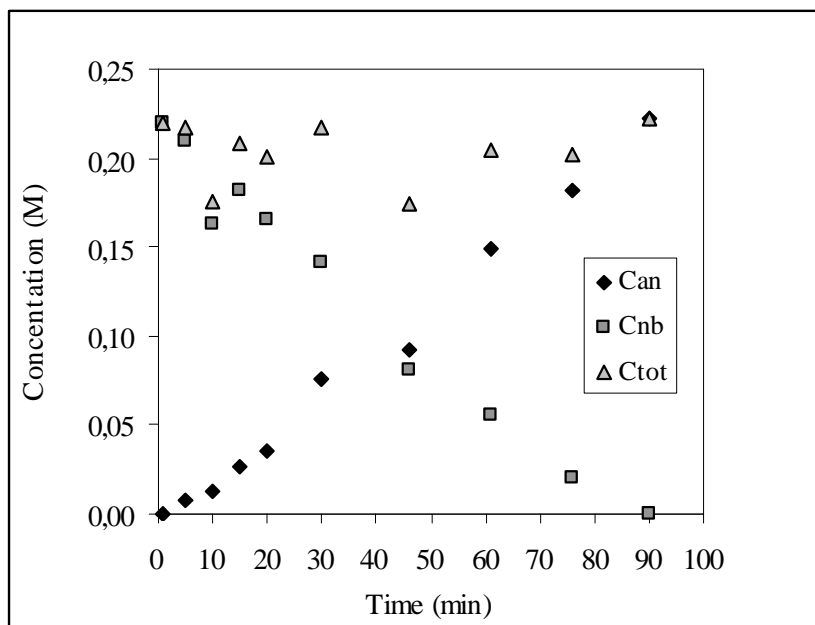


Figure IV-13. Cinétique de réaction d'hydrogénation du nitrobenzène sur 5Pd/D

Comme la pression d'hydrogène est maintenue constante et en excès, la vitesse devient :

$$-r = k.$$

La vitesse de réaction se confond alors avec la constante de vitesse, certifiant que l'ordre par rapport au nitrobenzène est bien zéro.

D-2-3.Effet de la concentration initiale du nitrobenzène :

La réaction a été réalisée avec des concentrations initiales différentes de nitrobenzène appartenant au domaine s'étalant de zéro à 1M. Le catalyseur utilisé est le 5Pd/D. Les constantes cinétiques sont relevées en fonction de la concentration initiale, comme l'indique la figure IV-14.

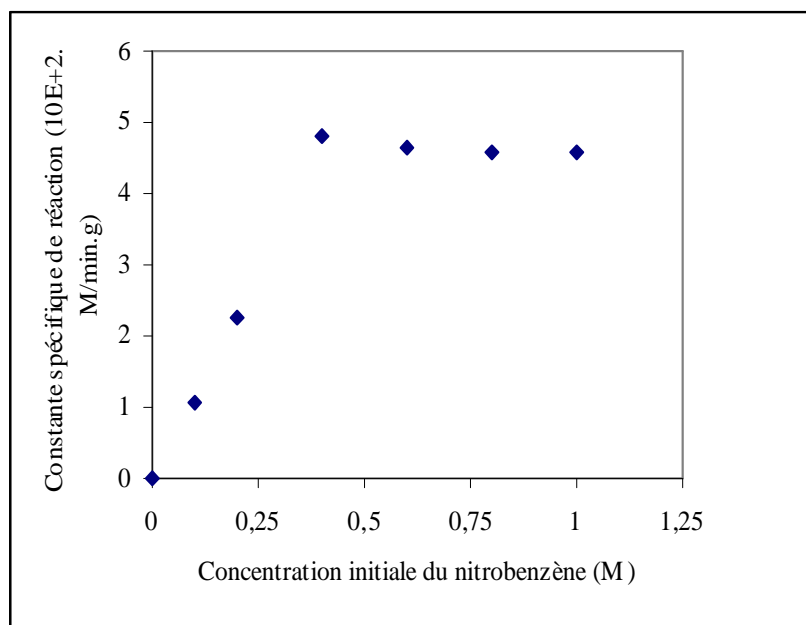


Fig. IV-14. Effet de la concentration du nitrobenzène sur la constante de vitesse.

L'effet de la concentration initiale du nitrobenzène sur la vitesse de réaction apparaît d'un intérêt majeur.

La disparition du nitrobenzène obéit à un ordre zéro apparent dans le domaine de concentration s'étalant de 0 à 0,4 M. Un premier plateau est alors atteint en terme de vitesse de réaction, avant d'observer une légère diminution, puis une stabilisation de la constante cinétique relative à l'apparition de l'aniline (en l'occurrence, la vitesse de réaction).

La vitesse passe tout d'abord par un maximum, ce qui reflète une adsorption compétitive entre l'hydrogène et le nitrobenzène sur les sites actifs. Cependant, à forte concentration en nitrobenzène ($> 0,4$ M), la vitesse ne tend pas vers zéro, comme il est prévu dans le modèle de Langmuir-Hinshelwood, mais vers une valeur asymptotique non nulle indiquant que le nitrobenzène ne peut pas chasser tout l'hydrogène à la surface du catalyseur.

Coq et coll. [20] ont également observé ce type de profil de vitesse lors de l'étude de l'hydrogénation du para chloronitrobenzène sur Pt.

Selon eux, et à fortes concentrations en para chloronitrobenzène, la surface du catalyseur est saturée suite à des répulsions dipôle-dipôle et des encombrements stériques, le chloronitrobenzène adsorbé à plat sur la surface du métal définit 2 zones S et S' comme le montre la figure IV-15 (a, b).

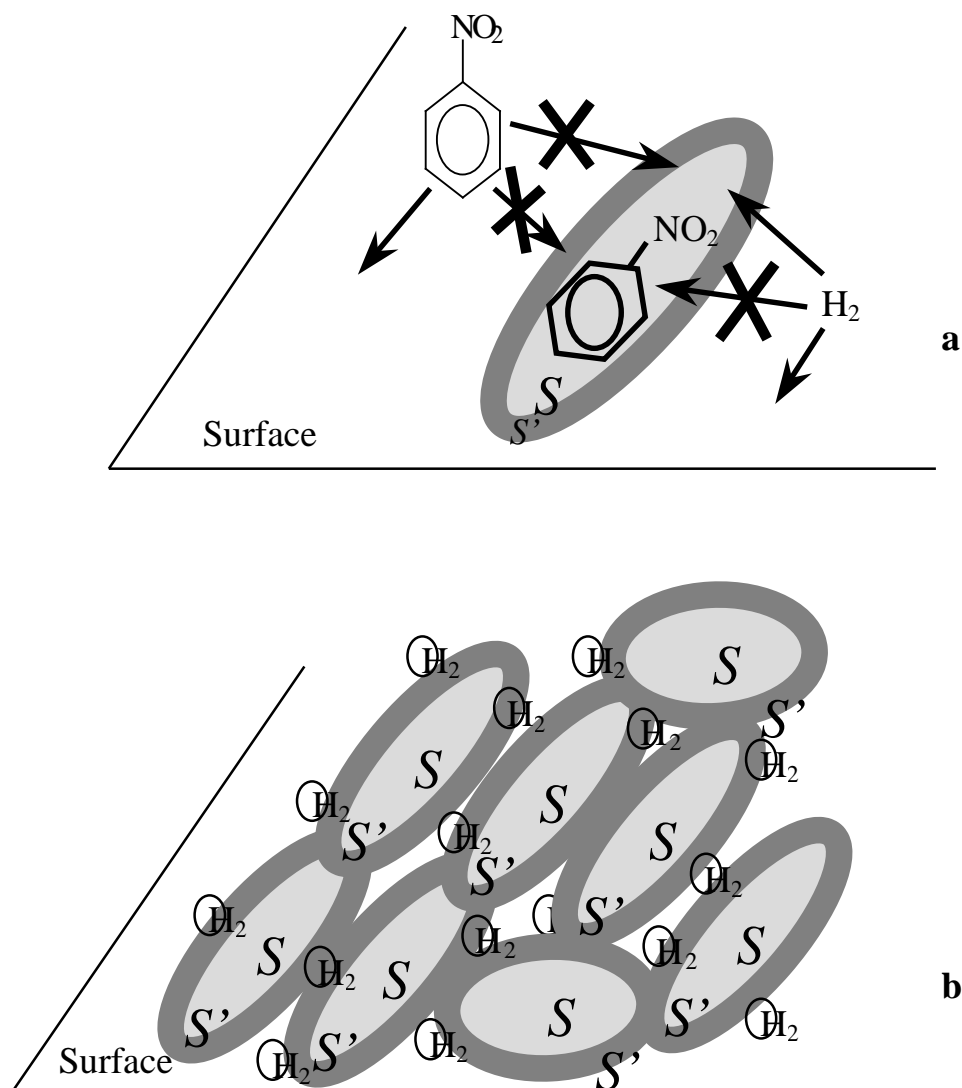


Fig. IV-15 (a, b). Modèle proposé par Coq et coll. [21] pour l'adsorption du nitrobenzène et de l'hydrogène à la surface de platine (S : inaccessible à tout autre molécule ; S' : accessible à l'hydrogène et inaccessible au dérivé aromatique)

La zone S est rendue inaccessible à tout autre molécule, qu'il s'agisse de l'hydrogène ou du composé organique nitré. Par contre, la seconde zone S', située autour de la première, représente une partie de la surface où seul l'hydrogène peut s'adsorber. Cette hypothèse a aussi été proposée par Kut et coll. [21] pour l'hydrogénation du 2,4-Diméthylnitrobenzène sur Pd/C. Ceci explique aisément qu'à concentration élevée en dérivé nitré, les taux de recouvrement en hydrogène et en réactif de départ demeurent inchangés conduisant à une constance au niveau de la vitesse de réaction.

D-3. Effet du support :

La réaction est réalisée sur le palladium déposé sur les 4 supports carbonés dont 3 (Z, P et M) ont été préparés par nos soins. Les constantes et en l'occurrence, les vitesses spécifiques sont présentées à la figure IV-16. Celle-ci montre qu'il y a bien effet du support puisque les vitesses sont différentes et classées comme suit :

$$5\text{Pd/Z} > 5\text{Pd/M} > 5\text{Pd/P} \approx 5\text{Pd/D}$$

Du point de vue de la vitesse de réaction, le catalyseur 5Pd/Z est 1.86 fois plus actif que 5Pd/D. Alors que le catalyseur 5Pd/P semble avoir une activité comparable à la référence. Le catalyseur 5Pd/M conduit quant à lui, à une vitesse intermédiaire entre celle de 5Pd/Z et 5Pd/D.

Avec une charge métallique constante et des dispersions comparables, la variation de l'activité du catalyseur montre bien, que le support carboné ne se limite pas seulement à supporter le métal mais aussi, il contribue à la réaction avec ses caractéristiques propres à savoir, sa fonctionnalité et sa structure. Muroi [22] a relevé une grande variété de l'activité catalytique pour l'hydrogénation du nitrobenzène avec des catalyseurs préparés sur des supports différents. Il a montré que le charbon actif s'impose comme support, tant par sa diversité que par l'activité qu'il semble conférer au Pd qu'il supporte.

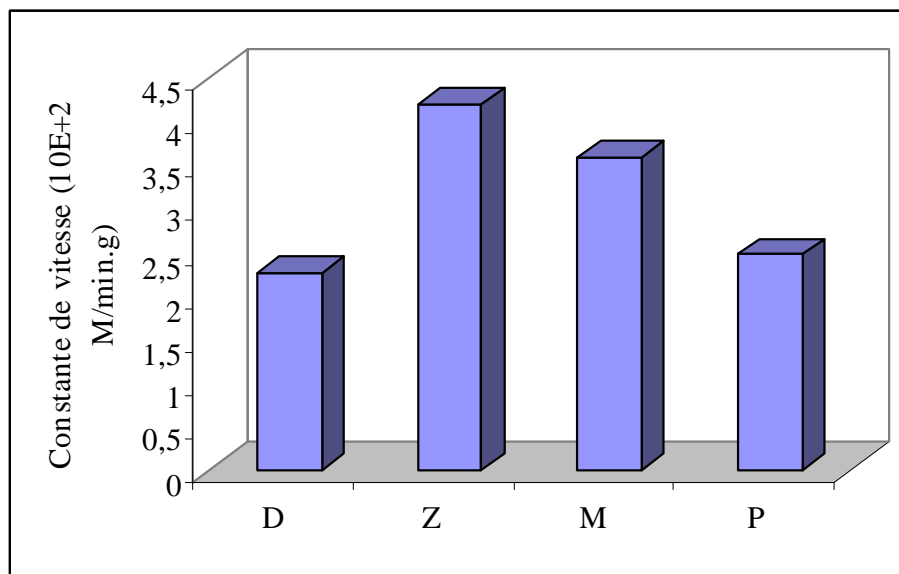


Fig. IV-16. Effet du support des catalyseurs sur la constante de vitesse de réaction.

Pour mieux renforcer ce constat, nous nous sommes proposés d'étudier l'effet de la dispersion métallique sur l'activité du catalyseur.

A la figure IV-17 est portée en graphique, l'évolution de la constante de vitesse d'apparition de l'aniline en fonction de la dispersion métallique des différents catalyseurs au palladium. L'allure générale de ce graphique est totalement aléatoire et ne semble pas obéir à une logique quelconque. Ceci montre que le simple fait que le support carboné change, empêche d'établir une relation cohérente entre la dispersion métallique à la surface des supports et l'activité des catalyseurs. Contrairement à cela, pour une série de charbons de même nature, il peut y avoir une corrélation assez logique entre la dispersion et l'activité comme le montrera le § D-4

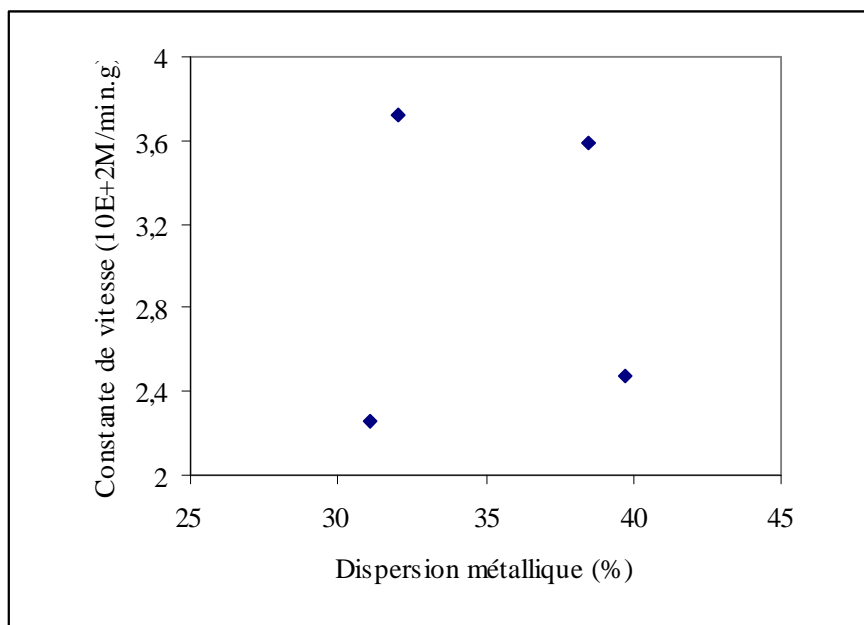


Fig. IV-17. Effet de la dispersion métallique sur la constante de vitesse de réaction.

Au tableau IV-18, sont présentées les valeurs des dispersions métalliques ainsi que le nombre de cycles catalytiques qu'effectue un atome de palladium de surface en activité (TOF : turnover frequency) exprimé en molécules de nitrobenzène hydrogénés par minute et par atome de Pd de surface. Celui-ci est calculé sur la base de la vitesse spécifique, en tenant compte de la dispersion du métal à la surface du charbon. Bien que la plus grande dispersion est attribuée au catalyseur 5Pd/P, le TOF n'est cependant pas nécessairement le meilleur. De plus, et bien que les dispersions de 5Pd/D et 5Pd/Z soient presque identiques, le catalyseur 5Pd/Z semble conduire à la plus grande activité au regard du TOF qu'il développe.

Tableau IV-18. Activité et dispersions des différents catalyseurs.

Catalyseur	Dispersion (%)	TOF (moléc.NB/min.atom.Pd surf)
5Pd/D	31.1	62
5Pd/P	39.7	53
5Pd/Z	32.0	112
5Pd/M	38.5	79

L'acidité des supports étant quasi la même, ce ne peut être que la porosité du charbon actif qui joue un rôle. En effet, il a été montré au tableau IV-2 que le charbon Z est le plus microporeux, et développe la plus grande surface spécifique.

D-4. Effet du traitement oxydant :

L'étude de la cinétique de réaction relative à l'apparition de l'aniline, sur les catalyseurs de la Série D, est présentée à la figure IV-18. Elle sert de référence aux graphes figurants sur la figure IV- 19 (a, b, c).

Tous les graphiques montrent des droites parfaites, confirmant qu'effectivement la réaction est d'ordre zéro. En plus, ils permettent d'accéder aux vitesses spécifiques des réactions. Celles ci s'obtiennent par l'intermédiaire du calcul des pentes de ces droites. Elles permettent ensuite de déterminer l'activité (TOF) des différents catalyseurs.

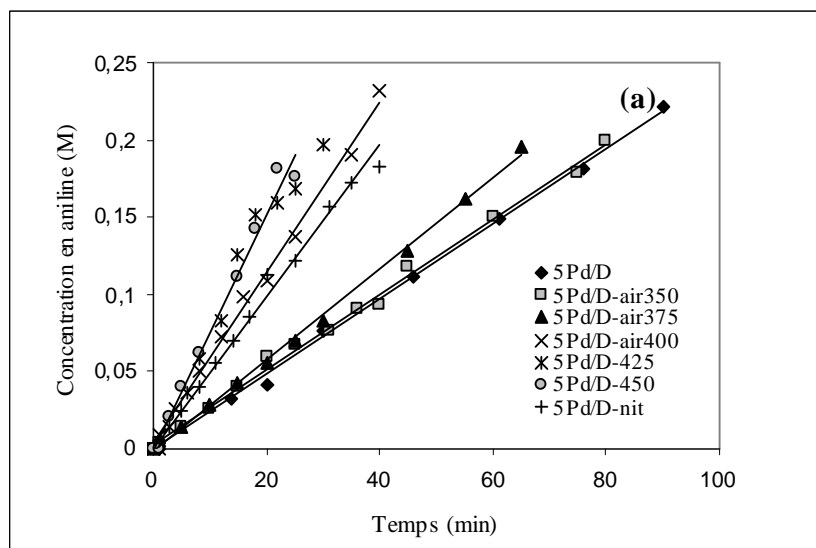


Fig. IV-18. Cinétique d'hydrogénation du nitrobenzène sur la série de catalyseur 5Pd/D.

Les valeurs des constantes cinétiques ainsi que celle de l'activité TOF sont portées au tableau IV-19.

Au regard de ce tableau, on remarque que l'activité (TOF) et la dispersion sont intimement liées. La diminution de la dispersion augmente la valeur de l'activité catalytique. En effet, les TOF sont maximum pour les plus petites dispersions, donc pour les plus gros agrégats de métal, et en l'occurrence pour les catalyseurs 5Pd/P-air375 et 5Pd/Z-nit. Ceci suggère que la réaction d'hydrogénation du nitrobenzène est sensible à la structure métallique.

Un phénomène similaire a été observé avec cette même réaction sur le Pd déposé [23] et avec la réduction du para-chloronitrobenzène sur le Pt déposé [24]. Ces résultats montrent que les sites préférentiels pour l'hydrogénation du nitrobenzène dans le méthanol, se situent essentiellement sur les surfaces planes des catalyseurs et non pas sur les arêtes [25].

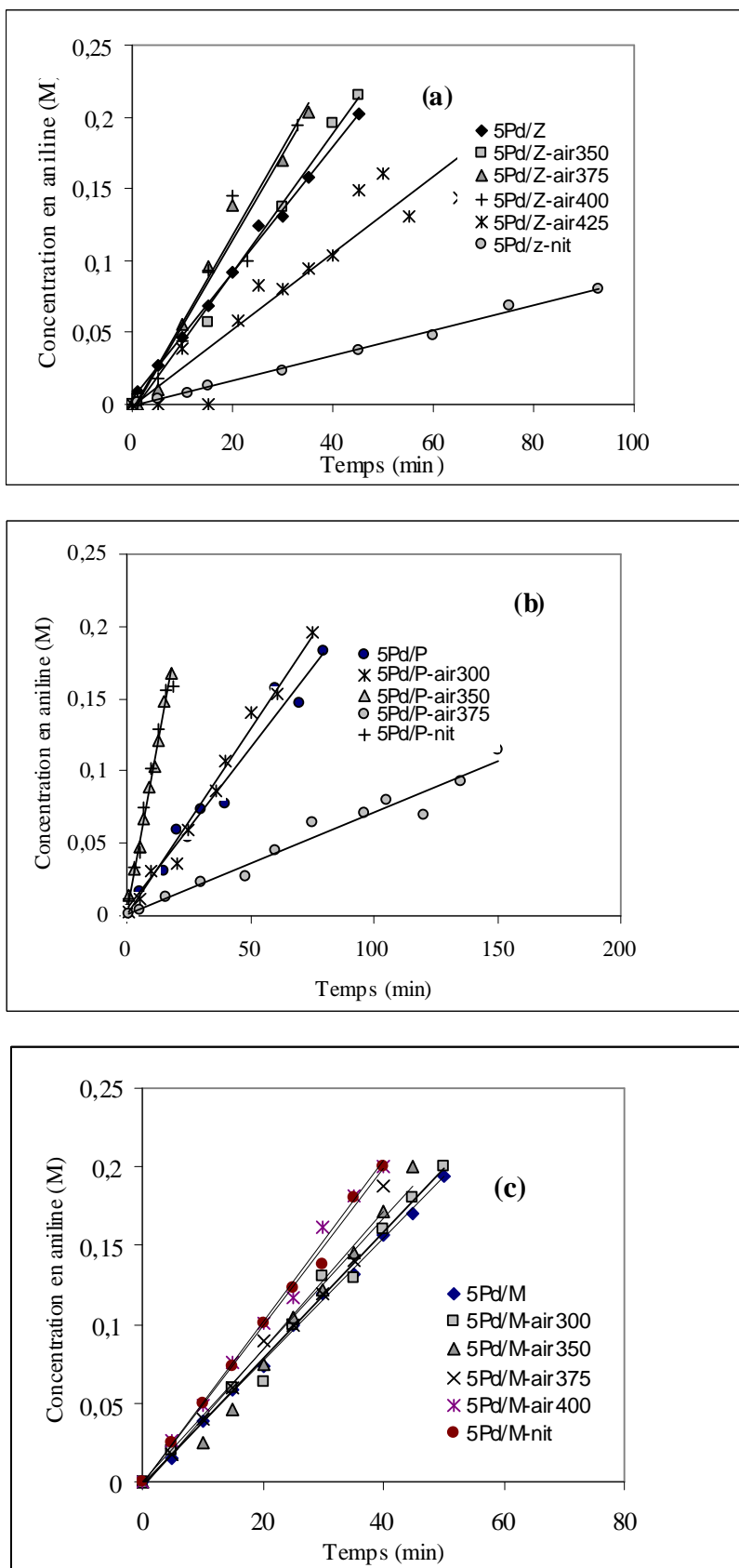


Figure IV-19 (a, b, c) Cinétiques de l'hydrogénation du nitrobenzène sur les séries de catalyseurs (a) : 5Pd/Z ; (b) : 5Pd/P et (c) : 5Pd/M.

Tableau IV-19. Constantes cinétiques et activités catalytiques

Catalyseurs	10^{+2} k (M/min.g _{Pd})	TOF (molec.NB /atom Pd de surface.min)	Catalyseurs	10^{+2} k (M/min.g _{Pd})	TOF (molec.NB/ atom Pd de surface.min)
5Pd/P	2.47	53	5Pd/D	2.26	62
5Pd/P-air300	2.64	65	5Pd/D-air350	2.61	56
5Pd/P-air350	3.61	101	5Pd/D-air375	3.09	63
5Pd/P-air375	0.70	515	5Pd/D-air400	5.45	126
5Pd/P-nit	9.62	236	5Pd/D-air425	7.01	131
			5Pd/D-air450	8.03	178
			5Pd/D-nit	4.97	146
5Pd/Z	3.72	93	5Pd/M	3.88	79
5Pd/Z-air350	4.75	90	5Pd/M-air300	3.96	69
5Pd/Z-air375	5.95	125	5Pd/M-air350	4.17	119
5Pd/Z-air400	5.42	100	5Pd/M-air375	4.82	72.8
5Pd/Z-air425	2.86	61	5Pd/M-air400	5.07	76.2
5Pd/Z-nit	0.86	238	5Pd/M-nit	4.94	81.6

Pour isoler et élucider l'effet de l'oxydation des charbons, on sera appelé à écarter les catalyseurs ayant des sites métalliques volumineux à savoir ; le 5Pd/P-air375 et le 5Pd/Z-nit (dispersion inférieure à 3%) de la discussion qui suivra.

Le premier constat à faire est que la cinétique est fortement affectée par le traitement oxydant des supports carbonés. Il a été bien établi que sur la série du charbon commercial D, la cinétique de réaction est directement corrélée à la température d'oxydation. Comme le montre le tableau IV-19, l'activité spécifique augmente suivant la séquence :
 5Pd/D < 5Pd/D-air350 < 5Pd/D-air375 < 5Pd/D-air400 < 5Pd/D-air425 < 5Pd/D-air450 montrant ainsi que l'oxydation à l'air améliore la dispersion métallique (voir tableau IV-15).

En principe, la diminution de la taille des particules du métal noble n'est pas en faveur d'une bonne activité catalytique. L'effet positif qui, cependant est observé devrait être considéré parallèlement à l'élévation du nombre de sites acides de surface et celle du rapport O/C de surface. Le comportement des catalyseurs déposés sur les charbons oxydés à l'acide nitrique est identique à celui obtenu sur les supports oxydés à l'air. En effet, il a été montré à la figure IV-10 que l'acidité et le rapport O/C augmente continuellement avec l'élévation de la température d'oxydation. S'il y a bien eu une amélioration de l'activité catalytique (même à plus petites dispersions), elle ne peut être liée qu'à cette augmentation du nombre de sites acides de surface lui-même attribué à l'élévation du rapport O/C de surface.

L'oxydation du charbon à l'acide nitrique améliore également le TOF (146 unité) par rapport à celui du catalyseur déposé sur le support non oxydé (62 unité) au même titre que l'oxydation à l'air comme l'indique le classement suivant :

$$\text{TOF (5Pd/D-air425)} < \text{TOF (5Pd/D-nit)} < \text{TOF (5Pd/D-air450)}$$

La série des catalyseurs déposés sur le charbon P modifié développe le même comportement que celui déposé sur la série D. Par contre, une légère diminution de la dispersion est notée lorsque les supports sont oxydés. La variation de la taille des particules n'étant pas assez suffisantes, on ne peut donc pas s'appuyer sur cette variation pour expliquer le fait que l'activité de 5Pd/P-air350 double par rapport au catalyseur 5Pd/P. Par contre, si on consulte le tableau IV.14, on remarque que l'acidité du support P-air350 (168.9 meq/100g) double par rapport à celle de P (87.5 meq/100g), ce qui confirme une fois de plus, l'effet de synergie entre l'activité catalytique et l'acidité du support carboné acquise au cours de l'oxydation. De plus, il semble que l'oxydation à l'acide nitrique conduit à une activité maximale sur la série de P étudiée (236 unité de TOF). Ce qui porte à croire que l'acidité du catalyseur correspondant est la plus élevée et en l'occurrence le rapport O/C.

Contrairement à nos attentes, la valeur de ce rapport n'est pas spécialement grande. Le dosage de Boehm aurait pu trancher en faveur de notre raisonnement, mais n'a pu être réalisé à cause de la difficulté de séparer le charbon actif P-nit de la solution de NaOH. Ce phénomène étant curieux, on n'est pas arrivé à l'expliquer.

Les catalyseurs déposés sur les séries Z et M semblent avoir un comportement analogue aux catalyseurs sur la série D. L'élévation de la température d'oxydation à l'air a un effet favorable sur l'activité catalytique. Elle atteint 125 et 119 unité de TOF respectivement à 375°C pour Z et 350°C pour M. Au-delà de ces températures d'oxydation, l'activité diminue légèrement.

Enfin, l'étude de la cinétique s'est terminée par l'exploitation de la relation entre l'activité catalytique et l'acidité de surfaces des supports carbonés. Elle est résumée sur la figure IV-20 et met en évidence une étroite corrélation, en particulier, sur les séries de catalyseurs de D, P et M. En effet, et si on ne considère pas les catalyseurs ayant de mauvaises dispersions, on remarque que l'oxydation des supports améliore sensiblement l'activité catalytique. De plus le graphe montre que sur la série du charbon Z, l'activité catalytique ne semble pas suivre l'acidité.

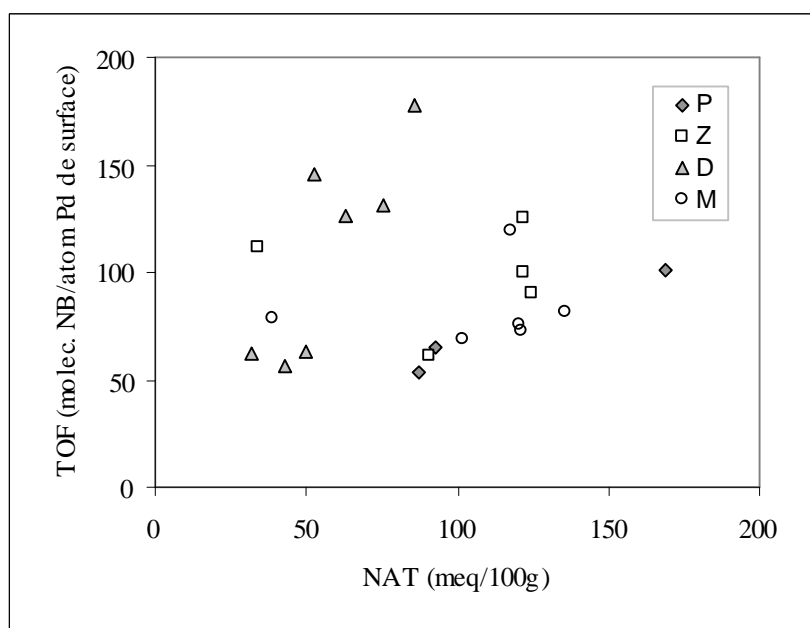


Fig. IV-20 Evolution de l'activité catalytique en fonction de l'acidité de surface des charbons P ; Z ; M et D.

Le traitement oxydant à l'air permet d'augmenter la dispersion d'une manière appréciable (elle passe de 32% sur 5Pd/Z à 46.2% sur 5Pd/Z-air400), ce qui devrait être défavorable à l'activité catalytique en terme de TOF. Or, celle-ci est considérable ce qui nous amène à considérer un autre paramètre comme l'acidité (qui, en réalité, augmente). L'acidité globale des catalyseurs déposés sur la série de Z augmente plus rapidement comparé à la série D. Seulement, les différents types d'acidité n'étant pas identifiés séparément, il semblerait possible que, le type d'acidité ayant l'effet le plus positif sur l'activité du catalyseur déposé sur D soit différent que celui de P, Z et M.

Tous ces comportements montrent la complexité du système où les tailles des particules de métal noble, la microporosité et l'acidité jouent un rôle prépondérant sur l'activité des catalyseurs élaborés, dans l'hydrogénation du nitrobenzène.

Références bibliographiques

- [1] : F. Rodriguez-Reinoso and M. Molina-Sabio, Carbon 30 (7) (1992) 1111
- [2] : U. K. Patent 27834 (1934)
- [3] : L-Y Hsu and H. Teng, Fuel Proc ; technol. 64 (2000)
- [4] : J. Guo and A. Lua, Mat. Chem. And Phys. 80 (1) (2003) 114
- [5] : M.C. Mittelmeijer-Hazeleger and J.N. Marin-Martinez, Carbon 30 (1992) 695
- [6] : M. Kawahata and P.L. Walker Jr, Proc. of the 5th Carbon conf. vol. 2, Pergamon (Eds), New York (1963) 251
- [7] : Z. Hu and E.F. Vansant, J. Colloid. Interface Sci. 176 (1995) 422
- [8] : Z. Hu and M.P. Srinivasan in: 5th International Activated Carbon Conference, The Pittsburgh Plaza, Pittsburgh, USA (1997)
- [9] : M. Jagtoyen; M. Thwaites ; J. Stencel ; B. Mc Ananey and F. Derbyshire, Carbon 30 (1992) 1089
- [10] : J. Laine and S. Yunes, Carbon 30 (1992) 601
- [11] : M. Molina ; F. Rodriguez-Reinoso, Colloïds and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects 241 (2004) 15
- [12] : V. Dubois; Y. Dal; G. Jannes, Studies in surf. and Sci. and Catal. 143, E. Gaigneaux and al. editors, Elsevier (2000)
- [13] : A. Lecroux, J.P. Pirard, J. Colloid Interface Sci. 70 (1979) 265
- [14] : V. Dubois, Thèse de Doctorat, Université Catholique de Louvain, Belgique (2000)
- [15] : H.B. Boehm, Carbon 32 (1994) 759
- [16] : R. Torregrosa-Macia; J.M. Martin-Martinez, Carbon 35 (1997) 447
- [17] :M. Van Meerssche anf J. Feneau-Dupond, "Introduction à la cristallographie et à la chimie structurale, 3^{ième} Eds, Peeters, Leuven (1984), ISBN 90-6831-006-2
- [18] : H.C. Yao; P.H. Emmett, J. Am. Chem. Soc., 81 (1959) 4125
- [19] : H. Marsh; D.S. Yan; T.M. O'Grady and A. Wennerberg, Carbon 22 (1984) 603
- [20] : B. Coq, A. Tijani anf F. Figueras, J. Mol. Catal. 68 (1991) 331
- [21] : O.M. Gut, I and E C Process. Des. Dev., 23 (1984) 335
- [22]: T. Muroi, Chemical Catalyst News, Engelhard, March 1991
- [23]: G. Carturan ; G. Facchin ; G. Cocco ; G. Navazio ; G. Gubitosa, J. Catal. 82 (1983) 56
- [24]: B. Coq ; A. Tidjani ; F. Figueras, J. Mol. Catal. 68 (1991) 331
- [25]: E.A. Gelder ; S.D. Jackson, C.M. LOK, Catal. Lett. 84 (3-4) (2002) 205

CONCLUSION

Au terme de ce travail, il a été montré que les noyaux de dattes ont un excellent potentiel comme matériaux de base, pour la préparation de charbons actifs. Ces derniers ont aussi prouvé leur performance lorsqu'ils sont utilisés comme supports catalytiques.

L'étude systématique des paramètres d'activation (température d'activation et taux d'imprégnation) par voie chimique, en présence d'acide phosphorique et de chlorure de zinc, a été entreprise.

L'augmentation de la température d'activation abaisse le rendement en charbons actifs et augmente légèrement la densité réelle, traduisant le développement de la porosité des matériaux obtenus. L'activation au ZnCl_2 à différentes températures, conduit à des charbons très microporeux et le rapport $V_{\mu\text{p}}/V_{\text{tot}}$ atteint 81.4%, lorsque la température d'activation vaut 600°C . Toutefois, l'activation à H_3PO_4 conduit plutôt à un réseau mésoporeux. L'effet de cet acide est d'autant plus important que la température est élevée.

L'analyse XPS a montré que les charbons obtenus par activation au chlorure de zinc, sous flux d'azote, présentent à leur surfaces uniquement de l'oxygène et du carbone. La présence de phosphore a été détectée sur les charbons préparés par activation à l'acide phosphorique. Ceci témoigne de la formation d'espèces polyphosphates sous l'effet de la température au cours de l'activation. Ces espèces étant oxygénées, elles confortent le fait que le taux d'oxygène est plus important sur de tels charbons. Ce dernier demeure non négligeable, même à de hautes températures d'activation, traduisant la stabilité de ces espèces.

L'étude de l'effet du rapport d'imprégnation à 500 , 600 et 800°C avec les agents H_3PO_4 , ZnCl_2 et le $\text{ZnCl}_2/\text{CO}_2$ respectivement, a aussi montré que l'élévation de ce rapport abaisse le rendement en charbon actif, et en particulier lorsque l'acide phosphorique est utilisé comme agent activant (abaissement d'environ 46.74%). D'une manière générale, un taux d'imprégnation élevé conduit dans tous les cas, à une ouverture plus marquée de la porosité, et en particulier en présence de H_3PO_4 . Ceci se traduit par le développement d'une surface spécifique moindre, comparée aux charbons préparés par ZnCl_2 et $\text{ZnCl}_2/\text{CO}_2$.

Dans le domaine de X_{ZnCl_2} variant de 0.25 à 0.5, les charbons préparés sous flux de gaz inerte, sont de nature microporeuse. Au-delà de ce rapport, un effet de compétition s'installe entre les différentes porosités, en faveur de la mésoporosité lorsque X_{ZnCl_2} est supérieur ou égal à 1 g/g. Le comportement des charbons obtenus par la méthode combinée semble le même que pour la méthode classique. La surface spécifique des charbons augmente avec le taux d'imprégnation. Elle atteint 820 ; 1322 et 1752 m²/g pour 2.91; 1 et 2 g/g avec les agents H₃PO₄ ; ZnCl₂ et ZnCl₂/CO₂ respectivement.

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

La modification par oxydation est entreprise particulièrement, sur les charbons préparés dans des conditions optimales pendant 1 heure, à savoir ; $X_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 2.91$ g/g (500°C) (charbon P); $X_{\text{ZnCl}_2} = 1$ g/g (600°C) (charbon Z) et $X_{\text{ZnCl}_2/\text{CO}_2} = 1$ g/g (800°C) (charbon M). Cette étude a été complétée par la comparaison avec la modification du charbon commercial Darco G60 de Fluka (D).

L'oxydation à l'air provoque une perte de masse non négligeable à des températures relativement basses, en particulier pour le charbon activé par l'acide phosphorique. La limite de température de combustion est d'environ 350°C pour P, entre 400 et 425°C pour Z et M, et entre 430 et 440°C pour le charbon commercial D. Chaque support possède sa propre température optimale d'oxydation et correspond à 20% de perte de masse. Pour les températures proches de 375°C, la perte de masse (27% pour P, 9% pour Z, 5% pour M et 4% pour D) ne compromet pas l'utilisation de ces charbons en catalyse.

Durant le processus d'oxydation à l'air, la surface spécifique est très peu affectée. Cependant le rapport O/C de surface augmente avec la température d'oxydation, en particulier sur Z, M et D, en accentuant par ailleurs l'acidité totale de surface. L'expérience a montré que le charbon P jouit d'une acidité maximale à 350°C (168 meq/100g). Les charbons Z et M présentent leur maximum entre 350 et 400°C (124 et 121 meq/100g respectivement), alors que l'acidité de D augmente continuellement jusqu'à 450°C. Contrairement à l'air, l'acide nitrique (utilisé comme agent oxydant à reflux pendant 1 minute), diminue la surface spécifique d'environ 10 % pour les charbons Z, M et D et de 45% pour le charbon P. Un tel traitement améliore l'acidité, et abaisse la basicité des charbons, du fait que c'est un oxydant acide. L'abaissement de la basicité atteint 71% sur le charbon Z.

Des catalyseurs à base de palladium ont été préparés par imprégnation à sec, à l'aide d'un volume adéquat d'une solution de H_2PdCl_4 de manière à déposer 5% de métal noble sur les supports carbonés.

La chimisorption par pulse de CO a permis de déterminer la dispersion métallique. Sur les charbons de base Z (5Pd/Z), M (5Pd/M), P (5Pd/P) et D (5Pd/D), les dispersions sont estimées à 31.1; 38.5; 32 et 39.7% respectivement.

L'oxydation des charbons Z, M et D améliore la dispersion métallique d'environ 5 à 15% montrant l'existence de meilleures interactions entre le métal et le support carboné. Ces interactions sont d'autant plus importantes que le support est acide. L'exception est notée pour le catalyseur déposé sur P dont la dispersion n'a pas été améliorée, malgré sa forte acidité.

Sur la majorité des catalyseurs dont les supports ont été oxydés, la dispersion métallique demeure supérieure à 30%, suggérant la formation de fines particules métalliques.

La cinétique de la réaction d'hydrogénation du nitrobenzène a été étudiée en présence de 5%Pd supporté sur les charbons oxydés et non oxydés. Cette réaction est 100% sélective vis à vis de l'aniline, et obéit à un ordre zéro par rapport au nitrobenzène, dans le domaine de concentration compris entre 0 et 0.4 M. Il a été montré que la nature du support influence la vitesse de réaction qui peut être classée comme suit :

$$5\text{Pd}/\text{Z} > 5\text{Pd}/\text{M} > 5\text{Pd}/\text{P} \approx 5\text{Pd}/\text{D}$$

La charge métallique étant constante, et les dispersions comparables, ce résultat met en évidence l'influence du support carboné. Celui-ci ne se résume pas à supporter le métal, mais aussi, contribue à la réaction avec sa fonctionnalité et sa structure propres.

Les catalyseurs déposés sur les supports oxydés ont été testés afin d'élucider l'effet de la modification sur l'activité catalytique. L'élévation de la température d'oxydation des supports carbonés accentue d'une part l'acidité de surface, et d'autre part, affecte fortement la vitesse de réaction sur les catalyseurs correspondants.

D'une manière générale, le comportement des catalyseurs déposés sur les charbons oxydés à l'acide nitrique vis-à-vis de la cinétique, est identique à celui obtenu sur les supports oxydés à l'air, sauf pour le catalyseur 5Pd/Z-nit qui présente à sa surface de gros sites métalliques.

L'activité catalytique en terme de TOF, est maximale pour les faibles dispersions, démontrant que l'hydrogénation du nitrobenzène est sensible à la structure métallique. Il a aussi été établi que l'activité catalytique est favorablement liée à l'acidité du support, en particulier sur la série de catalyseurs D ayant pourtant des dispersions élevées.

Tous les comportements, cités ci-dessus, ont pu mettre en évidence, la complexité du système et définir les conditions opératoires d'activation, ainsi que la méthode de traitement appropriée à un type précis de charbon actif. Tout ceci avait pour but d'améliorer l'activité d'un tel charbon, lorsqu'il est utilisé comme support du palladium dans la réaction d'hydrogénation du nitrobenzène.

Un travail entamé n'est jamais tout à fait achevé, il semblerait intéressant de se pencher davantage, sur la caractérisation des charbons modifiés. La thermodésorption de CO et CO₂ par exemple, pourrait indiquer le type exacte d'acidité engagé dans la réaction d'hydrogénation du nitrobenzène. Il serait aussi, enrichissant de poursuivre ce présent travail, par une étude comparative de l'activité catalytique, sur d'autres métaux nobles déposés sur les mêmes charbons actifs.

Symboles et notations

η : rendement en charbon actif (masse de charbon actif lavé et séché / masse du précurseur sec avant activation x 100%)

Z : charbon actif obtenu par activation chimique au ZnCl_2 avec un rapport de 1g/g à 600°C pendant 1h.

P : charbon actif obtenu par activation chimique à l' H_3PO_4 avec un rapport de 2.91g/g à 500°C pendant 1h.

M : charbon actif obtenu par activation combinée au $\text{ZnCl}_2/\text{CO}_2$ avec un rapport de 1g/g à 800°C pendant 1h.

D : charbon actif commercial Darco G60 de Fluka

k : constante cinétique spécifique de réaction d'hydrogénation du nitrobenzène (M/min.g)

TOF : Turnover frequency (molécules de nitrobenzène converties / atome de Pd de surface. min).